

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Cristina de Freitas Bueno

**Avaliação de propriedades ópticas e eletrônicas da
heteroestrutura GaAs/SnO₂:Eu na forma de filmes finos**

Bauru-SP

2019

Cristina de Freitas Bueno

**Avaliação de propriedades ópticas e eletrônicas da
heteroestrutura GaAs/SnO₂:Eu na forma de filmes finos**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de
Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do
Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi.

Bauru-SP

2019

Bueno, Cristina de Freitas.

Avaliação de propriedades ópticas e eletrônicas da heteroestrutura GaAs/SnO₂:Eu na forma de filmes finos / Cristina de Freitas

Bueno, 2019

138 f. : il.

Orientador: Luis Vicente de Andrade Scalvi

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2019

1. Arseneto de gálio. 2. Dióxido de estanho. 3. Heteroestrutura. 4. Európio. 5. Radiação Síncrotron. 6. XANES. 7. EXAFS. 8. Decaimento de condutividade fotoinduzida. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru



ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE CRISTINA DE FREITAS BUENO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 12 dias do mês de abril do ano de 2019, às 09:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-Graduação - FC/Bauru, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI - Orientador(a) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, Prof. Dr. TOMAZ CATUNDA do(a) Instituto de Física de São Carlos / UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, Prof^a. Dr^a. SANDRA HELENA PULCINELLI do(a) Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara, Prof. Dr. NERI ALVES do(a) FCT / UNESP/ Câmpus de Presidente Prudente, Prof. Dr. ALEXYS BRUNO ALFONSO do(a) Departamento de Matemática / Faculdade de Ciências de Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de CRISTINA DE FREITAS BUENO, intitulada **Combinação de semicondutores óxidos e GaAs, na forma de filmes finos, para confecção de dispositivos optoeletrônicos.** Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI

Prof. Dr. TOMAZ CATUNDA

Prof^a. Dr^a. SANDRA HELENA PULCINELLI

Prof. Dr. NERI ALVES

Prof. Dr. ALEXYS BRUNO ALFONSO

Alteração de título:

"Avaliação de propriedades ópticas e eletrônicas da heteroestrutura GaAs/SnO₂:Eu na forma de filmes finos."

Aos meus pais, Maria e Mario.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer às pessoas que de alguma forma contribuíram para que meu trabalho fosse realizado.

Agradeço primeiramente aos meus pais, Maria e Mario, por toda a dedicação deles, partilhando de todas as dificuldades e vitórias em todas as etapas da minha vida, sempre oferecendo apoio, confiança e amor.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi, pela orientação neste trabalho, por compartilhar seu conhecimento, orientando o meu caminho e me preparando profissionalmente.

À Dr.^a Aline Ramos por me receber no Institut Néel – Grenoble, França, pela supervisão e compartilhamento do conhecimento sobre XAFS.

À Prof.^a Dr.^a Margarida Juri Saeki pela realização de algumas medidas de MEV e EDX.

Ao Prof. Dr. Máximo Siu Li pela realização das medidas de fotoluminescência e por me receber em São Carlos.

Aos colegas do Laboratório de Experimentos Eletro-Ópticos em Materiais.

À CAPES que me concedeu a bolsa de Doutorado, como também a oportunidade de participar do Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior – PDSE (Processo: 88881.131882/2016-01) no Institut Néel – França, e CNPq pelo auxílio financeiro, possibilitando a realização deste trabalho.

A todos que de alguma forma me ajudaram em minha jornada ao longo do caminho.

BUENO, C. F. **Avaliação de propriedades ópticas e eletrônicas da heteroestrutura GaAs/SnO₂:Eu na forma de filmes finos**. 2019. 138 f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2019.

RESUMO

A proposta deste trabalho é a investigação e compreensão de propriedades ópticas e eletrônicas da heteroestrutura formada pelo semicondutor III-V GaAs e o semicondutor óxido SnO₂. A deposição de filmes finos de GaAs é feita por evaporação resistiva, e a de filmes finos de SnO₂ dopados com o íon terra-rara Eu³⁺ pelo processo sol-gel-*dip-coating*, combinando um material semicondutor com alta mobilidade eletrônica e transição direta (GaAs), com semicondutor de *bandgap* largo (SnO₂) e condutividade naturalmente do tipo-n, onde a emissão de Eu³⁺ é bastante eficiente. Amostras desses dois materiais foram investigadas preliminarmente de forma separada, como filmes finos, ou pós de SnO₂:Eu prensados na forma de pastilhas. Fotoluminescência foi medida em heteroestruturas GaAs/SnO₂:2%Eu com tratamentos térmicos em baixa temperatura (200 e 400°C), enquanto filmes de SnO₂:2%Eu isolados apenas apresentaram picos de emissão do Eu³⁺ quando tratados com temperatura elevada (1000°C), porém com baixa intensidade. A hipótese para esse fenômeno foi associada com aglomerados de Eu³⁺ na superfície das amostras. Medidas de XAFS têm possibilitado o estudo da incorporação do dopante Eu na matriz SnO₂, e na compreensão do mecanismo da luminescência encontrada. Análises de XANES mostraram que o átomo de európio permanece no estado de oxidação trivalente após a síntese da solução e tratamentos térmicos feitos, e que a heteroestrutura apresenta menos distorção na rede e estrutura mais ordenada quando comparada com filmes de SnO₂:2%Eu depositados diretamente sobre vidro. Medidas de decaimento de condutividade fotoexcitada são fundamentais na compreensão do transporte elétrico da heteroestrutura, gerando parâmetros tais como a captura por defeitos, e apontam para a possibilidade de aprisionamento de portadores na barreira de potencial interfacial. Esse tipo de medida realizada com irradiação de diferentes fontes monocromáticas e em diferentes temperaturas (50-200 K) em GaAs/SnO₂:2%Eu (200°C/1 h), mostrou-se mais lento principalmente abaixo de 100 K, devido à captura de elétrons na interface entre os filmes, sendo também influenciado pela existência de aglomerados de Eu³⁺ na superfície de SnO₂. Assim, a combinação da fotoluminescência existente na heteroestrutura com as propriedades elétricas, dadas pelos resultados de decaimento da condutividade, mostra a potencialidade desta heteroestrutura para a criação de dispositivos optoeletrônicos.

Palavras-chave: Arseneto de gálio, dióxido de estanho, heteroestrutura, európio, radiação Síncrotron, XANES, EXAFS, decaimento de condutividade fotoinduzida.

BUENO, C. F. **Avaliação de propriedades ópticas e eletrônicas da heteroestrutura GaAs/SnO₂:Eu na forma de filmes finos**. 2019. 138 f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2019.

ABSTRACT

The purpose of this work is the investigation and comprehension of optical and electronic properties of the heterostructure, formed by the III-V semiconductor GaAs and the oxide semiconductor SnO₂. The deposition of GaAs thin films is accomplished by the resistive evaporation technique, and thin films of SnO₂, doped with the rare earth ion Eu³⁺, by the sol-gel-dip-coating process, combining a semiconductor material with high electronic mobility (GaAs), with a wide bandgap semiconductor (SnO₂) which is naturally n-type, where Eu³⁺ emission is quite efficient. Samples of these two materials were initially investigated separately, as thin films, or SnO₂:Eu powders pressed into pellets. Photoluminescence was measured in GaAs/SnO₂:2%Eu heterostructures with thermal annealing at low temperature (200 and 400°C), while SnO₂:2%Eu films showed Eu³⁺ emission peaks only when treated with higher temperature (1000°C), but with low intensity. The hypothesis for this phenomenon was associated with Eu³⁺ agglomerates on the sample surfaces. XAFS measurements have allowed the study of the incorporation of the Eu doping in the SnO₂ matrix, and in the understanding of the mechanism of luminescence found. Analysis of XANES showed that the europium atom remains in the trivalent oxidation state after the synthesis of the solution and thermal annealing done, and that the GaAs/SnO₂:2%Eu heterostructure presents less distortion in the lattice and more ordered structure when compared to films of SnO₂:2%Eu deposited directly on glass. Photoinduced conductivity decay measurements have helped to understand the electrical transport in the heterostructure, generating parameters such as capture by defects, and leads to the possibility of capturing carriers at the interfacial potential barrier. This type of measurement performed with irradiation of different monochromatic light sources and at different temperatures (50-200 K) in GaAs/SnO₂:2%Eu (200°C/1 h), was shown to be slower, mainly below 100 K, due to the electron capture at the interface between the films, being also influenced by the existence of agglomerates of Eu³⁺ on the SnO₂ surface. Thus, the combination of the photoluminescence existing in the heterostructure with the electrical properties, given by the results of the photoinduced conductivity decay, shows the potentiality of this heterostructure for the creation of optoelectronic devices.

Keywords: Gallium arsenide, tin dioxide, heterostructure, europium, Síncrotron radiation, XANES, EXAFS, photoinduced conductivity decay.

“A imaginação é mais importante que o conhecimento. Porque o conhecimento é limitado, enquanto a imaginação abrange o mundo inteiro, estimulando o progresso, fazendo nascer a evolução.” (EINSTEIN, 1879-1955)

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Estrutura cristalina blenda de zinco (<i>zincblende</i>) de GaAs.....	25
Figura 3.2 – Estrutura de bandas de GaAs.....	27
Figura 3.3 – Estrutura de bandas de SnO ₂	28
Figura 3.4 – Esquema da cela unitária tetragonal de SnO ₂ (estrutura rutilo).....	29
Figura 3.5 – Diagrama para níveis de energia e transições características do íon Eu ³⁺	33
Figura 3.6 – Níveis de energia e transições características do íon Eu ³⁺ dentro do diagrama de bandas do SnO ₂	34
Figura 3.7 – Diagramas de bandas de energia para GaAs e SnO ₂ , e formação da heteroestrutura GaAs/SnO ₂	37
Figura 4.1 – Esquema simplificado da evaporadora.....	40
Figura 4.2 – Fluxograma do esquema utilizado para a deposição dos filmes finos por <i>dip-coating</i>	42
Figura 4.3 – Etapas da técnica <i>dip-coating</i> : as etapas de imersão e emersão ocorrem em sequência, enquanto que a deposição, drenagem e evaporação ocorrem simultaneamente.....	43
Figura 4.4 – Diagrama esquemático da heteroestrutura GaAs/SnO ₂ :Eu.....	45
Figura 4.5 – Fluxograma do esquema utilizado para a deposição de filmes finos por <i>dip-coating</i> de SnO ₂ :Eu sobre GaAs.....	45
Figura 4.6 – Máscara de sombra utilizada para deposição do contato elétrico, e diagrama do filme com contato elétrico, vista lateral e frontal.....	47

Figura 4.7 – Diagrama do processamento da heteroestrutura: uma camada de GaAs é depositada sobre substrato de vidro por evaporação resistiva, em seguida SnO₂:Eu é depositado por sol-gel-*dip-coating*. Os contatos metálicos são evaporados resistivamente. Fios de cobre são fixados usando tinta de prata.....48

Figura 5.1 – Espectro de fotoluminescência da heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu com tratamentos térmicos de 200°C/1 h e 400°C/20 min, e dos filmes de SnO₂:2%Eu com tratamento térmico de 500°C/1 h e 1000°C/1 h. Excitação: linha 350 nm do *laser* Kr⁺ 50

Figura 5.2 – Espectro de fotoluminescência das pastilhas de SnO₂:2%Eu e SnO₂:4%Eu. Excitação: linha 350 nm do *laser* Kr⁺ 52

Figura 5.3 – Micrografias obtidas por MEV da superfície da heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu com tratamento térmico de 400°C/20 min. As barras de escala estão mostradas na base de cada figura, sendo 20,0 e 10,0 µm, respectivamente.....54

Figura 5.4 – (a) Imagem de campo geral para o Eu na amostra GaAs/SnO₂:2%Eu tratada a 400°C/20 min. (b) Sobreposição da imagem de campo geral para o Eu na região (MEV) onde foi feita a medida.....55

Figura 5.5 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) (magnitude 10000X) de: amostras (a) SnO₂:2%Eu e (c) GaAs/SnO₂:2%Eu tratada a 200°C/1 h. Difração de elétrons retroespalhados (EBSD) em microscópio eletrônico de varredura: amostras (b) SnO₂:2%Eu e (d) GaAs/SnO₂:2%Eu tratada a 200°C/1 h.....56

Figura 6.1 – Difratoograma de raios-X para filme fino GF2 com tratamento térmico de 150°C/30 min. Planos cristalinos referentes à ficha cristalográfica JCPDS 32-0389 (GaAs, sistema cúbico) são identificados.....61

Figura 6.2 – Difratoograma de raios-X para filme finos de SnO₂:Eu com tratamento térmico de 500°C/1 h: (a) 0,05%Eu (SF1), (b) 0,1%Eu (SF2) e (c) 2%Eu (SF3). Planos cristalinos referentes à ficha cristalográfica JCPDS 41-1445 (SnO₂, sistema tetragonal, estrutura rutilo) são identificados.....62

Figura 6.3 – Difratoograma de raios-X para pó de SnO₂ dopado com: **(a)** 2% de Eu (SP1) e **(b)** 4% de Eu (SP2). Planos cristalinos referentes à ficha cristalográfica JCPDS 41-1445 (SnO₂, sistema tetragonal, estrutura rutilo) são identificados.....63

Figura 6.4 – Difratoograma de raios-X das heteroestruturas com tratamento térmico de 200°C/1 h: **(a)** GaAs/SnO₂:0,05%Eu (HET4A), **(b)** GaAs/SnO₂:0,1%Eu (HET4B) e **(c)** GaAs/SnO₂:2%Eu (HET3A). **(d)** GaAs/SnO₂:2%Eu com tratamento térmico de 400°C/20 min (HET3B). Planos cristalinos referentes às fichas cristalográficas JCPDS 32-0389 (GaAs, sistema cúbico) e JCPDS 41-1445 (SnO₂, sistema tetragonal, estrutura rutilo) são identificados.....65

Figura 7.1 – Micrografia obtida por *FESEM* da superfície do filme fino de GaAs. O aumento e barra de escala mostradas são 3000X e 2 µm, respectivamente. As figuras pertencem à mesma região da amostra, porém coletadas com detectores diferentes: detector *InLens* (esquerda) e detector *SE2* (direita).....68

Figura 7.2 – Micrografia obtida por *FESEM* da superfície do filme fino de SnO₂. O aumento e barra de escala mostrados são 4000X e 3 µm, respectivamente. As figuras pertencem à mesma região da amostra: detector *InLens* (esquerda) e detector *SE2* (direita).....69

Figura 7.3 – Micrografia obtida por *FESEM* da superfície da heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu tratada a 200°C/1 h pelo detector *SE2*. O aumento e barra de escala mostrados são 1000X e 10 µm, respectivamente. A figura identifica duas regiões com a topografia distintas.....70

Figura 7.4 – Micrografia obtida por *FESEM* da superfície da heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu tratada a 200°C/1 h pelo detector *InLens* (parte superior) e *SE2* (parte inferior) da Região 1 da amostra HET3A. O aumento e barra de escala mostrados são 3000X e 3 µm, respectivamente.....71

Figura 7.5 – Micrografia obtida por *FESEM* da superfície da heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu tratada a 200°C/1 h pelo detector *InLens* (esquerda) e *SE2* (direita) da Região 2 da amostra HET3A. O aumento e barra de escala mostrados são: 7500X e 1 µm (parte superior), e 20000X e 200 nm (parte inferior), respectivamente.....72

Figura 7.6 – Micrografia obtida por *FESEM* da superfície da heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu tratada a 400°C/20 min pelo detector *SE2*. O aumento e barra de escala mostrados são 1000X e 10 µm, respectivamente. A figura identifica duas regiões com a topografia distintas.....73

Figura 7.7 – Micrografia obtida por *FESEM* da superfície da heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu tratada a 400°C/20 min pelo detector *SE2* da Região 1 da amostra HET3B. O aumento e barra de escala mostrados são 4000X e 2 µm, respectivamente.....74

Figura 7.8 – Micrografia obtida por *FESEM* da superfície da heteroestrutura GaAs/SnO₂:Eu tratada a 400°C/20 min pelo detector *SE2* da Região 2 da amostra HET3B. O aumento e barra de escala mostrados são: 10000X e 1 µm, respectivamente.....74

Figura 7.9 – MEV superficial com barra de escala de 2 µm: **a)** GaAs, **b)** SnO₂:0,05%Eu, **c)** SnO₂:0,1%Eu, **d)** SnO₂:2%Eu, **e)** GaAs/SnO₂:0,05%Eu e **f)** GaAs/SnO₂:0,1%Eu, ambas heteroestruturas tratadas a 200°C/1 h. As imagens **g)** e **h)** correspondem a GaAs/SnO₂:2%Eu com tratamentos térmicos de 200°C/1 hora e 400°C/20 minutos, respectivamente.....76

Figura 8.1 – Curva de absorção do Eu₂O₃ (referência) na borda L₃ do Eu da linha XAFS2, mostrando: **(a)** absorção residual e **(b)** absorção atômica.....81

Figura 8.2 – Curva de XANES na borda L₃ do Eu da linha XAFS2, com a extração da absorção residual e absorção atômica.....82

Figura 8.3 – Comparação da linha branca da amostra com a referência Eu₂O₃.....83

Figura 8.4 – Comparação entre os espectros de XANES das amostras HET3A e SF3. A seta aponta a região onde há uma pequena diferença no XANES.....84

Figura 8.5 – XANES do Eu₂O₃ obtido da coleta de dados da linha BM16. Quatro regiões são identificadas no espectro.....85

Figura 8.6 – Comparação de XANES entre heteroestruturas GaAs/SnO₂:Eu e filmes SnO₂:Eu. A linha branca encontrada para todas as amostras é a mesma (6982,8 eV). **Detalhe:** Diferenças são claras nas estruturas secundárias na região pós-borda.....86

Figura 8.7 – Curvas de EXAFS na borda L_3 do Eu.....	87
Figura 8.8 – Transformada de Fourier para a simulação para posicionamento de Eu1 na estrutura Eu_2O_3 . Na legenda: O.1, O.2, O.3 referem-se à primeira, segunda e terceira camada de coordenação do oxigênio, respectivamente, e Eu2.1 e Eu2.2 à primeira e segunda camada de coordenação do Eu2, respectivamente.....	89
Figura 8.9 – Transformada de Fourier para a referência, heteroestrutura, filme e pó dopados com 2%Eu.....	90
Figura 9.1 – Curva de transmitância do filtro passa-alto 51350 da Oriel.....	94
Figura 9.2 – Resistência elétrica em função da temperatura ($R \times T$) para a heteroestrutura GaAs/ SnO_2 :2%Eu: (a) HET1A e (c) HET1B. Avaliação da energia de ativação do nível mais profundo: (b) HET1A e (d) HET1B.....	98
Figura 9.3 – Decaimento da corrente elétrica fotoinduzida a 300 K para amostras da heteroestrutura GaAs/ SnO_2 :2%Eu tratada a 200°C/1 h e procedimentos de ajuste (a) , e mesmo tipo de medida para a heteroestrutura tratada a 400°C/20 min (b)	100
Figura 9.4 – Diagrama esquemático da amostra e geração de portadores fotoinduzidos. À esquerda, no topo, o espectro da fonte de excitação mais o filtro, na parte inferior, o diagrama da amostra. À direita, em cima: ionização de impurezas <i>intrabandgap</i> da camada de SnO_2 , centro: <i>2DEG</i> , parte inferior: geração pares elétron-buraco na camada de GaAs.....	101
Figura 9.5 – Decaimento de corrente fotoinduzida para a heteroestrutura GaAs/ SnO_2 :2%Eu tratada a 200°C/1 h, excitada com fontes de luz monocromáticas diferentes: (a) LED InGaN (450 nm) e (b) laser He-Cd (325 nm). Detalhe: decaimento para a heteroestrutura com excitação por laser He-Cd (325 nm) a 75 K.....	106
Figura 9.6 – (a) Diagrama de bandas da heteroestrutura mostrando os dois tipos de excitação: laser He-Cd (3,82 eV) e LED InGaN (2,76 eV). (b) Diagrama da coordenada configuracional mostrando a vibração eletrônica em um nível de defeito médio e na banda de condução do SnO_2	

e do GaAs. As linhas vermelhas verticais indicam a excitação óptica de defeitos e da banda de valência do SnO₂.....108

Figura 9.7 – Resistência em função do tempo para a heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu com tratamento de 200°C/1 h, excitada com duas fontes de luz monocromática diferentes: **(a)** LED InGaN (450 nm) e **(b)** laser He-Cd (325 nm). Os dados de resistência foram obtidos das curvas de decaimento.....113

Figura 9.8 – Resistência como função do tempo: **(a)** 0-20 s, **(c)** 100-200 s e **(e)** 400-600 s (esquerda), e gráficos correspondentes de $\ln\left(\frac{\text{tg}(R)}{T}\right) \times \frac{1}{T}$, **(b)**, **(d)** e **(f)** para excitação com LED InGaN (direita).....114

Figura 9.9 – Resistência como função do tempo: **(a)** 0-20 s, **(c)** 400-600 s (esquerda), e gráficos correspondentes de $\ln\left(\frac{\text{tg}(R)}{T}\right) \times \frac{1}{T}$, **(b)** e **(d)** (direita). Excitação com laser He-Cd (direita)....115

Figura 9.10 – Porcentagem de excitação da corrente para a heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu e filme fino de GaAs para temperaturas e fontes de luz diferentes. Os dados foram obtidos em temperaturas fixas. As linhas foram desenhadas apenas como um guia.....118

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Resumo das amostras de filmes produzidas e estudadas no trabalho.....	46
Tabela 5.1 – Estimativa do tamanho médio dos cristalitos obtido a partir do gráfico de DRX para a heteroestrutura GaAs/SnO ₂ :2%Eu e filmes de SnO ₂ :2%Eu.....	51
Tabela 8.1 – Parâmetros utilizados para a análise de EXAFS.....	88
Tabela 9.1 – Parâmetros para decaimento exponencial e decaimento exponencial triplo para as amostras HET1A e HET1B.....	103
Tabela 9.2 – Valores da corrente elétrica para as medidas de decaimento em diferentes temperaturas para amostra HET2. I_e : corrente no escuro, valor antes da excitação com a fonte de luz; I_{id} : corrente no início do decaimento, é o valor máximo (saturação) devido à excitação por 9 minutos com a fonte de luz; I_d : corrente depois da medida de decaimento (10 minutos).....	110
Tabela 9.3 – Porcentagem de excitação do valor inicial da corrente no escuro comparado ao valor máximo de excitação para amostra HET2.....	111
Tabela 9.4 – Porcentagem do decaimento da amostra HET2 do seu valor inicial em 600 s após a excitação.....	112
Tabela 9.5 – Avaliação de $E_{cap} - \varphi$, resultados obtidos das Figuras 9.7 e 9.8, considerando $\varphi = 0,7$ eV (PINHEIRO et al., 2008).....	116

LISTA DE SÍMBOLOS

μ_1 = Absorção atômica

μ_0 = Absorção residual do sinal

E_{cap} = Altura da barreira de potencial de captura

$F_i(k)$ = Amplitude retroespalhada de cada átomo vizinho

φ = Barreira potencial do contorno de grão

q = Carga elétrica do elétron

CVD = *Chemical vapor deposition* (deposição por vapor químico)

$\mu(E)$ = Coeficiente de absorção

K_2 = Combinação de valores constantes, incluindo a constante de espalhamento no contorno de grão, a constante de fator de proporcionalidade entre resistência e resistividade, e a constante da seção transversal de captura (temperatura infinita)

λ_1 = Caminho livre do fotoelétron

λ = Comprimento de onda da radiação eletromagnética

N_{DEF}^+ = Concentração de defeitos ionizados

$n(t)$ = Concentração de elétrons dependente do tempo

$n(0)$ = Concentração de elétrons livres inicial

n = Concentração de elétrons livres na banda de condução

N_{ii} = Concentração de impurezas ionizadas

$\sigma(0)$ = Condutividade inicial

γ_∞ = Constante de seção transversal de captura

k = Constante de Boltzmann

K_5 = Constante de proporcionalidade entre a corrente e condutividade

C_2 = Constante dependente da temperatura, mas não depende do tempo

$i(t)$ = Corrente em função do tempo

I_d = Corrente depois da medida de decaimento

I = Corrente elétrica

I_e = Corrente no escuro, valor antes da excitação com a fonte de luz

I_{id} = Corrente no início do decaimento

cfc = Cúbica de face centrada

$\varphi(k)$ = Defasagem total devida a i-ésima esfera de vizinho e o absorvedor

EBSD = Difração de elétrons retroespalhados (*Electron Backscatter Diffraction*)

DRX = Difração de raios-X

R_i = Distância entre átomo absorvedor e o átomo vizinho i

E_C = Energia da banda de condução

E_V = Energia da banda de valência

E_a = Energia de ativação

E_g = Energia do *bandgap*

E_0 = Energia do nível de Fermi

XAS = Espectroscopia de absorção de raios-X

EDX = Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia

x = Espessura do filme fino

XAFS = Estudo da estrutura fina de absorção de raios-X

EXAFS = *Extended X-ray absorption fine structure* (estrutura fina de absorção de raios-X estendida)

σ_i = Fator de Debye-Waller (desordem numa distância R_i do absorvedor)

S_0 = Fator de redução da amplitude de retrodifusão

FET = *Field effect transistor* (transistor de efeito de campo)

FTO = *Fluorine doped tin oxide* (óxido de estanho dopado com flúor)

IR = Infravermelho

I_0 = Intensidade do feixe incidente

I = Intensidade medida

LED = *Light emitting diode* (diodo emissor de luz)

m^* = Massa efetiva na banda de condução

MEV = Microscopia eletrônica de varredura

μ = Mobilidade eletrônica

$\mu(t)$ = Mobilidade eletrônica dependente do tempo

N_i = Número de átomos na i -ésima camada

OLED = *Organic light emitting diode* (diodo emissor de luz orgânico)

PPC = *Persistent photoconductivity* (fotocondutividade persistente)

PL = *Photoluminescence* (fotoluminescência)

C_1 = Produto de V_{th} e γ_n

PLD = *Pulsed laser deposition* (deposição por *laser* pulsado)

RE = *Rare-earth* (terra-rara)

R = Resistência elétrica

SEM = *Scanning electron microscopy* (microscopia eletrônica de varredura)

γ_n = Seção transversal de captura

SGDP = *Sol-gel-dip-coating*

T = Temperatura

t = Tempo

TMDC = *Transition-metal dichalcogenides* (dicalcogenetos de metais de transição)

2DEG = *Two dimensional gas* (gás bidimensional de elétrons)

UV = Ultravioleta

V_{th} = Velocidade térmica do elétron

XANES = *X-ray absorption near edge structure* (Estrutura de absorção de raios-X próxima a borda)

XRD = *X-ray diffraction* (difração de raios-X)

SUMÁRIO

1	APRESENTAÇÃO.....	21
2	OBJETIVOS.....	24
3	CONSIDERAÇÕES SOBRE OS MATERIAIS ESTUDADOS.....	25
3.1	Arseneto de gálio.....	25
3.2	Dióxido de estanho.....	28
3.3	Terras raras.....	31
3.4	Heteroestrutura GaAs/SnO ₂ :Eu.....	35
4	DEPOSIÇÃO E PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS.....	39
4.1	Preparação de filmes finos de GaAs.....	39
4.2	Preparação da suspensão coloidal e processo sol-gel.....	40
4.3	Deposição de filmes finos de SnO ₂ :Eu.....	41
4.4	Xerogéis.....	43
4.5	Preparação da heteroestrutura GaAs/SnO ₂ :Eu.....	44
4.6	Deposição de contatos elétricos.....	47
5	EMIÇÃO ÓPTICA DE ÍONS Eu ³⁺ NA HETEROESTRUTURA GaAs/SnO ₂ : UM RESULTADO INTRIGANTE.....	49
5.1	Resultados motivadores.....	49
6	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	59
6.1	Difração de raios-X.....	59
6.2	Propriedades estruturais.....	60
7	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	67
7.1	Microscopia eletrônica de varredura.....	67
7.2	Morfologia.....	67
8	CARACTERIZAÇÃO USANDO RADIAÇÃO SÍNCROTRON.....	78
8.1	Estrutura fina de absorção de raios-x.....	78
8.2	Resultados.....	80
8.2.1	Pré-tratamento das medidas de XAFS.....	80
8.2.2	Estrutura de absorção de raios-X próxima a borda.....	82
8.2.3	Estrutura fina de absorção de raios-X estendida.....	87
9	DECAIMENTO DA CONDUTIVIDADE FOTOINDUZIDA.....	92
9.1	Princípios da técnica.....	92
9.2	Decaimento da condutividade fotoinduzida em temperatura ambiente....	97
9.3	Decaimento da condutividade fotoinduzida em temperaturas e fontes de luz diferentes.....	105
10	CONCLUSÕES.....	120
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	123

PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	135
---------------------------------	------------

1 APRESENTAÇÃO

A tecnologia para a produção de materiais, envolvidos na geração de dispositivos, que de alguma forma são usados no cotidiano, tem atingido avanços enormes nos últimos anos. Esses dispositivos fazem parte de diversos equipamentos, desde computadores, televisores, celulares, até painéis de aquecedores solares, tornando a população cada vez mais dependente desta tecnologia. Para que o desenvolvimento dos equipamentos ocorra, é necessária a evolução da tecnologia, assim novos dispositivos são lançados, inventados ou aprimorados, uma vez que os que existem ficam rapidamente ultrapassados devido à rapidez do desenvolvimento tecnológico, ou ainda, pela falta de uma utilidade específica ou apresentando algum defeito. Então, novos materiais devem ser desenvolvidos visando a relação custo-benefício dos dispositivos. Os materiais semicondutores são vastamente estudados, devido ao seu potencial tecnológico e a diversidade de suas aplicações tecnológicas.

O arseneto de gálio (GaAs) é um dos semicondutores mais importantes da indústria microeletrônica, já que pode ser usado em aplicações que exigem interação da luz com eletricidade (SZE; NG, 2007). Os filmes finos desse material têm um grande número de aplicações: heteroestruturas (LODHA; JANES, 2006), células solares (BELGHACHI; HELMAOUI, 2006), diodos emissores de luz (ZHAO et al., 2014) e *lasers* (YOO et al., 1997), só para citar alguns. Essas aplicações estão relacionadas a sua alta mobilidade eletrônica quando comparado ao silício (valores típicos de 8000 e 1450 cm²/Vs em 300 K, para GaAs e Si, respectivamente (SZE; NG, 2007)), e transição direta do *bandgap* (LIU; KUECH, 2005).

Existe atualmente, porém, um grande interesse em semicondutores óxidos e suas heteroestruturas, devido a suas potenciais aplicações em dispositivos spintrônicos (FRANCO JÚNIOR et al., 2017), fotocatalise (ZHANG et al., 2017), diodos emissores de luz (YANG et al., 2017) e células solares (BOURAS et al., 2016). O dióxido de estanho (SnO₂) é um dos semicondutores óxidos mais usados, sendo um material básico para fabricação de sensores de gás (ADAMOWICZ et al., 2008; BARSAN; SCHWEIZER-BARBERICH; GÖPEL, 1999; BARSAN; WEIMAR, 2001). Filmes finos de SnO₂ dopados são usados como eletrodos transparentes em muitos sistemas optoeletrônicos (MINAMI, 2000; WHITE et al., 2009). O mecanismo responsável pela condutividade elétrica tipo-n de SnO₂ sem dopagem ainda não é completamente conhecido (WATANABE et al., 2014), contudo, as hipóteses mais aceitas são de que durante o processamento desse material são introduzidos tanto vacâncias de oxigênio,

como átomos de estanho intersticiais, atuando como doadores, de modo que liberam elétrons para a banda de condução (XU et al., 2012). Quando o SnO_2 é dopado com Eu, o íon Eu^{3+} substitui o íon Sn^{4+} , de modo que a compensação de carga é necessária para manter o cristal eletricamente neutro. Assim, os íons de Sn intersticiais fornecem quatro elétrons e atuam como centros de compensação de carga para quatro íons Eu^{3+} (CRABTREE, 1995). Esse semiconductor do tipo-n apresenta uma banda proibida larga (o *bandgap* do SnO_2 intrínseco é da ordem de 3,6 eV (TSUDA et al., 1991)), e propriedades ópticas tecnologicamente atraentes (WANG et al., 2005), tais como, alta refletividade na região do infravermelho e transparência no espectro visível.

Com relação à dopagem com íons terras-raras (*RE*), o interesse aumentou consideravelmente, devido às suas emissões radiativas em um grande intervalo de comprimento de onda, o que permitem diversos tipos de aplicações como em *LEDs*, *displays*, telecomunicação, sensores analíticos, tintas de segurança, etiquetas anti-falsificação e imagens biomédicas (ELISEEVA; BÜNZLI, 2010). Suas propriedades físicas dependem principalmente de onde o terra-rara é incorporado dentro da rede cristalina da matriz (MRÁZEK et al., 2014). A incorporação de *RE* em semicondutores pode levar à criação de dispositivos eletroluminescentes, além de outras aplicações.

Neste trabalho foram produzidos filmes finos de GaAs pela técnica de evaporação resistiva. Filmes e xerogéis de SnO_2 dopado com o íon terra-rara Eu^{3+} (európio), foram produzidos utilizando o processo sol-gel, sendo que a técnica *dip-coating* foi escolhida para a deposição de filmes finos.

O Eu^{3+} tem várias transições em um intervalo amplo do espectro eletromagnético, normalmente ocorrendo entre 570-720 nm (BRITO et al., 1997). Heteroestruturas de semicondutores com composição modulada e/ou dopagem permite a passivação de interfaces e geração de dispositivos com funções diversas (LAUHON et al., 2002). Neste trabalho, filmes finos da heteroestrutura GaAs/ SnO_2 :Eu também foram feitos com o objetivo de combinar Eu^{3+} na matriz de um semiconductor óxido, onde possui característica eficiente de emissão, acoplado com um semiconductor de elevada mobilidade eletrônica. Filmes finos da heteroestrutura GaAs/ SnO_2 :Eu apresentam picos de emissão de Eu^{3+} quando tratados em temperaturas moderadas de tratamento térmico (BUENO et al., 2015a; BUENO et al., 2015b), sendo que filmes constituem uma forma muito mais conveniente para produzir dispositivos que emitem luz do que pastilhas, por exemplo, propiciando a integração em circuitos optoeletrônicos.

O trabalho aqui reportado está ligado à investigação do comportamento da heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu, assim como o comportamento de cada material constituinte isoladamente. Um grande motivador para este trabalho foi a luminescência obtida em filmes de SnO₂:Eu depositados sobre GaAs e com temperatura de tratamento térmico baixa. Então, este trabalho, publicado no início de 2015 (BUENO et. al., 2015a; BUENO et. al., 2015b), quando eu iniciava o doutorado, é sintetizado no Capítulo 5, sendo um grande impulso para as medidas utilizando a radiação Síncrotron, que viriam na sequência, buscando desvendar o mecanismo que explique perfeitamente a luminescência dessas heteroestruturas. De modo geral, nessa tese são apresentados o processamento das amostras, as técnicas e parâmetros das caracterizações realizadas, os principais resultados obtidos e as conclusões obtidas de cada resultado. O Capítulo 2 traz os objetivos do trabalho. O Capítulo 3 apresenta as considerações gerais sobre os materiais utilizados, GaAs, SnO₂, íon terra-rara Eu³⁺ e a formação da heteroestrutura GaAs/SnO₂:Eu. O Capítulo 4 traz o processamento das amostras, descrevendo a deposição de filmes finos de GaAs e SnO₂:Eu, xerogéis de SnO₂:Eu e a produção da heteroestrutura GaAs/SnO₂:Eu. O Capítulo 6 apresenta algumas considerações teóricas e experimentais da difração de raios-X, assim como os resultados obtidos. O Capítulo 7 traz o princípio da técnica de microscopia eletrônica de varredura e as micrografias obtidas. O Capítulo 8 apresenta os fundamentos teóricos da radiação Síncrotron, mais especificamente o estudo da estrutura fina de absorção de raios-X. O Capítulo 9 traz medidas de decaimento da corrente fotoexcitada nas heteroestruturas e modelos para explicar este decaimento. No Capítulo 10 são apresentadas as conclusões obtidas sobre a pesquisa desenvolvida.

2 OBJETIVOS

Os objetivos principais deste trabalho envolvem a deposição de filmes finos de GaAs via evaporação resistiva e de SnO₂ dopado com Eu³⁺ pelo processo *sol-gel-dip-coating*, como também a deposição da heteroestrutura: deposição de filmes finos de SnO₂:Eu sobre filmes finos de GaAs, como também a investigação das propriedades estruturais, morfológicas e elétricas dessas amostras sob incidência de luz monocromática ou não e influência da temperatura. Assim sendo, os principais objetivos almejados durante o período que este doutorado se desenvolveu foram:

1. Emissão óptica de Eu³⁺ em filmes finos de SnO₂:Eu tratados a baixas temperaturas, quando depositado sobre GaAs, constituindo assim a heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu.
2. Utilização da radiação Síncrotron, principalmente o estudo da estrutura fina de absorção de raios-X, avaliando a incorporação do dopante Eu na matriz SnO₂, principalmente quando constituinte da heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu.
3. Medidas de decaimento de condutividade fotoinduzida, para auxiliar na compreensão do transporte elétrico da heteroestrutura, determinado pela captura de elétrons por defeitos presentes nos materiais, podendo existir também a possibilidade de confinamento de portadores na barreira de potencial na interface entre os dois materiais.

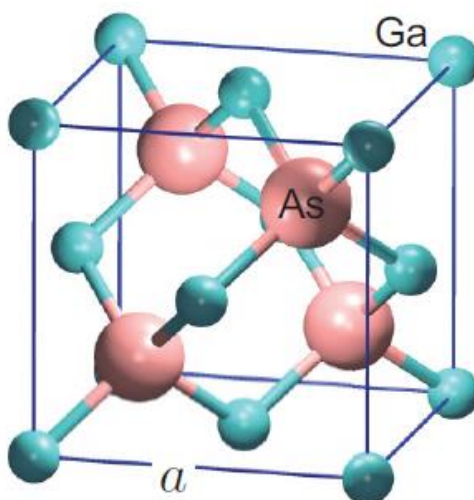
3 CONSIDERAÇÕES SOBRE OS MATERIAIS ESTUDADOS

Neste capítulo são apresentados aspectos fundamentais sobre a matriz GaAs, como também da matriz SnO_2 e sua dopagem com o íon terra-rara Eu. Também é mostrado o que se espera quando essas duas matrizes são colocadas em contato formando uma heteroestrutura, além da importância dessa junção em termos de aplicação. Os principais aspectos para a produção de filmes finos utilizando esses materiais também são apresentados, como também suas aplicações tecnológicas.

3.1 Arseneto de gálio

Arseneto de gálio (GaAs) é um semiconductor composto III-V (ADACHI, 1985) com estrutura cúbica cristalina do tipo blenda de zinco (*zincblende*) (Figura 3.1), e é um dos mais importantes semicondutores na indústria microeletrônica, pois tem *bandgap* direto e alta condutividade elétrica, sendo muito útil em dispositivos que interajam luz e eletricidade.

Figura 3.1 – Estrutura cristalina blenda de zinco (*zincblende*) de GaAs.

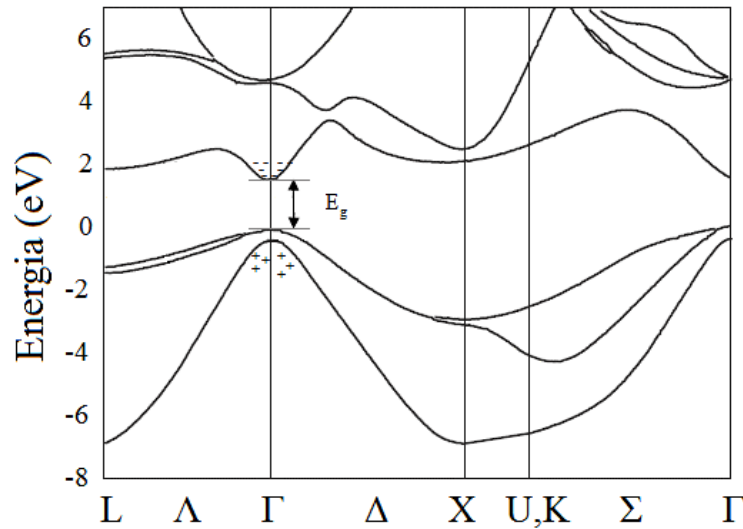


Fonte: adaptado de DU; SAKONG; KRATZER, 2013.

A estrutura blenda de zinco pode ser interpretada como uma rede cfc (cúbica de face centrada) de Ga, com outra rede cfc de As localizada na posição $\frac{\sqrt{3}}{4}$ da constante de rede na direção [111]. Tal descrição é equivalente a uma rede cfc sozinha com dois átomos na base. As ligações de gálio e arsênio formadas têm predominantemente um caráter covalente, mas também possuem uma parte iônica, já que a eletronegatividade é menor para o metal Ga do que para o não-metal As (WASTLBAUER; BLAND, 2005), valores de 1,81 e 2,18, respectivamente. A estrutura recebe esse nome, pois possui mesma estrutura do sulfeto de zinco, em que o enxofre tem valência 6 e o zinco tem valência 2, sendo que este composto tem propriedades entre os de isolantes e semicondutores (HARRISON, 1980).

Os compostos semicondutores III-V são usados principalmente na optoeletrônica e eletrônica de alta velocidade devido ao *bandgap* direto, conforme esquematizado na Figura 3.2. A transição da banda de valência para a banda de condução não requer uma mudança no momento do cristal, ou seja, não há participação de fônons nesse processo, assim os elétrons são excitados para o ponto de simetria Γ da banda de condução, de alta mobilidade eletrônica (LIU; KUECH, 2005). O *bandgap* de GaAs é da ordem de 1,42 eV para material monocristalino (SZE; NG, 2007). Filmes finos de GaAs são utilizados em diversas aplicações, tais como: dispositivos fotovoltaicos, heteroestruturas (LODHA; JANES, 2006), *lasers* semicondutores, células solares (BELGHACHI; HELMAOUI, 2006), diodos emissores de luz (*LEDs*), supercomputadores e sistemas de comunicação (SAAD; VELICHKO, 2011). Quanto a técnicas de deposição, filmes finos de GaAs podem ser crescidos através de evaporação *flash* (CAMPOMANES; UGUCIONE; SILVA, 2002), *rf magnetron sputtering* e epitaxia por feixe molecular (*MBE*) (SEMENZATO, 2002; YANG et al., 2011), além da evaporação resistiva, técnica utilizada neste trabalho.

Figura 3.2 – Estrutura de bandas de GaAs.



Fonte: adaptado de SKIERBISZEWSKI, 2002.

A técnica de evaporação resistiva para deposição de GaAs começou a ser usada com este propósito no final da década de 90 e início de 2000 (CASTRO et al., 2004a; CASTRO et al., 2004b). As amostras produzidas por essa técnica têm características fundamentalmente amorfas antes do tratamento térmico final. O estudo do processo de crescimento de semicondutores amorfos é interessante, não apenas para investigar sistemas desordenados, mas também como um ponto de vista tecnológico (MEIER et al., 1994). GaAs amorfo (a-GaAs) é usado em *lasers* (YOO et al., 1997), como material hospedeiro para dopagem de Er (ZANATTA, 1999), e para elaboração de heteroestruturas, como a-GaAs/c-Si (AGUIR et al., 1995; FENNOUH et al., 1995).

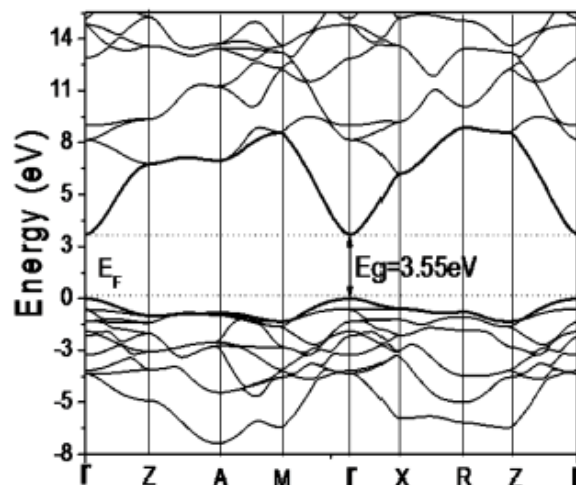
A investigação dos efeitos do tratamento térmico permitiu analisar as características estrutural, óptica e elétrica dentre os compostos amorfos III-V (GHEORGHIU et al., 1984; SILVA et al., 1995). Os defeitos nesses compostos são principalmente devido às redes descoordenadas, ligações quebradas (*dangling bonds*, por exemplo, db-As, db-Ga, etc.) e ligações erradas (i.e., Ga-Ga e As-As) (O'REILLY; ROBERTSON, 1986; FOIS et al., 1992). Um ponto interessante dos compostos amorfos é a possibilidade de diminuição da densidade de defeitos pelo tratamento térmico. Um estudo anterior em a-GaAs (VON BARDELEBEN, 1985) indicou um aumento da densidade de defeitos após o início da cristalização, já que a

cristalização dessas amostras em baixa temperatura foi relacionada com a presença de tensões internas em filmes finos evaporados.

3.2 Dióxido de estanho

Dióxido de estanho (SnO_2) é um semiconductor naturalmente do tipo-n, devido à presença de defeitos com características doadoras, uma vez que as vacâncias de oxigênio e átomos de estanho intersticiais são introduzidas durante seu processamento, liberando elétrons para a banda de condução, ou seja, agem como doadores de elétrons na matriz (XU et al., 2012). No entanto, o mecanismo efetivamente responsável pela natureza da condutividade tipo-n, ainda não é totalmente definido (WATANABE et al., 2014). Possui *bandgap* largo com valor da ordem de 3,6 eV para o semiconductor intrínseco (TSUDA et al., 1991). A natureza da transição, se é direta ou indireta, em SnO_2 é um assunto polêmico, devido à complexidade do diagrama de bandas de energia deste semiconductor óxido. Somente medidas de absorção óptica não são capazes de determinar a natureza da transição entre as bandas de energia do material (FLORIANO, 2008; FLORIANO et al., 2010). Apesar da complexidade do diagrama de bandas, optamos por reproduzir um exemplo aqui, que é mostrado na Figura 3.3, no qual a estrutura de bandas é calculada para o SnO_2 , e apresenta *bandgap* direto.

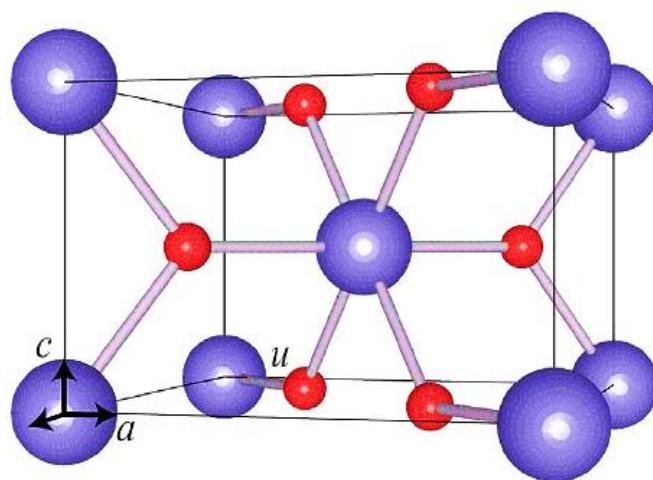
Figura 3.3 – Estrutura de bandas de SnO_2 .



Fonte: FLORIANO; SCALVI; SAMBRANO, 2014.

Filmes finos de SnO_2 tornaram-se materiais tecnologicamente importantes por possuírem alta refletividade na região do infravermelho (*IR*), e transparência no espectro visível acima de 90% (RAY; KARANJAY; DASGUPTA, 2008), alta condutividade elétrica, que depende do tipo de processamento, podendo ser alterada pelo processo de dopagem, além de boa estabilidade química e mecânica, e uma forte interação com espécies adsorvidas (CARDOSO; LONGO; PAOLI, 2005). A estrutura cristalina desse óxido é tetragonal: a cela unitária contém seis átomos, dois de estanho e quatro de oxigênio (BATZILL; DIEBOLD, 2005), conforme mostrado na Figura 3.4.

Figura 3.4 – Esquema da cela unitária tetragonal de SnO_2 (estrutura rutilo).



Fonte: adaptado de SCHLEIFE et al., 2011.

As características do SnO_2 são adequadas para diversas aplicações, como por exemplo, em eletrodos transparentes (CARDOSO; LONGO; PAOLI, 2005) e sensores de gás (ADAMOWICZ et al., 2008), devido à elevada sensibilidade da condutância do filme para ambos os tipos de gases oxidante ou redutor, bem como a estabilidade característica para uma camada de SnO_2 com tratamento térmico a baixa temperatura (BARSAN; SCHWEIZER-BARBERICH; GÖPEL, 1999; BARSAN; WEIMAR, 2001), além de dispositivos optoeletrônicos. Esse material também é usado em uma variedade de dispositivos como *displays* de cristal líquido, células eletrocromáticas e eletroluminescentes, e tubos de imagem (CHOPRA; MAJOR; PANDYA, 1983; KOCEMBA; PARYJCZAK, 1996), entre outras aplicações.

Escolher a rota de síntese de filmes finos de SnO_2 é de vital importância nas propriedades do filme, principalmente se, através dela, for possível otimizar parâmetros fundamentais, tais como transparência, condutividade, tamanho das partículas e composição do filme. Em geral, as propriedades dos filmes finos são fortemente influenciadas pela escolha do método de preparação. Assim, uma variedade de técnicas tem sido empregada para depositar filmes de dióxido de estanho: *sputtering* reativo (MATSUOKA et al., 1988; GUBBINS; CASEY; NEWCOMB, 2002), *spray pyrolysis* (SANTHI et al., 1980), “*paste-heat*” (KARANJAI; DASGUPTA, 1988), deposição por *laser* pulsado (*pulsed laser deposition, PLD*) (WATANABE et al., 2014), deposição por vapor químico (*CVD*) (UPADHYAY; VISHWAKARMA; PRASAD, 1989), além do processo *photo-CVD* (TAMURA et al., 2001; KOBAYASHI et al., 2001). A técnica sol-gel-*dip-coating* (*SGDC*) apesar de ser um método simples e de baixo custo para a deposição de filmes finos de óxidos (DISLICH; HUSSMANN, 1981), tem se mostrado de alta qualidade para a deposição de filmes finos de SnO_2 (TERRIER et al., 1997), sendo essa a técnica empregada neste trabalho para a deposição de filmes de $\text{SnO}_2\text{:Eu}$.

O controle de vacâncias em SnO_2 leva a revestimentos transparentes com condutividade elétrica sintonizáveis (IOSAD et al., 2004), que acaba por ser uma propriedade a ser explorada em sensores de gás e revestimentos condutores transparentes. Um aspecto que foi investigado neste trabalho se refere ao fenômeno de fotocondutividade persistente (*persistent photoconductivity, PPC*) (DOBSON; SCALVI; WAGER, 1990). *PPC* foi encontrada em SnO_2 dopado com terras-raras (MORAIS et al., 2004). Mais recentemente, *PPC* foi encontrado em nanofitas de SnO_2 (VIANA et al., 2013) e pontos quânticos (CHITRA et al., 2014). Modelar o decaimento de *PPC*, principalmente considerando os grãos nanométricos de SnO_2 sol-gel levaram a parâmetros importantes da cinética de transporte eletrônica, como a energia de captura e barreira de potencial no contorno de grão (MORAIS; SCALVI, 2007a).

Recentemente, filmes finos de SnO_2 dopado com Nd depositados por *rf magnetron sputtering* em temperaturas diferentes (BOURAS et al., 2016) mostraram melhora do caráter tipo-n, concentração de portadores, resistividade e mobilidade com deposição em temperaturas acima de 300°C. Características estrutural e elétrica de amostras de SnO_2 também foram significativamente afetadas pela dopagem de Pt (AZAR; KORKMAZ; ÖZÇELİK, 2016). A dependência da condutividade elétrica com a temperatura de SnO_2 não dopado e dopado com Cu, Al e In, depositado em substrato de vidro por *spray pyrolysis* (GÜRAKAR; SERIN; SERIN, 2014) mostrou um comportamento quase constante no intervalo de 120 a 300 K e

mudança gradual na faixa de temperatura de 300-400 K. A condutividade elétrica do filme de SnO_2 diminuiu com a dopagem com Al^{3+} , In^{3+} e Cu^{2+} para toda a faixa de temperatura investigada, que pode ser explicada pela coexistência de doadores (defeitos pontuais intrínsecos, como vacâncias de oxigênio e átomos de estanho intersticiais), e aceitadores (substituição de Sn^{4+} por In^{3+} , Cu^{2+} ou Al^{3+}) que se compensam entre si.

3.3 Terras-raras

A pesquisa em materiais luminescentes contendo íons terra-rara trivalentes (RE^{3+}) cresce consideravelmente desde a década de 70 (RONDA; JÜSTEL; NIKOL, 1998), sendo que entre os tópicos abordados está a investigação sobre a incorporação de terras-raras trivalentes em semicondutores, devido a esses íons apresentarem transições ópticas em uma larga faixa, do ultravioleta ao infravermelho, originando emissões de interesse tecnológico, o que inclui dispositivos eletroluminescentes (PEREA-LOPEZ; GONZALEZ-ORTEGA; HIRATA, 2006). O *LED* e *laser* semicondutor pertencem à esta família de dispositivos luminescentes (SZE; NG, 2007).

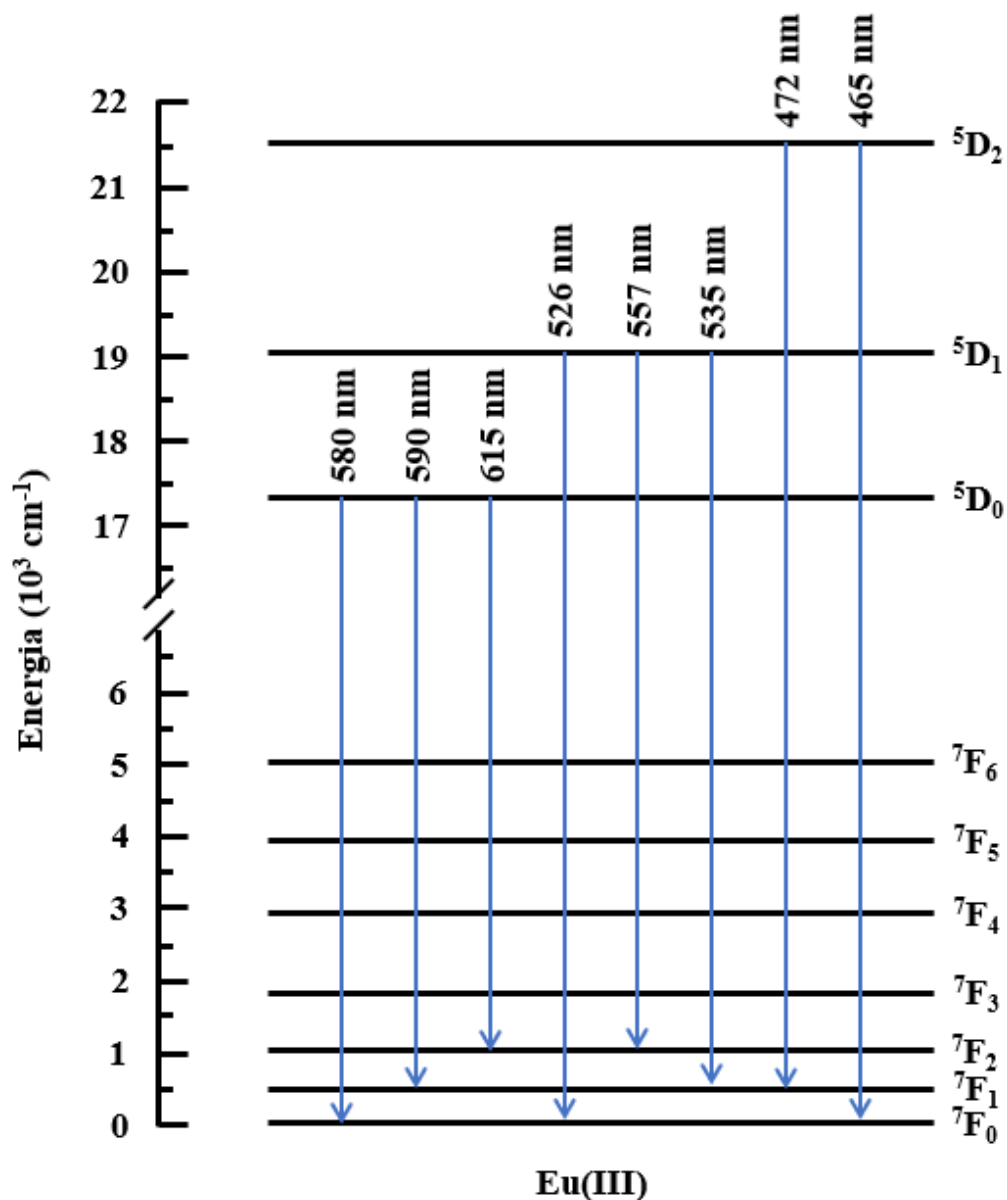
Para que possam ser aplicados, esses íons emissores de luz devem ser incorporados em uma matriz, as quais, além dos semicondutores, podem ser vidros sol-gel (KLONKOWSKI et al., 2003), vidros de borato de chumbo e de vitrocerâmicas (VENKATRAMU; BABU; JAYASANKAR, 2006; RADA et al., 2008; RADA et al., 2009), materiais híbridos inorgânico-orgânico (JI et al., 2000; TANNER; YAN; ZHANG, 2000), polímeros (MCGEHEE et al., 1999; KURIKI; KOIKE; OKAMOTO, 2002), ou cristais líquidos (BINNEMANS; MOORS, 2002). Além disso, complexos de terra-rara ganharam esse interesse por causa de suas aplicações possíveis na área de materiais (NIU et al., 2011; PICOT et al., 2008). A luminescência de complexos metálicos de terras-raras possui também alta pureza de cor e longo tempo de vida, assim uma atenção particular foi dada aos ligantes orgânicos (BINNEMANS et al., 2004), e materiais nanoestruturados dopados com íons terras-raras (CUI et al., 2008). Numerosos complexos de íons lantanídeos, em particular o Eu^{3+} , foram produzidos e sua estrutura cristalina e propriedades luminescentes foram estudadas em detalhes (PARK et al., 2009). Fotocatalisadores de titânia dopados com terras-raras (Er^{3+} , Yb^{3+} ou $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) mostraram atividade sob incidência de luz visível (RESZCZYNSKA et al., 2015). Um guia de onda dopado

com terra-rara (Tm^{3+} em $\text{Ti}^{4+}:\text{LiNbO}_3$) em temperaturas baixas, da ordem de mili-Kelvin (800 mK), demonstrou estabilidade no processamento de sinal quântico quando comparado com experimentos feitos a 3 K (SINCLAIR et al., 2017). Wiecha e colaboradores (2018) propuseram uma técnica experimental simples para mapear a emissão de transições de dipolos elétrico e magnético separadamente usando um filme fino com *clusters* dopados com íon terra-rara. Para isso, *nanoclusters* dopados com Eu^{3+} foram depositados em nanoestruturas de silício. Assim, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, permitida pelo dipolo magnético, evidencia emissão proveniente de centros de Eu^{3+} substitucionais na rede, enquanto que a emissão $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, permitida por dipolos elétricos, evidencia a segregação do íon terra-rara no contorno de grão (MORAIS et al. 2008a).

A dopagem de semicondutores com íons terras-raras contribui muito para inovações tecnológicas, pois trata-se de um grande potencial para a aplicação em novos dispositivos optoeletrônicos. No caso deste trabalho, os íons trivalentes agem como aceitadores na matriz SnO_2 , levando a uma alta compensação de carga (alta resistividade) (MORAIS et al., 2008a), já que a matriz é naturalmente do tipo-n. A incorporação de íons terras-raras em matrizes semicondutoras proporciona a luminescência devido, em geral, às transições entre níveis internos $4f$ (COFFA et al., 1994). O íon Eu^{3+} possui preenchimento incompleto da camada $4f$, já que sua configuração eletrônica é equivalente à configuração do Xe (xenônio) mais sete elétrons na camada $4f$ ($[\text{Xe}]4f^7 6s^2$), além de ter várias transições em um intervalo razoável do espectro eletromagnético, normalmente ocorrendo entre 570-720 nm (BRITO et al., 1997).

Os espectros de excitação e emissão consistem de bandas nítidas e estreitas, correspondentes a transições características com variação de intensidades, resultantes da sensibilidade dos detalhes estruturais do ambiente do íon metálico. Portanto, é de grande interesse modificar o ambiente local dos íons Eu^{3+} para melhorar suas características de absorção, reduzindo mecanismos de decaimento do estado excitado. As características de luminescência no espectro visível (na maior parte, no vermelho) podem ser utilizadas em diversas aplicações: *displays*, lâmpadas fluorescentes, amplificadores ópticos, *LEDs*, dispositivos *lasers*, comunicação via fibra óptica (PISARSKI et al., 2011), além de *OLEDs* (diodos emissores de luz orgânico), sensores químicos luminescentes e eletroluminescentes (WONG et al., 2004; NAKAMURA et al., 2007), entre outros. A intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, permitido pelo dipolo magnético, também pode ser usada como uma transição de referência (KOIDARA et al., 2003). A Figura 3.5 mostra os níveis de energia do Eu^{3+} e as transições possíveis.

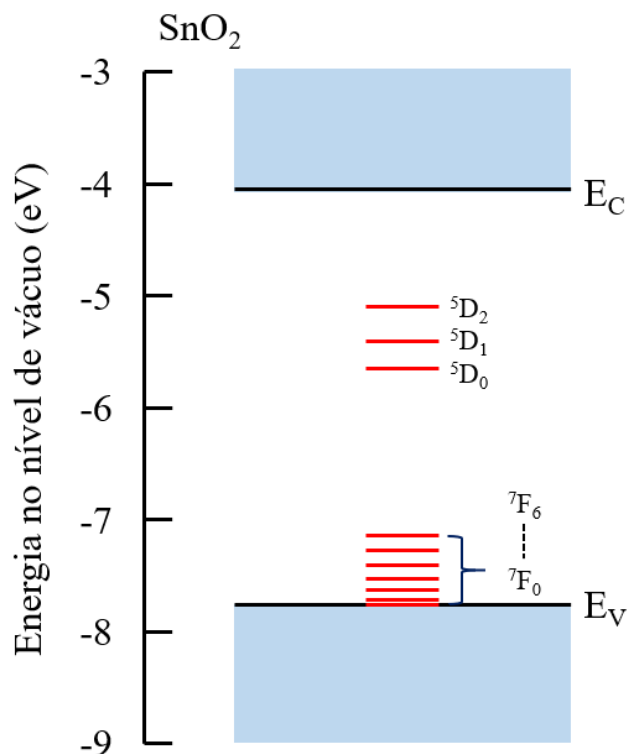
Figura 3.5 – Diagrama para níveis de energia e transições características do íon Eu^{3+} .



Fonte: adaptado de MULLER, 2009.

O íon Eu^{3+} tem cinco bandas de emissão estreitas correspondentes às transições radiativas do nível $^5\text{D}_0$ para os níveis $^7\text{F}_i$, com $i = 0, 1, 2, 3, 4$, originando as emissões no vermelho. As bandas mais intensas são geralmente as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, localizadas ao redor de 590 e 615 nm, respectivamente. A Figura 3.6 mostra os níveis de energia do Eu^{3+} dentro do diagrama de bandas do SnO_2 .

Figura 3.6 – Níveis de energia e transições características do íon Eu^{3+} dentro do diagrama de bandas do SnO_2 .



Fonte: adaptado de DORENBOS, 2014.

Quando há a excitação com energia acima do *bandgap* da matriz SnO_2 , promove-se excitação banda-banda e transferência de energia para íons Eu^{3+} . Essa excitação pode fotoionizar ligações Eu-O na rede de SnO_2 . Já a excitação com energia menor do que o *bandgap* é ressonante com a transição $^7F_2 \rightarrow ^5D_2$ de Eu^{3+} . Depois de excitado ao nível $^5D_2$, os elétrons decaem não radiativamente até o nível $^5D_0$, para depois emitirem principalmente segundo as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (ZHANG et al, 2005), sendo também observadas transições para outros subníveis. Como, neste caso, a energia não é suficiente para excitação banda-banda (energia menor do que o *bandgap*), processos de transferência de energia da matriz SnO_2 para íons Eu^{3+} não são possíveis, impossibilitando a observação de emissão por este mecanismo de excitação. Portanto, se a energia de excitação for maior do que o *bandgap* de SnO_2 , existe emissão de Eu^{3+} substitucional a Sn^{4+} , que é propiciado através de transferência de energia da matriz $\text{SnO}_2 \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, e quando há excitação com energia menor do que o *bandgap* dessa matriz, têm-se emissão de íons Eu^{3+} localizados principalmente na superfície das partículas (MORAIS et al., 2008a).

3.4 Heteroestrutura GaAs/SnO₂:Eu

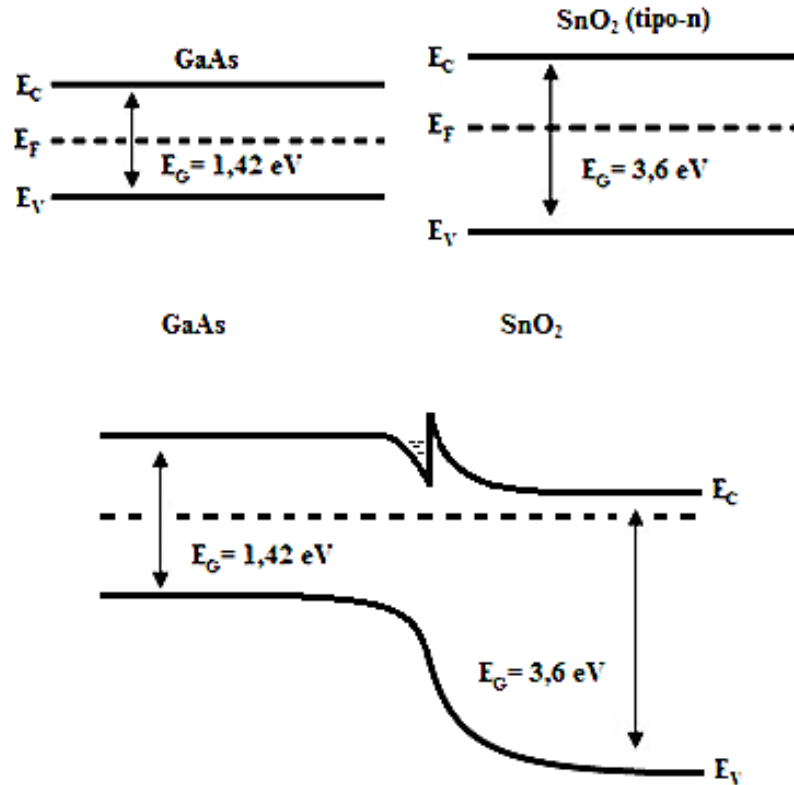
A formação de heteroestruturas usando óxidos transparentes sobre semicondutores tem chamado grande atenção recentemente. Uma fina camada de SnO₂ condutiva e transparente foi pulverizada em Si tipo-n macroporoso (produzido por ataque fotoeletroquímico), de modo a formar uma junção fotovoltaica (CACHET et al., 1997). Filmes de ZnO foram crescidos sobre substrato de GaAs, formando uma heterojunção com característica de diodo retificador, com eletroluminescência azul-violeta e infravermelha (DU et al., 2007), adequado para aplicações em telecomunicações via fibra óptica. Seleneto de gálio (GaSe), um semicondutor de *bandgap* largo, é outro material em perspectiva para o uso em dispositivos optoeletrônicos. Heterojunções SnO₂/GaSe, com eletrodos de SnO₂ opticamente transparentes, foram depositadas por oxidação térmica ou por *magnetron sputtering* (CUCULESCU; EVTODIEV; CARAMAN, 2009). Dispositivos promissores para o desenvolvimento, principalmente do *LED* branco, foram alcançados pelo diodo emissor de luz da heteroestrutura n-ZnO/n-GaAs (TAN et al., 2010). A combinação de SnO₂ com Al₂O₃ levou a um dispositivo simples com bom isolamento, quando quatro camadas de Al₂O₃ são crescidas em cima do filme de dióxido de estanho (MACIEL JUNIOR et al., 2011), sendo uma combinação potencial para aplicação em transistores de efeito de campo (*FET*) transparentes. Heteroestruturas semicondutoras de monocamadas de dicalcogenetos de metais de transição (*transition-metal dichalcogenides*, *TMDC*), com interfaces de precisão atômica, leva a propriedades ópticas de alta qualidade, com aplicação em dispositivos optoeletrônicos, como fotodiodos, células fotovoltaicas ou fotodetectores (LEE et al., 2014; CHENG et al., 2014).

A combinação de camadas de perovskita com óxido de estanho dopado com flúor (*FTO*) permitiu construir células solares de heteroestrutura planar de alta qualidade (ZHENG et al., 2015; YANG et al., 2015), onde foi proposto um mecanismo de crescimento de Volmer-Weber (YU; THOMPSON, 2014). Diodos de heterojunção p-n, onde camadas finas de fósforo preto são depositadas sobre substrato de GaAs tipo-n altamente dopado (GEHRING et al., 2015), exibiram um comportamento de diodo próximo do ideal enquanto sob iluminação exibem uma foto-resposta com alta eficiência. Heteroestruturas baseadas em GaAs exibiram excelentes propriedades de transporte, principalmente alta velocidade de portadores (GREGUSOVÁ et al., 2017).

Uma heteroestrutura é formada entre dois componentes com funcionalidades diferentes, ou seja, trata-se da junção formada entre dois semicondutores distintos, que com a formação da heteroestrutura apresentam performances únicas e melhoradas, como, por exemplo, a eficiência de emissão e características ópticas, que são fatores cruciais para muitos dispositivos funcionais (TIAN et al., 2014). A diferença no *bandgap* de energia fornece outro grau de liberdade que produz muitos fenômenos interessantes (SZE; NG, 2007), porque ela pode ser usada para o confinamento de portadores através de uma barreira de potencial. As interfaces entre um composto e outro podem afetar fortemente as propriedades ópticas e eletrônicas de interesse nestas junções.

As heteroestruturas são importantes para o estudo de propriedades físicas fundamentais, pois permitem o fácil controle das propriedades elétricas e ópticas, devido à flexibilidade da estrutura de bandas (SINGH, 1993). Um diagrama de bandas de energia esquemático da heteroestrutura GaAs/SnO₂ é mostrado na Figura 3.7. Quando a heteroestrutura é formada, pode haver a transferência de cargas do SnO₂ para o GaAs (camada inferior, em nosso caso), assim, é produzida uma região na qual a concentração de elétrons na interface é elevada.

Figura 3.7 – Diagramas de bandas de energia para GaAs e SnO₂, e formação da heteroestrutura GaAs/SnO₂.



Fonte: adaptado de WANG; LEGGE, 1978.

A junção de GaAs e SnO₂, como visto na Figura 3.7, gera uma descontinuidade nas bandas de condução (E_C) e de valência (E_V), uma consequência da diferença de afinidade eletrônica entre os dois materiais: 4,07 (SZE, 1981) e 4,5 eV (ZHAO et al., 2014) para o GaAs e SnO₂, respectivamente, sendo que a eletronegatividade para o GaAs é 1,57 (PÖDÖR, 1996) e para o SnO₂ é 2,59 (KAR et al., 2016). Assim, portadores de carga migram de um semiconductor para outro até alcançar o equilíbrio, ou seja, até que exista a igualdade no nível de Fermi dos dois lados (WANG; LEGGE, 1978). Isso também se deve ao fato de os materiais possuírem *bandgaps* diferentes de energia. Quando os materiais são colocados em contato aparece uma descontinuidade na banda de condução, o que provoca uma transferência de cargas, produzindo uma região com elevada concentração de elétrons na interface. A separação espacial entre os átomos doadores e os elétrons de condução dá origem a um campo elétrico não uniforme, como também a um poço quântico com a presença de um gás de portadores com alta mobilidade (*two dimensional electron gas, 2DEG*), ou seja, um canal bidimensional (DINGLE et al., 1978).

Os portadores de carga nas vizinhanças de junções semicondutoras apresentam um caráter dinamicamente bidimensional (ANDO; FOWLER; STERN, 1982), porque os elétrons podem apresentar níveis de energia quantizados em uma das dimensões espaciais. Os elétrons responsáveis pela condução são fornecidos pela camada de SnO_2 . São estes elétrons que devem se alojar no lado do GaAs da heteroestrutura, o que produz o encurvamento no diagrama de bandas de energia. Isto confere grande mobilidade ao gás eletrônico bidimensional, já que os portadores confinados ao canal *2DEG* e as impurezas doadoras não se encontram na mesma região do espaço.

As heteroestruturas são usadas amplamente para fabricar dispositivos ópticos e eletrônicos devido à alta injeção de portadores causada pela diferença do *bandgap* (DONG et al., 2011). Os semicondutores óxidos, como o SnO_2 , envolvidos em dispositivos de heteroestrutura na forma de filmes finos, têm propriedades únicas de boa condutividade elétrica e alta transparência óptica, propriedades desejáveis, por exemplo, para alta eficiência em células solares. Esses semicondutores não são apenas parte da heteroestrutura, funcionam também como um revestimento antirreflexo (WANG; LEGGE, 1978). O semicondutor GaAs é um candidato potencial para a fabricação de dispositivos micro e optoeletrônicos, sendo que GaAs amorfo, caso do material produzido pela técnica usada aqui antes do tratamento térmico final, já foi estudado em outras heteroestruturas, como por exemplo na heteroestrutura a-GaAs/c-Si (AGUIR et al., 1995; EL HADADI et al., 2005), apresentando características retificadoras, ou seja, o comportamento de um diodo p-n. Através de medidas de capacitância-voltagem, um diagrama de banda de energia foi proposto em que a descontinuidade principal ocorre na banda de valência. Já as medidas de corrente-voltagem sugerem que a corrente direta envolve o tunelamento, e os resultados mostram que ela pode ser explicada por um modelo de captura-emissão via multitunelamento de elétrons da banda de condução, em que o processo de emissão de elétrons domina o mecanismo de transporte de portadores.

Ainda que o canal *2DEG* tenha sido identificado anteriormente neste tipo de heteroestrutura (PINEIZ et al., 2013; MACHADO; SCALVI; BUENO, 2017), neste trabalho o canal *2DEG* não foi identificado. Uma possível explicação é que as interfaces podem não ser bem delineadas, pois a existência de interfaces rugosas está em bom acordo com a existência de regiões com aglomerados de Eu^{3+} encontradas na superfície das heteroestruturas deste trabalho (BUENO et al., 2015a; BUENO et al., 2015b). Além disso, a identificação do canal *2DEG* foi feita em heteroestruturas SnO_2/GaAs , onde a camada mais externa era GaAs.

4 DEPOSIÇÃO E PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS

Neste capítulo é apresentado o processamento das amostras, como também as técnicas utilizadas para a deposição das mesmas. É descrita a deposição dos filmes finos de GaAs, a produção dos filmes finos e xerogéis de $\text{SnO}_2\text{:Eu}$, como também a produção da heteroestrutura GaAs/ $\text{SnO}_2\text{:Eu}$, além da evaporação dos contatos elétricos nos filmes para caracterização elétrica.

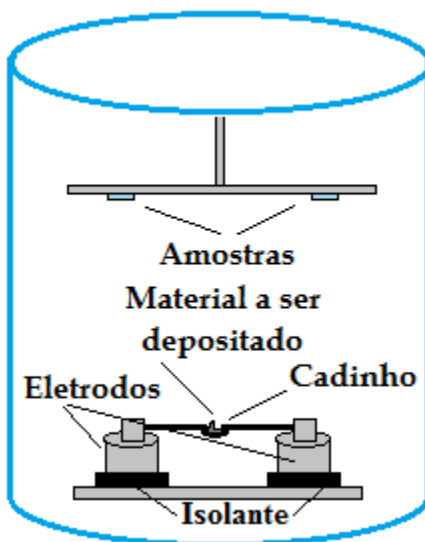
4.1 Preparação de filmes finos de GaAs

Antes da deposição de qualquer filme é necessário limpar os substratos. Para tanto, substratos de vidro *soda-lime* foram colocados em uma solução detergente 10% vol./vol. (EXTRAM MA 02 NEUTRO da MERCK) e mantidos por um período de no mínimo 24 horas. Então, foram lavados em água corrente por cerca de 5 minutos, sendo limpos com detergente e, novamente lavados com água corrente. Por último, os substratos foram lavados com água destilada, sendo secos com um soprador serigráfico da STEINEL modelo HL500, estando assim, prontos para a deposição. A limpeza do substrato antes da deposição é uma parte importante do processo, pois remove as impurezas dos substratos, permitindo uma deposição homogênea, com melhor aderência.

Filmes finos de GaAs foram depositados através da técnica de evaporação resistiva, utilizando a evaporadora BOC Edwards AUTO 500. Pedacos triturados do material foram colocados em um cadinho de tungstênio (W), em uma câmara de baixa pressão, sendo que no início do processo de evaporação a pressão é da ordem de 10^{-5} mbar. Esta técnica consiste na passagem de corrente elétrica com magnitude controlada, através do cadinho, assim com o aumento da corrente há também o aumento da temperatura do cadinho, fazendo com que o GaAs seja evaporado e, portanto, depositado nos substratos de vidro *soda-lime* colocados na parte de cima da evaporadora. A evaporadora possui um sistema de rotação das amostras, garantindo então que todos os substratos recebam quantidades iguais de material, fazendo com que os filmes resultantes da evaporação tenham espessuras muito próximas. A Figura 4.1 mostra um diagrama esquemático do sistema de evaporação. Após a deposição, os filmes foram

submetidos a um tratamento térmico em um forno EDGCON 3P em atmosfera ambiente. Duas séries de amostras de GaAs diferentes foram utilizadas neste trabalho, ou seja, os filmes foram depositados em evaporações diferentes, sendo: GF1 com espessura de 332 nm, e GF2 com espessura de 180 nm, sendo que ambas as amostras foram submetidas a tratamento térmico de 150°C durante 30 minutos. As espessuras foram estimadas através do sensor de espessura da própria evaporadora. Esse sensor mede a taxa de deposição, avaliando a espessura do filme depositado através de um oscilador de quartzo cristalino, que possui frequência de oscilação determinada pela massa de material depositado em sua superfície.

Figura 4.1 – Esquema simplificado da evaporadora.



Fonte: elaborada pela autora.

4.2 Preparação da suspensão coloidal e processo sol-gel

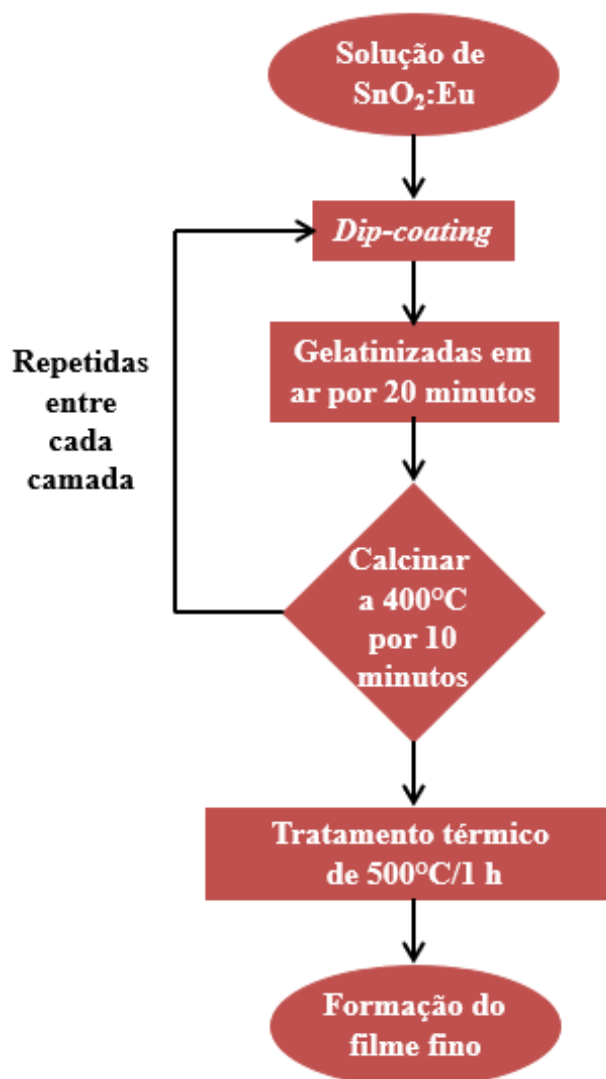
A solução de SnO_2 dopado com Eu foi obtida anteriormente (BUENO, 2015), para tanto partiu-se da dissolução do óxido Eu_2O_3 em HCl . Foi adicionado a quantidade de 0,05, 0,1 e 2% em mol a uma solução aquosa 0,25 molar de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, e adição de 4% em mol a uma solução aquosa 0,50 molar de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Em seguida adicionou-se NH_4OH (concentrado) até elevar o pH a 11, para ambos os casos, sob agitação por meio de uma barra magnética. A

suspensão foi colocada em membranas semipermeáveis (saquinhos de diálise), para ser submetida à diálise com água deionizada por aproximadamente 10 dias, para que assim houvesse a eliminação de íons de Cl^- e NH_4^+ . Ao final do processo, as soluções de $\text{SnO}_2\text{:Eu}$ com dopagens de 0,05, 0,1 e 2% apresentaram uma coloração semitransparente, com pH final aproximadamente neutro, estando prontas para a produção dos filmes finos via molhamento (*dip-coating*). A solução dopada com 4% de Eu também passou pelo processo de diálise, porém esse processo não foi satisfatório, já que os saquinhos de diálise não encheram como era de se esperar, resultando em uma solução mais espessa e totalmente turva que se alojou no fundo do saquinho. O processo de diálise foi encerrado, e a parte mais esbranquiçada foi separada do resto da solução e deixada secar em ar, em condições normais de pressão e temperatura, por um tempo de aproximadamente três semanas, obtendo-se no final do processo pequenos cristais secos de $\text{SnO}_2\text{:4%Eu}$, os quais foram triturados, originando um pó, que também foi utilizado neste trabalho.

4.3 Deposição de filmes finos de $\text{SnO}_2\text{:Eu}$

A limpeza dos substratos utilizados para a deposição de SnO_2 dopado com Eu foi realizada do mesmo modo como descrito na Seção 4.1. A suspensão coloidal de SnO_2 dopada com o íon terra-rara Eu^{3+} ($\text{SnO}_2\text{:Eu}$) foi depositada sobre substrato de vidro *soda-lime* para utilização nas medidas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e estrutura fina de absorção de raios-X. A deposição ocorreu a uma velocidade de imersão/emersão de 10 cm/min com o auxílio do controlador MQCTL200-MP acoplado a um deslocador programável MQBSF3/3020 da Microquímica. A deposição foi realizada em ar (temperatura ambiente), com as amostras sendo gelatinizadas em ar por 20 minutos e calcinadas por 10 minutos em um forno EDGCON 3P. Este procedimento foi repetido para se obter 10 camadas. Para as amostras de $\text{SnO}_2\text{:Eu}$ o tratamento térmico final foi 500°C por 1 hora. A Figura 4.2 mostra o esquema utilizado para a deposição de filmes finos por *dip-coating*.

Figura 4.2 – Fluxograma do esquema utilizado para a deposição dos filmes finos por *dip-coating*.

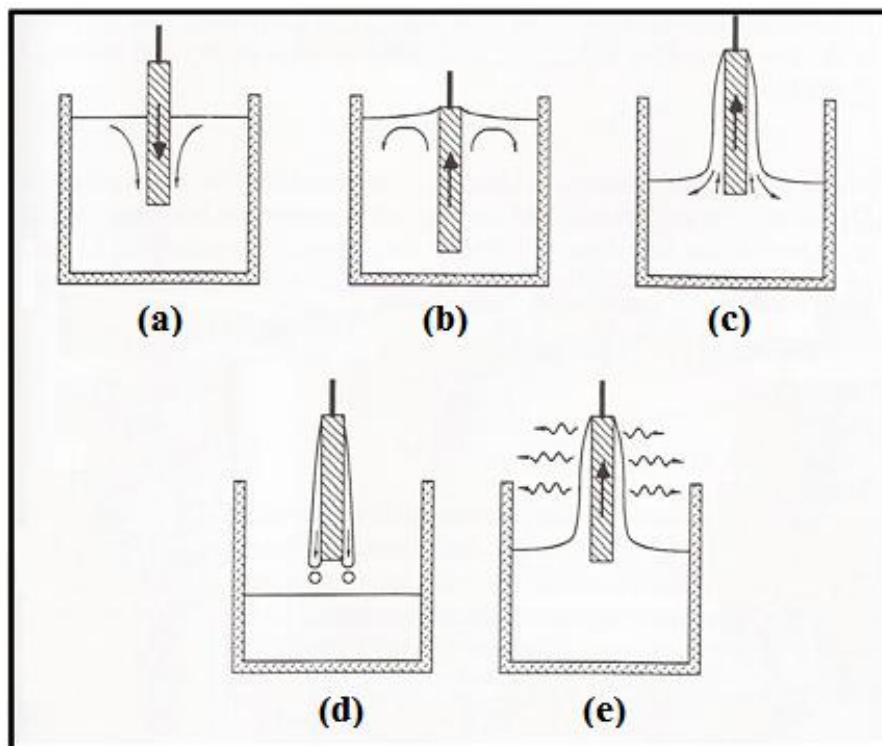


Fonte: elaborada pela autora.

A técnica *dip-coating* caracteriza-se pela imersão e emersão de um substrato com uma velocidade controlada em uma suspensão coloidal. Na proporção que a suspensão é arrastada com o substrato existe um aumento na área de evaporação e na taxa de secagem, levando à formação de uma camada gel. As etapas do processo *dip-coating* são divididas em cinco: imersão, emersão, deposição, drenagem e evaporação. As etapas de imersão e emersão ocorrem em sequência, enquanto que as outras três ocorrem simultaneamente. A Figura 4.3 mostra estas etapas. Por se tratar de uma técnica mais simples, algumas desvantagens são encontradas na técnica *dip-coating*, como a formação de filmes porosos, diminuindo assim a

condutividade elétrica. Entretanto, essa técnica permite fácil controle da espessura dos filmes devido ao seu simples manuseio (BRINKER; SCHERER, 1990).

Figura 4.3 – Etapas da técnica *dip-coating*: as etapas de imersão e emersão ocorrem em sequência, enquanto que a deposição, drenagem e evaporação ocorrem simultaneamente.



Fonte: adaptado de BRINKER; SCHERER, 1990.

4.4 Xerogéis

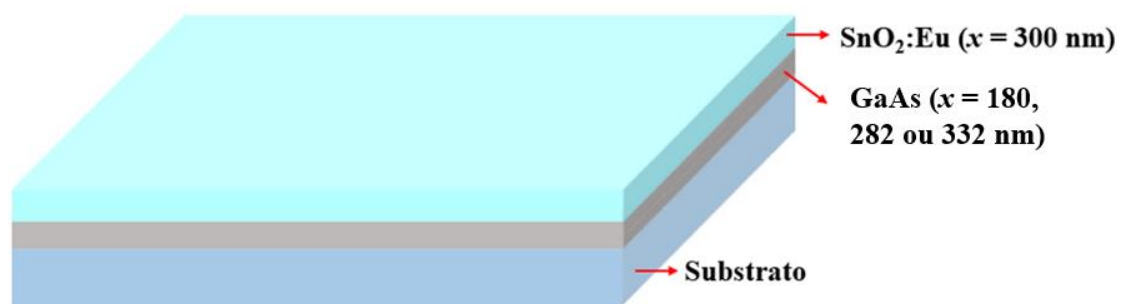
Para fazer os xerogéis de $\text{SnO}_2\text{:Eu}$ com dopagens de 0,05, 0,1 e 2% foi colocado em um béquer cerca de 50 ml de cada suspensão coloidal, que foi aquecida a 90°C , para que assim o solvente evaporasse. A solução foi aquecida até formar um pó, processo que levou cerca de 4 horas. Em seguida um tratamento térmico de 1000°C por 1 hora foi realizado no xerogel (pó) resultante. Em relação ao modo de produção do pó de $\text{SnO}_2\text{:4%Eu}$, o mesmo já foi descrito anteriormente (Seção 4.2).

Os pós de $\text{SnO}_2\text{:}2\%\text{Eu}$ e de $\text{SnO}_2\text{:}4\%\text{Eu}$ foram utilizados para fazer pastilhas, as quais foram preparadas para medidas de absorção de raios-X. Para isso, cerca de 100 mg de cada pó foi colocado em um pastilhador, sendo prensados a uma pressão de 5000 kgf/cm^2 por três minutos, obtendo-se assim duas pastilhas.

4.5 Preparação da heteroestrutura GaAs/ $\text{SnO}_2\text{:Eu}$

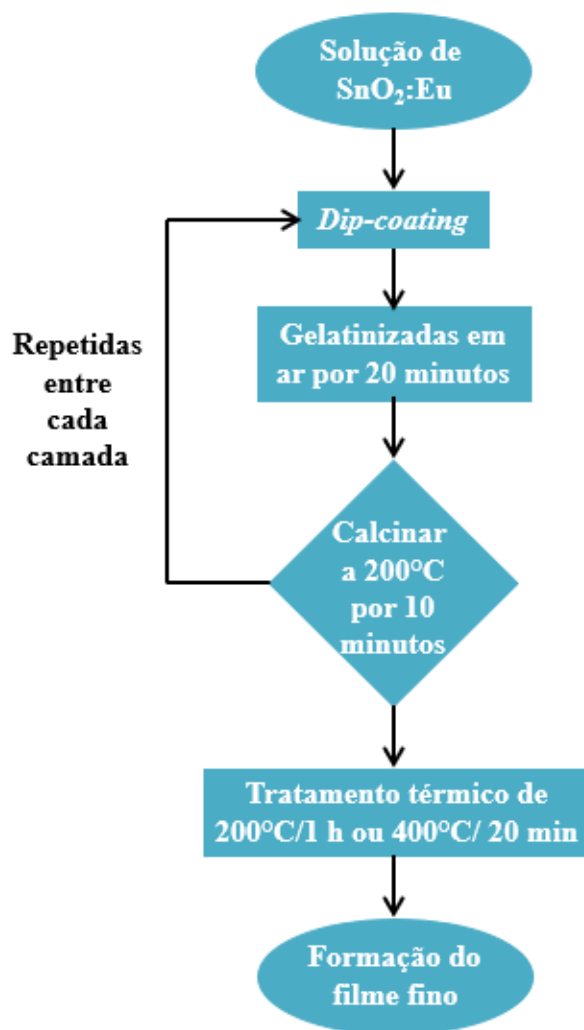
Para a confecção da heteroestrutura, a suspensão coloidal de SnO_2 dopada com o íon terra-rara Eu^{3+} ($\text{SnO}_2\text{:Eu}$ com dopagens de 0,05, 0,1 e 2%) também foi depositada sobre pedaços das amostras de GaAs (GF1 e GF2), produzindo assim a heteroestrutura GaAs/ $\text{SnO}_2\text{:Eu}$, as quais foram submetidas a medidas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, estrutura fina de absorção de raios-X, além da caracterização elétrica. A metodologia utilizada para a deposição foi a mesma apresentada na Seção 4.3 para filmes finos de $\text{SnO}_2\text{:Eu}$ depositados sobre substrato de vidro *soda-lime*. A temperatura de calcinação para as heteroestruturas, no entanto, foi diferente, 200°C , com os seguintes tratamentos térmicos finais: 200°C por 1 hora e 400°C por 20 minutos (sobre filme de GaAs com espessura de 282 nm (BUENO, 2015)), 200°C por 1 hora (deposição sobre o filme GF1), e 200°C por 1 hora e 400°C por 20 minutos (deposição sobre amostra GF2). Essas duas temperaturas de tratamento térmico finais foram escolhidas devido à observação que tratamentos feitos em temperaturas mais altas na heteroestrutura levavam ao “desaparecimento” da camada inferior (GaAs), provavelmente devido ao processo de difusão. Assim, a temperatura de 200°C foi escolhida tendo a duração de 1 hora, o mesmo tempo utilizado nas amostras de SnO_2 isolado, e a temperatura de 400°C foi escolhida por ser uma temperatura mais próxima da utilizada no tratamento de filmes de SnO_2 isolado ($500\text{--}550^\circ\text{C}$), porém com menor duração (20 minutos). As espessuras das amostras GF1 e GF2 estão descritas na Seção 4.1. A Figura 4.4 mostra o diagrama esquemático da formação da heteroestrutura, e a Figura 4.5 mostra o esquema utilizado para a deposição de $\text{SnO}_2\text{:Eu}$ sobre GaAs para a formação da heteroestrutura.

Figura 4.4 – Diagrama esquemático da heteroestrutura GaAs/SnO₂:Eu.



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 4.5 – Fluxograma do esquema utilizado para a deposição de filmes finos por *dip-coating* de SnO₂:Eu sobre GaAs.



Fonte: elaborada pela autora.

De modo a facilitar a leitura do texto, foi montada a Tabela 4.1, que apresenta um resumo de todas as amostras de filmes produzidas neste trabalho e que foram caracterizadas, juntamente com a designação que elas receberão no texto a partir daqui.

Tabela 4.1 – Resumo das amostras de filmes produzidas e estudadas no trabalho.

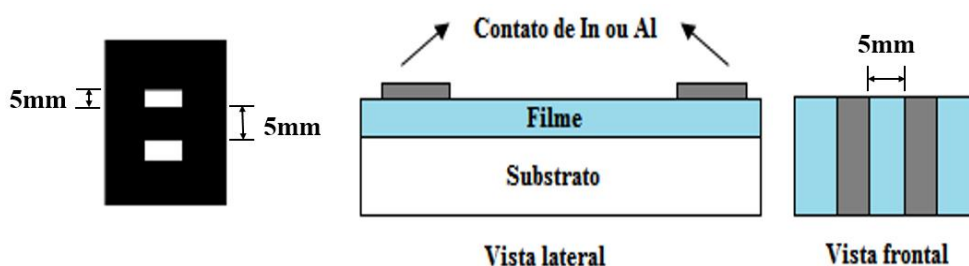
Amostra	Composição	Características
GF1	GaAs	Espessura: 332 nm Tratamento térmico final: 150°C/30 min
GF2	GaAs	Espessura: 180 nm Tratamento térmico final: 150°C/30min
SF1	SnO ₂ :0,05%Eu	Tratamento térmico final: 500°C/1h Substrato de vidro <i>soda-lime</i>
SF2	SnO ₂ :0,1%Eu	Tratamento térmico final: 500°C/1h Substrato de vidro <i>soda-lime</i>
SF3	SnO ₂ :2%Eu	Tratamento térmico final: 500°C/1h Substrato de vidro <i>soda-lime</i>
SP1	Pastilha de SnO ₂ :2%Eu	Tratamento térmico: 1000°C Prensagem: formato circular e pressão de 5000 kgf/cm ²
SP2	Pastilha de SnO ₂ :4%Eu	Tratamento térmico: 1000°C Prensagem: formato circular e pressão de 5000 kgf/cm ²
HET1 (A, B)	GaAs/SnO ₂ :2%Eu	Tratamento térmico final: 200°C/1 h (A) e 400°C/20 min (B)
HET2	GaAs/SnO ₂ :2%Eu	Tratamento térmico final: 200°C/1 h Deposição de SnO ₂ :Eu sobre amostra GF1
HET3 (A, B)	GaAs/SnO ₂ :2%Eu	Tratamento térmico final: 200°C/1 h (A) e 400°C/20 min (B) Deposição de SnO ₂ :Eu sobre amostra GF2
HET4 (A, B)	GaAs/SnO ₂ :Eu (dopagens de 0,05 e 0,1%, respectivamente)	Tratamento térmico final: 200°C/1 h Deposição de SnO ₂ :Eu sobre amostra GF2

Fonte: elaborada pela autora.

4.6 Deposição de contatos elétricos

A deposição de contatos elétricos também foi feita através da técnica de evaporação resistiva (descrita na Seção 4.1), utilizando: alumínio para as amostras HET1A e HET1B, com espessura de 330 nm, e índio para a amostra HET2, com espessura da camada metálica de 332 nm. Para isso usou-se uma máscara de sombra, feita do negativo de um filme fotográfico, sendo tanto a largura dos contatos, como a distância entre eles, de 5 mm. A máscara foi colocada sobre o filme fino, e este fixado na evaporadora. Al ou In metálico foi colocado no cadinho e evaporado pelo mesmo método usado para fazer os filmes finos de GaAs. A espessura do contato foi obtida pelo sensor de espessura da própria evaporadora (já descrito anteriormente – Seção 4.1). O tratamento térmico realizado após a evaporação dos contatos foi de 150°C por 30 minutos para todas as amostras, sendo a velocidade do aumento da temperatura do forno de 2°C/min. A Figura 4.6 mostra a máscara de sombra utilizada, juntamente com o diagrama esquematizando a deposição do contato elétrico.

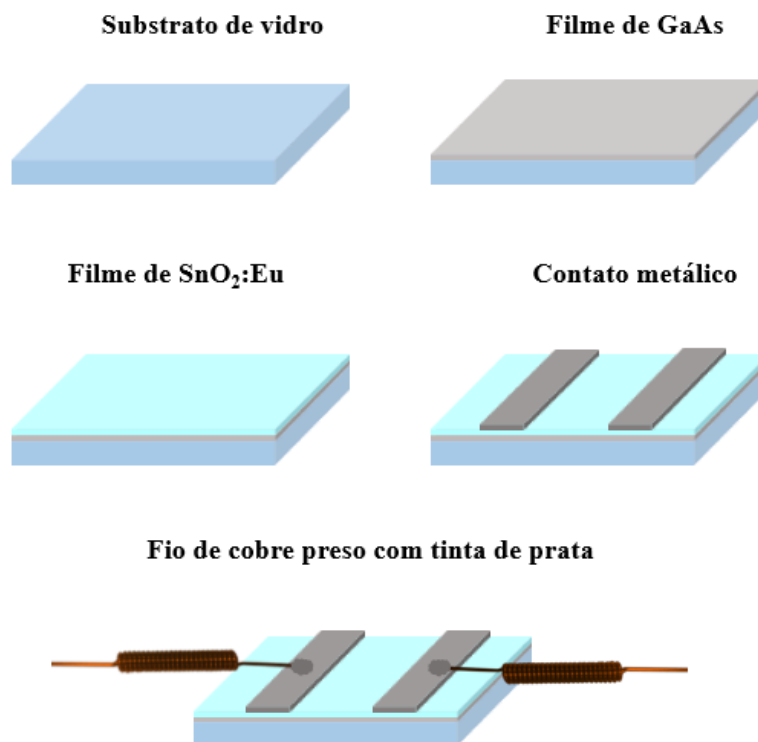
Figura 4.6 – Máscara de sombra utilizada para deposição do contato elétrico, e diagrama do filme com contato elétrico, vista lateral e frontal.



Fonte: elaborada pela autora.

A deposição da camada metálica foi feita para a realização da caracterização elétrica, de modo a fornecer contatos elétricos aos equipamentos, localizados fora do criostato. Fios de cobre são fixados nos contatos usando tinta de prata, que é seca por luz UV. Para tornar a montagem da amostra mais clara, o processamento das etapas está esquematizado na Figura 4.7.

Figura 4.7 – Diagrama do processamento da heteroestrutura: uma camada de GaAs é depositada sobre substrato de vidro por evaporação resistiva, em seguida $\text{SnO}_2\text{:Eu}$ é depositado por *sol-gel-dip-coating*. Os contatos metálicos são evaporados resistivamente. Fios de cobre são fixados usando tinta de prata.



Fonte: elaborada pela autora.

5 EMISSÃO ÓPTICA DE ÍONS Eu^{3+} NA HETEROESTRUTURA GaAs/SnO₂: UM RESULTADO INTRIGANTE

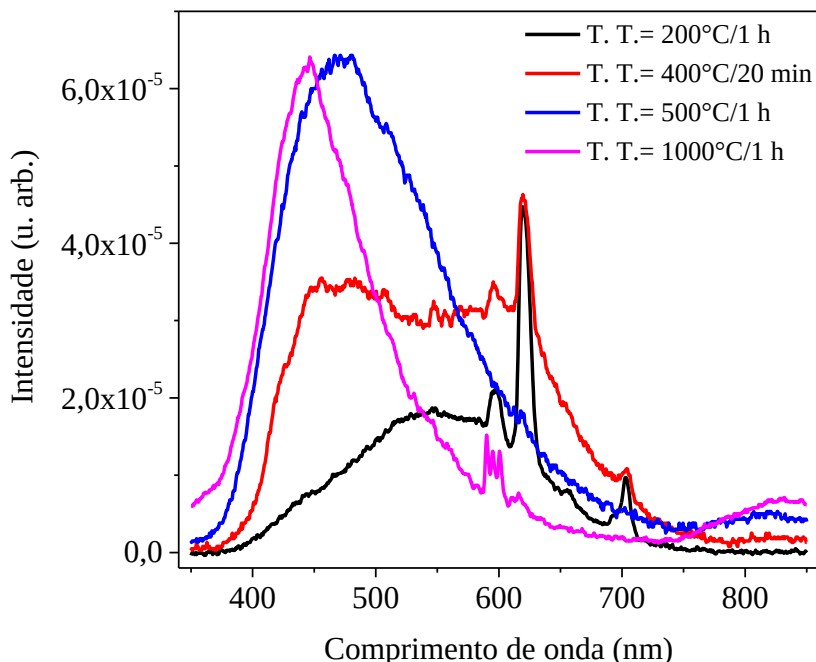
Um dos aspectos que motivaram o desenvolvimento desta tese foi a obtenção de resultados de fotoluminescência (PL), referentes à emissão de Eu^{3+} em amostras de heteroestrutura GaAs/SnO₂:Eu, ao contrário do que acontecia quando os filmes de SnO₂ eram depositados diretamente sobre substrato de vidro e não de GaAs, ou seja, as transições de Eu^{3+} ficavam ausentes do espectro de PL. Neste capítulo são apresentados os principais resultados da fotoluminescência referentes a heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu, como também medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), e espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX), feitas para analisar a configuração superficial da heteroestrutura formada (BUENO et al., 2015a; BUENO et al., 2015b), com o intuito de se conhecer melhor a morfologia das amostras depositadas e também mapear a distribuição de dopante na superfície do material, ajudando assim na interpretação de dados da luminescência obtidos. As medidas de difração de elétrons retroespalhados (EBSD) da heteroestrutura e do filme de SnO₂, juntamente com o MEV dessas amostras, foram realizadas para a análise da diferença existente na superfície dessas amostras, sendo também de grande auxílio na análise da fotoluminescência das mesmas.

5.1 Resultados motivadores

A Figura 5.1 mostra os espectros de fotoluminescência de amostras de heteroestruturas GaAs/SnO₂:2%Eu tratadas a 200°C/1 h e 400°C/20 min, além de filmes finos de SnO₂:2%Eu, tratado a 500°C/1 h e 1000°C/1 h. A excitação foi feita através da linha 350 nm do *laser* Kr⁺.

Figura 5.1 – Espectro de fotoluminescência da heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu com tratamentos térmicos de 200°C/1 h e 400°C/20 min, e dos filmes de SnO₂:2%Eu com tratamento térmico de 500°C/1 h e 1000°C/1 h.

Excitação: linha 350 nm do *laser* Kr⁺.



Fonte: MACHADO; SCALVI; BUENO, 2017.

Os espectros de fotoluminescência das amostras da heteroestrutura mostrados na Figura 5.1, com tratamentos térmicos diferentes, mostram a existência de uma banda larga além de alguns picos bem definidos. Essa banda larga tem o ponto de máximo no espectro da amostra com tratamento térmico de 200°C por 1 hora mais na região do verde (550 nm), enquanto o pico da amostra com tratamento de 400°C por 20 minutos é mais deslocado para a região do azul (470 nm). Observa-se também que com o aumento da temperatura do tratamento térmico há o aumento da intensidade no espectro. É possível identificar três transições bem definidas do Eu³⁺ nas duas heteroestruturas: $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (em torno de 596 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (em torno de 618 nm) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (em torno de 704 nm). O espectro de emissão do filme fino de SnO₂:2%Eu apresenta apenas uma banda larga intensa, em torno de 465 nm, porém não permite identificar transições do Eu³⁺. Na tentativa de se obter as transições de Eu em SnO₂, um filme de SnO₂:2%Eu foi depositado em substrato de quartzo e tratado termicamente a 1000°C por 1 hora. O substrato de vidro *soda-lime* não pôde ser utilizado nesse caso, pois não suporta uma temperatura tão elevada como essa. A fotoluminescência desse filme também pode ser observada na Figura 5.1. Além da banda larga já observada para filmes tratados em temperaturas mais baixas, e que tem pico

em 445 nm no caso do filme tratado a 1000°C, duas transições do Eu^{3+} aparecem de modo bem definido no espectro de PL da amostra depositada sobre quartzo: $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (picos localizados em 590, 595 e 600 nm) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (picos localizados em 610 e 615 nm).

O que se observa é que com o aumento da temperatura do tratamento térmico essa banda larga se desloca para menores comprimentos de onda, ou seja, maior energia. Da mesma forma como o tamanho do cristalito na direção (101) aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico (BUENO et al., 2015a), observa-se o deslocamento das bandas largas para energias mais altas na Figura 5.1. Considerando a direção (101), que é o pico mais intenso relacionado ao SnO_2 , o tamanho do cristalito estimado para a heteroestrutura com tratamento de 200°C/1 h é 7 nm, e para a heteroestrutura com tratamento de 400°C/20 min é de 11 nm, para a amostra de $\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$ com tratamento de 500°C/1 h é de 16 nm e para a amostra tratada a 1000°C é de 19 nm. A Tabela 5.1 mostra um resumo da estimativa do tamanho médio dos cristalitos calculados na direção (101) de SnO_2 dessas amostras. Observando todas essas emissões, onde de modo geral, o maior cristalito induz uma banda larga em maior energia, os resultados são diferentes do que se esperaria para bandas geradas a partir de confinamento quântico, já que cristalitos menores forçariam uma sobreposição das transições do *bulk* com energias próximas, transformando em uma transição única e intensa, de modo que a redução de tamanho da partícula deslocaria a emissão para energias maiores (ALIVISATOS, 1996). Em nosso caso, o deslocamento da emissão para energias maiores se dá com o aumento de tamanho do cristalito.

Tabela 5.1 – Estimativa do tamanho médio dos cristalitos obtido a partir do gráfico de DRX para a heteroestrutura GaAs/ $\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$ e filmes de $\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$, referente a direção (101) de SnO_2 .

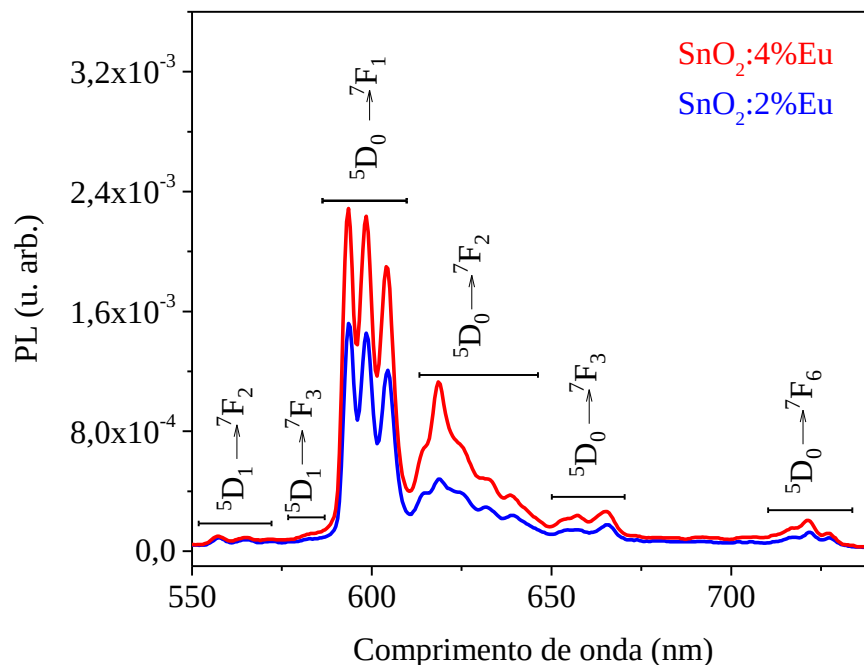
Amostra	Tamanho do cristalino (nm)
GaAs/ $\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$ com T. T. 200°C/1 h	7 ± 1
GaAs/ $\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$ com T. T. 400°C/20 min	11 ± 2
$\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$ com T. T. 500°C/1 h	16 ± 2
$\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$ em quartzo com T. T. 1000°C/1 h	19 ± 2

Fonte: elaborada pela autora.

A origem da banda principal de luminescência do pico centrado em 390 nm, para filmes de $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, é atribuída à transição de elétrons entre o nível doador (vacâncias de oxigênio) e o nível aceitador formado por íons de antimônio (Sb) (WANG et al., 2005). Entretanto, é muito mais comum um íon de terra-rara trivalente, tal como Eu^{3+} , formar um nível aceitador em SnO_2 , que um íon de Sb, cujo estado predominante é pentavalente (GERALDO et al., 2007; GERALDO et al., 2010). Os terras-raras não apresentam um íon pentavalente. Então, é esperado que a banda larga observada na Figura 5.1 para todas as amostras, seja relacionada com a transição de elétrons entre o nível doador, formado por vacâncias de oxigênio (XU et al., 2012), e o nível aceitador formado por íons Eu^{3+} . O domínio do estado de oxidação 3+ do Eu também justifica a alta compensação de carga, conforme determinado pela caracterização elétrica (MORAIS et al., 2008b).

A Figura 5.2 mostra o espectro de emissão para as pastilhas de SnO_2 dopadas com 2 e 4% de Eu, e tratamento térmico de 1000°C.

Figura 5.2 – Espectro de fotoluminescência das pastilhas de $\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$ e $\text{SnO}_2:4\%\text{Eu}$. Excitação: linha 350 nm do laser Kr^+ .



Fonte: BUENO et al., 2015a.

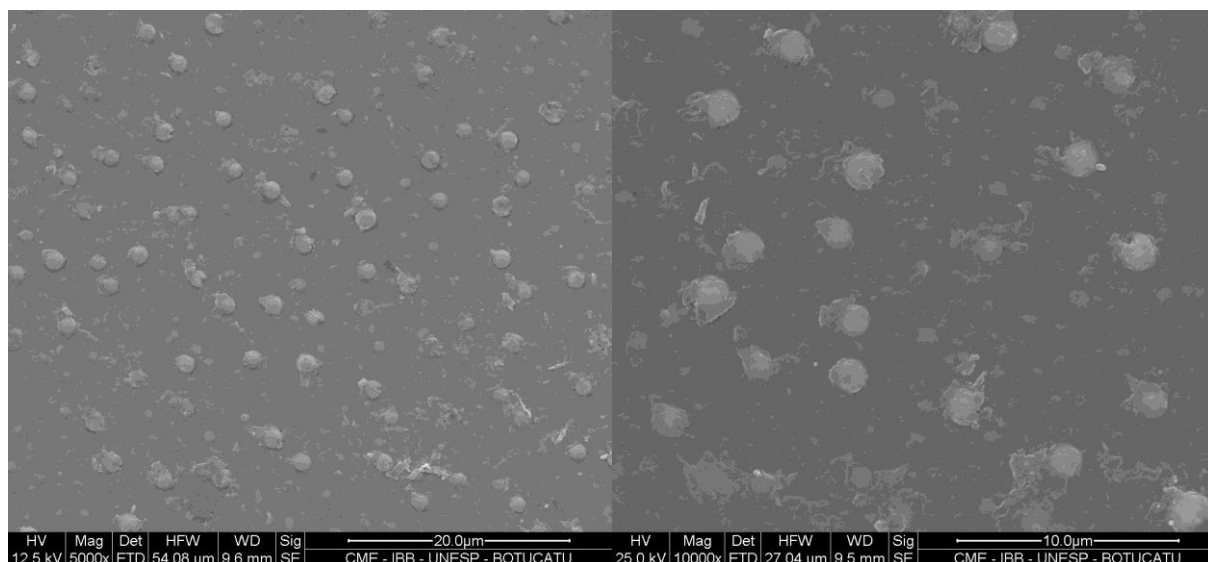
Os espectros de emissão das pastilhas de SnO₂ dopadas com Eu não apresentam banda larga, mas apenas picos de emissão característicos do Eu³⁺, sendo definidos bem mais claramente. Os picos estão localizados, aproximadamente, nas posições: 557, 565 e 572 nm (transição ⁵D₁→⁷F₂), 583 nm (transição ⁵D₁→⁷F₃), 593, 598 e 604 nm (transição ⁵D₀→⁷F₁), 614, 618 e 625 nm (transição ⁵D₀→⁷F₂), 633, 638 e 657 nm (transição ⁵D₀→⁷F₃), e 716, 721 e 727 nm (transição ⁵D₀→⁷F₆). Os picos referentes à transição ⁵D₀→⁷F₁ são os mais intensos, por isso é possível observá-los mais facilmente. É evidente que a amostra com maior porcentagem de dopante mostra picos mais intensos, mas todas as posições dos picos são mantidas, independente da concentração do dopante. Outra característica interessante é que a excitação com a linha de 350 nm do laser Kr⁺ conduz à transição ⁵D₀→⁷F₁ como a mais intensa, ao contrário da excitação com o quarto harmônico de um laser Nd:YAG (266 nm), para o mesmo tipo de amostra, com dopagem elevada de Eu³⁺, onde a transição ⁵D₀→⁷F₂ é a mais intensa. A razão de assimetria, definida pela razão entre as linhas (⁵D₀→⁷F₂)/(⁵D₀→⁷F₁), é muito menor no presente caso, indicando emissão dominante do íon localizado em sítios simétricos, por exemplo Eu³⁺ substitucional para Sn⁴⁺ na rede de SnO₂ (BRITO et al., 1997; RIBEIRO; PULCINELLI; SANTILLI, 1992; MORAIS et al., 2002). Isso é bastante inesperado para amostras com dopagens tão altas como 2at.% e 4at.% de Eu³⁺ onde a baixa solubilidade (0,05-0,06at.% (MATSUOKA; TOHDA; NITTA, 1983)) é responsável por uma concentração muito maior de Eu em sítios assimétricos, por exemplo, em íons localizados na superfície do grão. Isto pode ser explicado por uma excitação bastante eficiente de sítios simétricos fornecidos pela linha de 350 nm do laser de Kr⁺, que é muito mais próximo ao *bandgap* do SnO₂ do que a linha de 266 nm, do laser de Nd:YAG, sendo responsável pela transferência de energia mais eficiente da transição banda-a-banda do SnO₂ aos íons substitucionais de Eu³⁺.

A banda larga não é mais observada neste caso, sendo provavelmente destruída pelo tratamento térmico à temperatura mais elevada. No entanto, para o filme tratado a mesma temperatura (Figura 5.1), ainda há a existência dessa banda larga, uma vez que provavelmente o arranjo nos filmes deve ser mais rígido, o que permite menor relaxação e difusão das espécies de oxigênio. Nos pós a temperatura deve proporcionar a difusão de espécies de oxigênio adsorvidas que recombina com vacâncias de oxigênio, diminuindo o número de vacâncias disponíveis para a transição de elétrons entre este nível doador ao nível aceitador formado por íons Eu³⁺, o que estaria em bom acordo com a hipótese de Wang e colaboradores (2005). Além disso, a recuperação geral da estrutura fornecida pelo tratamento térmico em tempo maior e temperatura mais elevada, certamente está diminuindo o número de defeitos de rede,

diminuindo a concentração dos centros luminescentes introduzidos não intencionalmente, como relatados por Kim e colaboradores (2000).

A Figura 5.3 mostra imagens obtidas via MEV da superfície da heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu com tratamento térmico de 400°C/20 min com duas magnitudes diferentes: 5000 e 10000X. Através desta figura é possível verificar que a camada de SnO₂, que é a camada mais externa da heteroestrutura, não apresenta uma superfície homogênea. Observa-se, assim, que existem partículas (aglomerados) na superfície do filme.

Figura 5.3 – Micrografias obtidas por MEV da superfície da heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu com tratamento térmico de 400°C/20 min. As barras de escala estão mostradas na base de cada figura, sendo 20,0 e 10,0 µm, respectivamente.

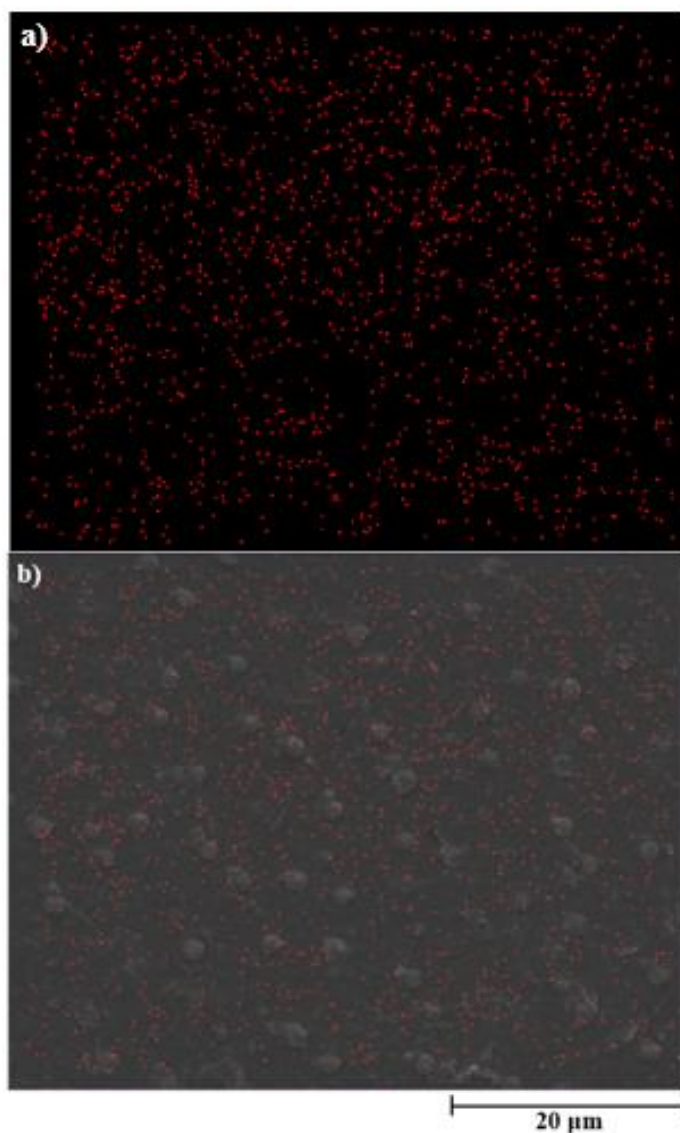


Fonte: BUENO et al., 2015a.

Na Figura 5.3 observa-se regiões mais claras, como se fossem partículas mais externas da superfície, que serão designadas como “bolas” de agora em diante. Esse nome é bastante evidente ao se visualizar o aspecto que as mesmas apresentam. Para se verificar a composição das mesmas, essa heteroestrutura também foi submetida à análise por EDX em diversos pontos da superfície da amostra (BUENO et al., 2015a), mostrando uma variação de até 700% da composição relativa Eu/Sn. As bolas parecem ser muito importantes nessa variação, por exemplo, regiões que estão centralizadas nas bolas, apresentam alta concentração de Eu. Em outro ponto, a região que possui a mais alta concentração de Eu, está localizada na

vizinhança de várias bolas. No entanto, essa não é a regra absoluta, pois existem algumas bolas que não apresentam uma concentração de Eu muito alta. A Figura 5.4(a) mostra uma imagem de campo geral, mostrando as regiões ricas em európio (pontos vermelhos), para a heteroestrutura tratada a 400°C/20 min, feita simultaneamente à medida de MEV com magnitude de 5000X, enquanto que a Figura 5.4(b) mostra a sobreposição da imagem de campo geral do Eu nessa imagem de MEV.

Figura 5.4 – (a) Imagem de campo geral para o Eu na amostra GaAs/SnO₂:2%Eu tratada a 400°C/20 min. **(b)** Sobreposição da imagem de campo geral para o Eu na região (MEV) onde foi feita a medida.

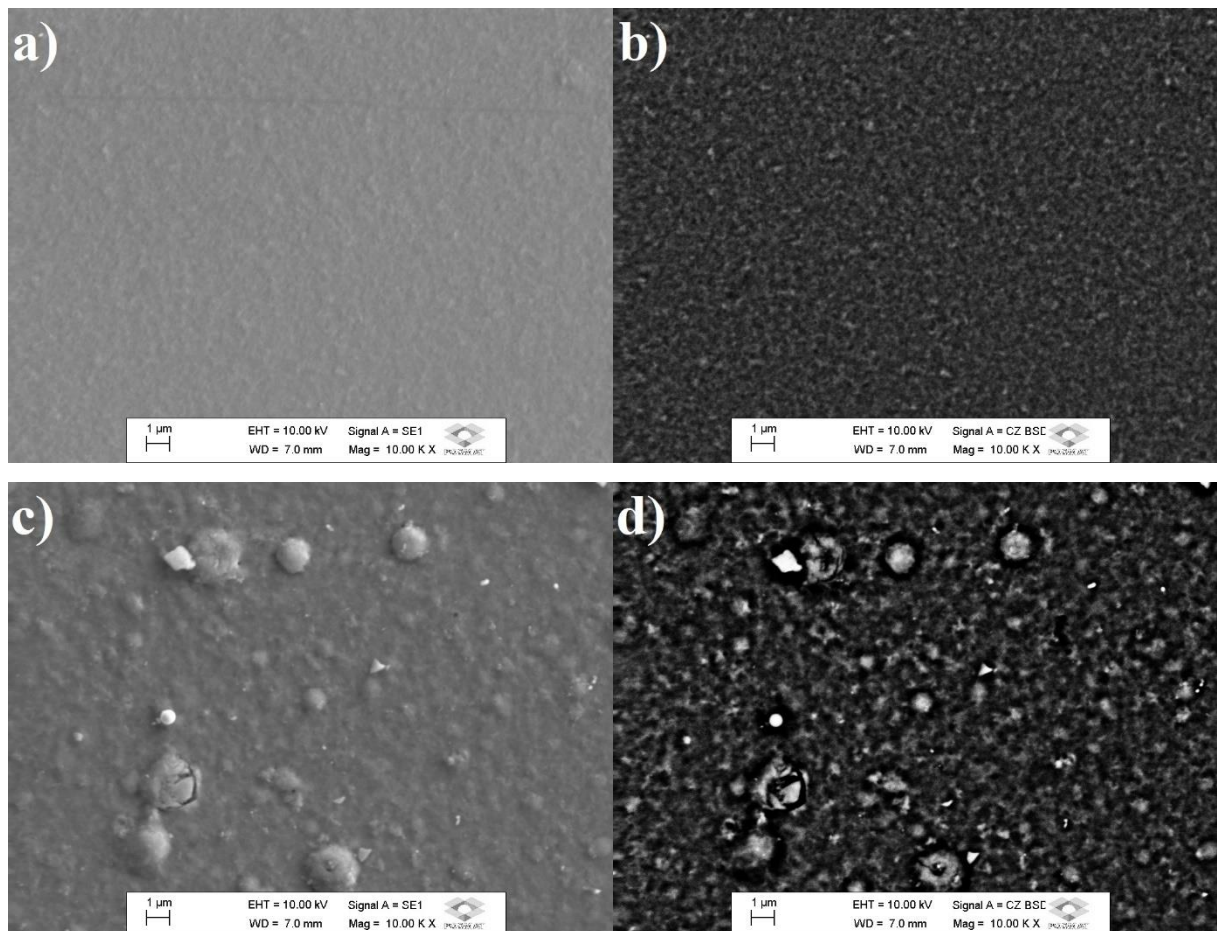


Fonte: elaborada pela autora.

Observando a Figura 5.4 verifica-se que a distribuição do Eu é por toda a amostra, porém não é totalmente homogênea. É possível ressaltar que algumas regiões parecem ter maior concentração de Eu, em concordância com o aglomerado dessas bolas na superfície ou com a presença dessas bolas mais “profundas” na amostra (Figura 5.4 (b)), enquanto que em pequenas regiões da superfície não se observa a presença de Eu. Isso corrobora a conclusão de que existem regiões da amostra que concentram mais Eu do que outras.

A Figura 5.5 mostra os resultados das medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), e difração de elétrons retroespalhados (EBSD) da superfície, que foram realizadas nas amostras da heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu tratada a 200°C/1 h e no filme fino de SnO₂:2%Eu.

Figura 5.5 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) (magnitude 10000X) de: amostras **(a)** SnO₂:2%Eu e **(c)** GaAs/SnO₂:2%Eu tratada a 200°C/1 h. Difração de elétrons retroespalhados (EBSD) em microscópio eletrônico de varredura: amostras **(b)** SnO₂:2%Eu e **(d)** GaAs/SnO₂:2%Eu tratada a 200°C/1 h.



Fonte: BUENO et al., 2015a.

A micrografia da superfície do filme $\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$ (Figura 5.5(a)) mostra uma superfície mais uniforme quando comparada às micrografias das heteroestruturas (Figuras 5.3 e 5.5(c)). Apesar de não mostrada aqui, a imagem da superfície da amostra da heteroestrutura com tratamento de 400°C por 20 minutos também exibe regiões mais claras (“bolas”), como se fossem partículas proeminentes na superfície. A Figura 5.5 também apresenta a difração de elétrons retroespalhados (*EBSD*) em microscópio eletrônico de varredura. É possível identificar os átomos com maior número atômico, como o Eu ou Sn (número atômico 63 e 50, respectivamente), nas regiões mais claras, enquanto que O, Ga e As (número atômico 8, 31 e 33, respectivamente), são escuros. Como os números atômicos do Eu e do Sn são muito próximos, não é possível identificar com precisão onde cada um desses íons estão preferencialmente localizados nessas regiões mais claras. Comparando, no entanto, as Figuras 5.5(b) e (d), é facilmente observado que as regiões em torno das bolas são ocupadas diferentemente, quando comparado com o resto da superfície. Isso reforça a hipótese de que a existência dessas bolas é oriunda da concentração diferenciada de Eu^{3+} na superfície de SnO_2 , quando o mesmo é depositado sobre GaAs.

Filmes finos com unidades básicas de nanocristalitos de SnO_2 crescidos em substratos InP (100) tipo-p, levam ao aparecimento de um pico dominante no espectro de luminescência, observado próximo a 3,13 eV (cerca de 396 nm) (KIM; LEE; YOON, 2000). Nenhuma explicação precisa, no entanto, foi encontrada, desde que isso poderia ser devido aos centros luminescentes na matriz SnO_2 , tais como nanocristais, ou defeitos no filme de SnO_2 . Considerando que a posição do pico não muda com a temperatura, existe uma série de razões possíveis para a luminescência, como os defeitos ou grãos nanocristalinos (confinamento quântico), ou níveis de defeitos associados com vacâncias de oxigênio ou átomos intersticiais de estanho, resultantes das dimensões nanométricas do filme de SnO_2 . Espectros de PL em filmes de SnO_2 dopado com Sb também foram reportados com intenso pico em 390 nm (cerca de 3,18 eV), e um pequeno patamar em 430 nm (cerca de 2,88 eV), juntamente com um pico largo em 520 nm (cerca de 2,38 eV), em amostras não tratadas termicamente (WANG et al., 2005). Em óxidos policristalinos, as vacâncias de oxigênio são conhecidas como sendo o defeito mais comum e, além disso, os íons de oxigênio difundidos recombinaem com as vacâncias de oxigênio, diminuindo a concentração dessas vacâncias. Após tratamento térmico em atmosfera ambiente a intensidade desse pico em 390 nm aumentou, o que significa que a diminuição do número de vacâncias de oxigênio ocasionada pelo tratamento não conduz à diminuição da intensidade do pico, mostrando assim, que as vacâncias de oxigênio sozinhas não desempenham

um papel importante na origem desse pico. WANG e colaboradores (2005) atribuíram essa banda à transição de elétrons entre o nível doador (vacâncias de oxigênio) e o nível aceitador formado por íons de antimônio (Sb) como comentado anteriormente.

Observando as Figuras 5.1 e 5.2, uma conclusão que pode ser tirada é de que a banda larga é uma característica de filmes. Além disso, a transição dominante do Eu^{3+} muda, já que para o pó a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ é a mais intensa, ao contrário da fotoluminescência para os filmes da heteroestrutura depositados em baixa temperatura (Figura 5.1), onde a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é a mais intensa. Observando cuidadosamente a Figura 5.1 parece que a intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ diminui para uma temperatura mais elevada, então, parece evidente que ela muda em alguma temperatura para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, que é a dominante para o filme de $\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$ depositado em substrato de quartzo. Em relação aos difratogramas (não mostrados aqui, porém um comportamento similar pode ser visto nas amostras reportadas na Seção 6.2), pode-se observar que para pós, os picos relacionados ao plano (110) é o mais intenso, enquanto que para o filme o pico mais intenso é relacionado ao plano (101). Esta mudança está provavelmente relacionada com o aparecimento da banda larga no filme e não no pó.

Filme fino de óxido dopado com Eu, onde se observou a luminescência, é um formato bastante conveniente, proporcionando acessibilidade para a construção e funcionamento de dispositivos luminescentes e eletroluminescentes, o que não acontece com o material na forma de pó. A combinação com o GaAs na forma de filmes de heteroestrutura proporciona uma emissão interessante, quando tratados termicamente em baixas temperaturas, a qual não foi observada a partir de filmes isolados de SnO_2 dopados com Eu. Na busca por uma compreensão completa do mecanismo que desvendasse este fenômeno, buscou-se a realização de medidas de XAFS usando radiação Síncrotron no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, Campinas, como também o estágio no Institut Néel, Grenoble-França, para a análise dessas medidas, além de medidas de MEV em novas amostras, para auxiliar em tais análises.

6 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Neste capítulo são descritos os princípios da técnica de difração de raios-X (DRX), como também os parâmetros utilizados durante a realização das medidas utilizando esta técnica, visando a apresentação dos resultados e da análise das amostras via DRX.

6.1 Difração de raios-X

Os raios-X são radiações eletromagnéticas cujos comprimentos de onda estão compreendidos na faixa de 0,5 a 2,5 Å (CULLITY; STOCK, 2001), produzidas quando um feixe de elétrons de alta energia, acelerado por uma diferença de potencial, é freado ao atingir um alvo. A desaceleração de elétrons pelo material do alvo causa a emissão de um espectro contínuo de radiação eletromagnética (EISBERG; RESNICK, 1979), o qual possui picos específicos dependendo do material do alvo. No nosso caso, o alvo é de cobre, com emissões K_α e K_β muito bem definidas. Quando uma dessas emissões é selecionada, como por exemplo, K_α , e é incidida em um material, onde os átomos se encontram regularmente espaçados em um retículo cristalino, o comprimento de onda λ dessa radiação incidente possui a ordem do espaçamento dos átomos. Isso gera o fenômeno de difração, ocorrendo interferência construtiva para certos ângulos de incidência e interferência destrutiva para outros. A interferência construtiva apenas ocorre se a distância percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de λ . Como essa interferência construtiva ocorre para ângulos bem definidos para cada material, o difratograma de raios-X permite a identificação do material irradiado.

As medidas de difração de raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Rigaku modelo D/MAX – 2100/PC equipado com uma fonte de radiação de Cu ($K_\alpha = 1,5405$ Å), e um filtro de Ni para atenuação da radiação referente à linha K_β , estando sob coordenação da Prof^a. Adj. Dayse Iara dos Santos na Faculdade de Ciências, Unesp de Bauru. As medidas nas amostras de filmes finos foram feitas usando o método do ângulo rasante com incidência em ângulo de 1,5°, onde, o próprio substrato contendo o filme foi colocado no suporte do equipamento. Os filmes finos analisados por esta técnica foram: GF2, SF1, SF2, SF3, HET3 (A, B) e HET4 (A, B). Em relação às medidas feitas em amostras de pó de SnO₂ dopado com 2

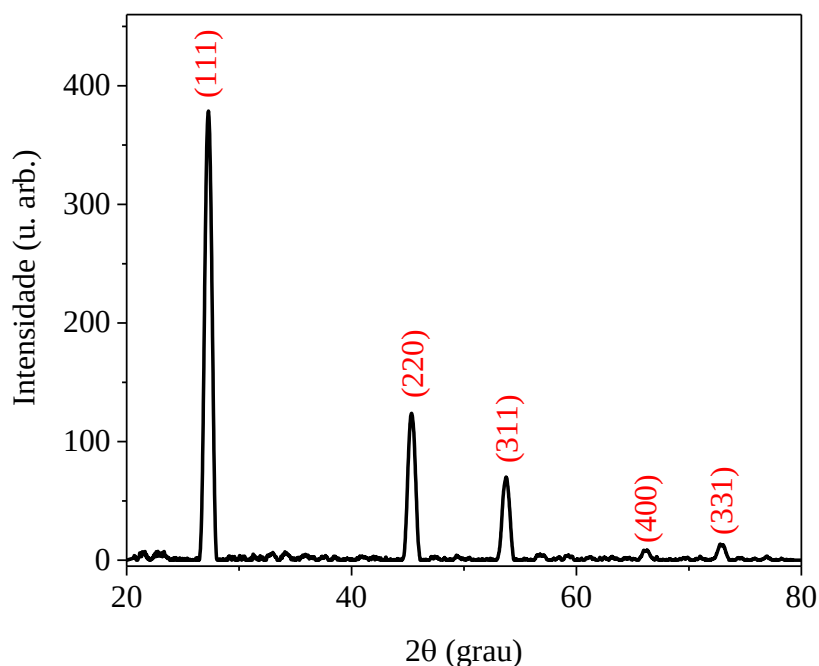
e 4% de Eu (SP1 e SP2, respectivamente), foram feitas usando o método do pó. O intervalo para todas as medidas realizadas foi de 20° a 80° com uma velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$ e um passo de $0,02^\circ$, sendo usados 40 kV e 20 mA.

6.2 Propriedades estruturais

A estrutura cristalina das amostras foi avaliada a partir de medidas de difração de raios-X. Todos os resultados experimentais foram comparados com as fichas padrão JCPDS 32-0389 e 41-1445 (JCPDS, 2003), para os materiais GaAs e SnO_2 , respectivamente, que se referem a estruturas cúbica e tetragonal tipo rutilo. Em todas as figuras referentes a medidas de difração de raios-X foi feito um tratamento dos dados usando os itens suavização (*smoothing*), para atenuar os ruídos, entre eles o ruído de fundo (*background*), além da ferramenta responsável por minimizar a linha de difração $K_{\alpha 2}$ do Cu, pois a emissão K_α é composta das linhas $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$.

A Figura 6.1 mostra o difratograma de raios-X para o filme GF2.

Figura 6.1 – Difratoograma de raios-X para filme fino GF2 com tratamento térmico de 150°C/30 min. Planos cristalinos referentes à ficha cristalográfica JCPDS 32-0389 (GaAs, sistema cúbico) são identificados.

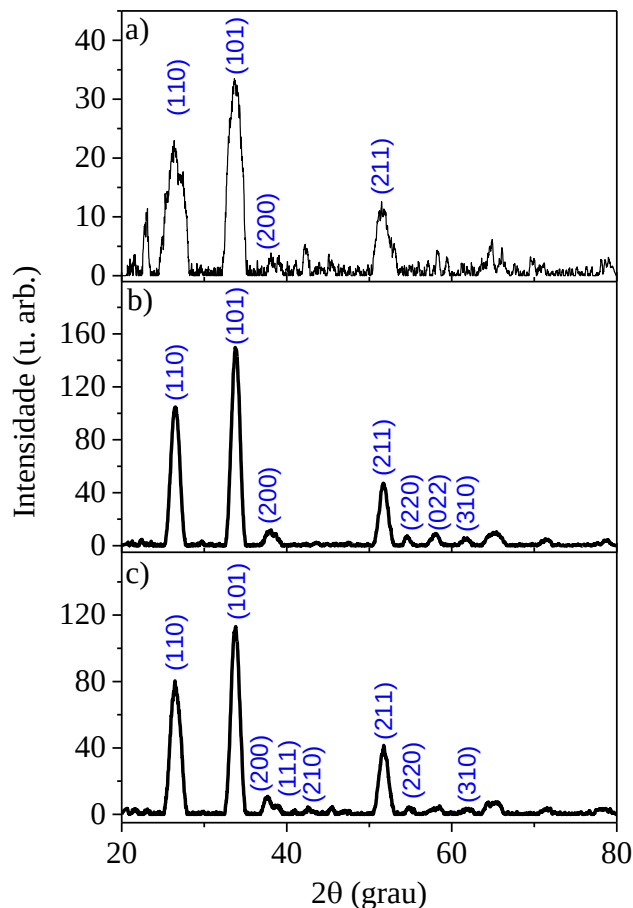


Fonte: elaborada pela autora.

Observando o difratograma da Figura 6.1, nota-se claramente cinco picos referentes às direções cristalográficas indicadas na figura, as quais são consistentes com as direções do padrão JCPDS 32-0389 de GaAs, com estrutura cúbica. Esses cinco picos são característicos dos planos (111), (220), (311), (400) e (331), sendo o pico referente ao plano (111) o de maior intensidade. Mesmo em filmes obtidos com outra técnica de deposição (evaporação *flash*), é possível verificar que esta direção possui maior intensidade (CAMPOMANES; UGUCIONE; SILVA, 2002).

A Figura 6.2 mostra o difratograma de raios-X dos filmes de SnO₂:Eu (amostras SF1, SF2 e SF3).

Figura 6.2 – Difratoograma de raios-X para filme finos de $\text{SnO}_2\text{:Eu}$ com tratamento térmico de $500^\circ\text{C}/1\text{ h}$: **(a)** 0,05%Eu (SF1), **(b)** 0,1%Eu (SF2) e **(c)** 2%Eu (SF3). Planos cristalinos referentes à ficha cristalográfica JCPDS 41-1445 (SnO_2 , sistema tetragonal, estrutura rutilo) são identificados.



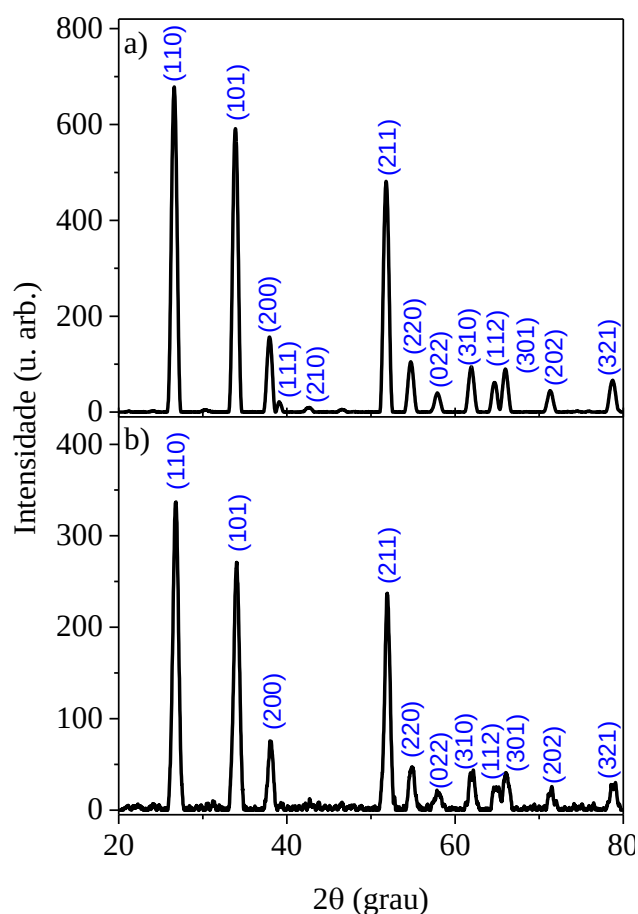
Fonte: elaborada pela autora.

Comparando a posição dos picos dos difratogramas da Figura 6.2 com o padrão JCPDS 41-1445 de SnO_2 , é possível verificar que o filme fino apresenta estrutura do tipo rutilo na fase cassiterita para as três amostras. Em relação às diferentes dopagens de Eu, aparentemente a presença de Eu^{3+} causa variação do parâmetro de rede no SnO_2 , como pode ser observado pelas diferenças na largura a meia-altura dos picos entre os difratogramas da Figura 6.2. Entretanto, foi verificado que para xerogéis de $\text{SnO}_2\text{:Eu}$ a tetragonalidade (razão c/a) não varia com o aumento da dopagem de Eu de 0,5 a 1,0at.%, assim o excesso de dopante segrega na superfície das partículas (MORAIS, 2008). Não é possível verificar isso para os difratogramas referentes a filmes da Figura 6.2. Para a amostra SF1 (dopagem de 0,05% de Eu) foram identificados quatro picos característicos de SnO_2 correspondentes aos planos: (110),

(101), (200) e (211). Para a amostra SF2 (dopagem de 0,1% de Eu) sete picos foram identificados, referentes aos planos: (110), (101), (200), (211), (220), (022) e (310). Para a amostra SF3 (dopagem de 2% de Eu), através do padrão foram identificados oito picos característicos do SnO₂, correspondentes aos planos: (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220) e (310). O difratograma de raios-X indica que o pico mais intenso é o referente ao plano (101) nas três amostras. Picos característicos de impurezas não são observados. O pico que aparece em 23,02°, antes do referente ao plano (110), na amostra SF1, é devido ao SiO₂ do substrato.

A Figura 6.3 apresenta o difratograma de raios-X para o pó de SnO₂ dopado com 2% de Eu (SP1) e 4% de Eu (SP2).

Figura 6.3 – Difratograma de raios-X para pó de SnO₂ dopado com: **(a)** 2% de Eu (SP1) e **(b)** 4% de Eu (SP1). Planos cristalinos referentes à ficha cristalográfica JCPDS 41-1445 (SnO₂, sistema tetragonal, estrutura rutilo) são identificados.



Fonte: elaborada pela autora.

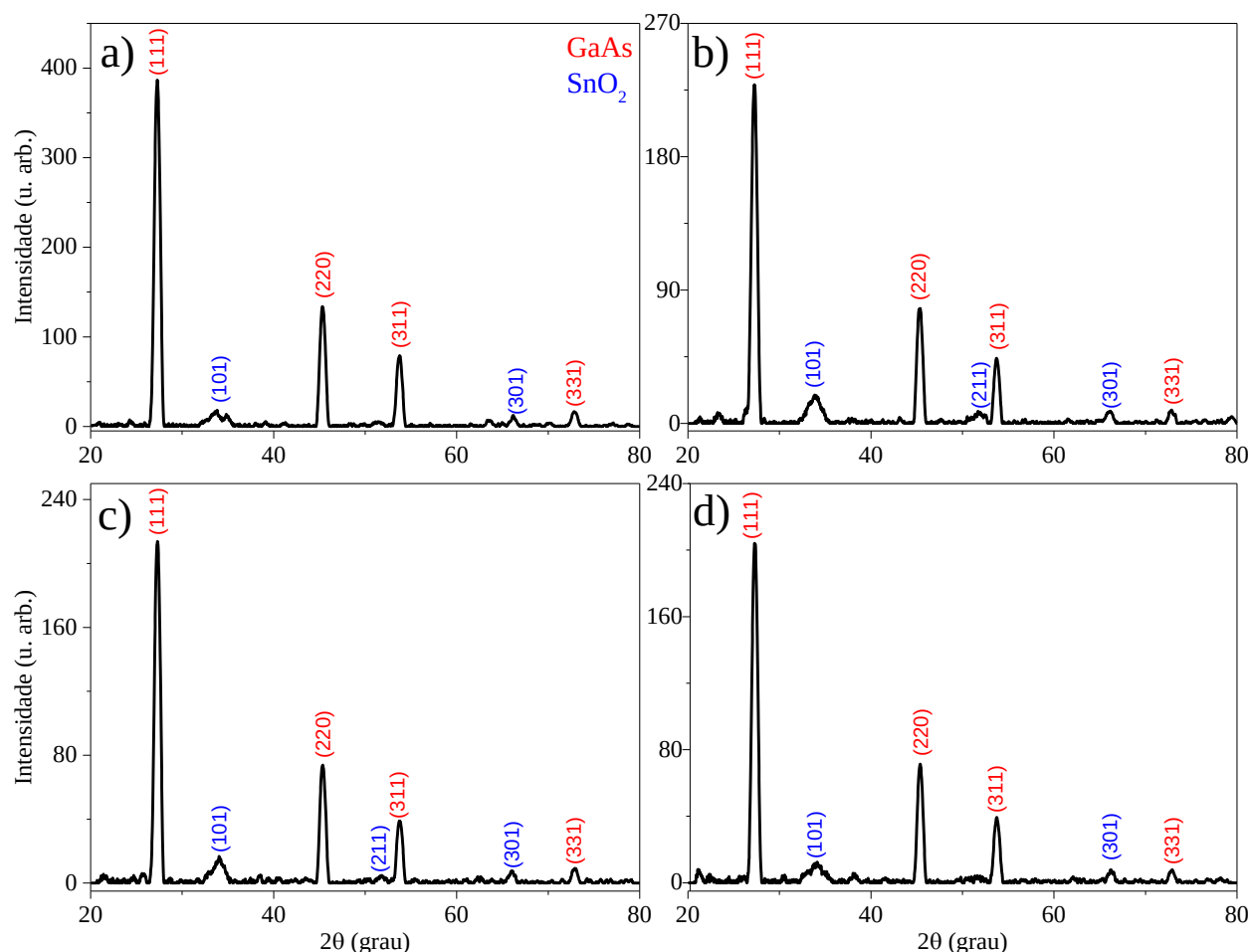
Comparando a posição dos picos do difratograma da Figura 6.3(a) com o padrão JCPDS 41-1445, identifica-se treze picos referentes às direções cristalográficas do SnO₂: (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310), (112), (301), (202) e (321). Apesar do difratograma da Figura 6.3(b) ser um pouco mais ruidoso, é possível identificar onze picos referentes às direções cristalográficas do SnO₂ através do padrão JCPDS 41-1445: (110), (101), (200), (211), (220), (002), (310), (112), (301), (202) e (321). Os pós também apresentam estrutura do tipo rutilo na fase cassiterita. Picos característicos de impurezas não são observados.

O xerogel dopado com 2%Eu (Figura 6.3(a)) apresenta um padrão de difração melhor definido com a razão ruído e intensidade do pico (110) baixa, ao contrário do xerogel com 4%Eu (Figura 6.3(b)), no qual essa relação é mais alta. Isso acontece porque uma menor concentração de dopante interfere menos no arranjo da matriz de SnO₂, levando a cristaltos maiores quando comparado ao pó com maior concentração (MORAIS et al., 2005).

De acordo com as Figuras 6.2 e 6.3, verifica-se que o pico mais intenso para o pó (Figura 6.3) é o referente ao plano cristalográfico (110), enquanto que para o filme (Figura 6.2) o pico mais intenso é o referente ao plano (101), o mesmo reportado anteriormente para filmes de SnO₂ depositado por *dip-coating* com 10 ou mais *dips* (RAY; KARANJAI; DASGUPTA, 1998). O pico mais intenso para SnO₂ reportado na literatura é, em geral, o referente à direção (110), então é possível que o método utilizado neste trabalho para a deposição dos filmes seja responsável por essa mudança, já que tanto o estudo com xerogéis preparados por outro método, como o método gel poliacrilamida calcinados em diferentes temperaturas (FU et al., 2005), assim como em filmes finos de SnO₂ preparados por *rf-sputtering* reativo (GUI et al., 2010), e deposição por *laser* pulsado (CHEN et al., 2003), também apresentaram essa mesma direção (110) como a mais intensa, similar ao que acontece nesse trabalho com os pós.

A Figura 6.4 mostra os resultados obtidos para as amostras HET3A, HET3B, HET4A e HET4B.

Figura 6.4 – Difratoograma de raios-X das heteroestruturas com tratamento térmico de 200°C/1 h: **(a)** GaAs/SnO₂:0,05%Eu (HET4A), **(b)** GaAs/SnO₂:0,1%Eu (HET4B) e **(c)** GaAs/SnO₂:2%Eu (HET3A). **(d)** GaAs/SnO₂:2%Eu com tratamento térmico de 400°C/20 min (HET3B). Planos cristalinos referentes às fichas cristalográficas JCPDS 32-0389 (GaAs, sistema cúbico) e JCPDS 41-1445 (SnO₂, sistema tetragonal, estrutura rutilo) são identificados.



Fonte: elaborada pela autora.

Através das Figuras 6.4(a) e (d) (amostras HET4A e HET3B, respectivamente), foram identificados quatro picos característicos de GaAs, e dois picos de SnO₂, e através das Figuras 6.4(b) e (c) (amostras HET4B e HET3A, respectivamente), pode-se identificar quatro picos característicos de GaAs, além de três picos característicos do SnO₂.

De acordo com as Figuras 6.4(c) e (d), em relação aos picos característicos de SnO₂, verifica-se que a largura dos picos de difração diminuiu com o aumento da temperatura de tratamento térmico, ocasionando um aumento no tamanho dos cristalitos, enquanto que em relação ao pico de GaAs, o valor continuou praticamente o mesmo para as duas temperaturas

de tratamento térmico. Isso sugere que o tratamento deve estar influenciando a cristalização da camada mais externa, de SnO_2 , deixando a de GaAs, mais profunda, praticamente inalterada.

7 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Com o objetivo de se confirmar os resultados da morfologia das amostras de heteroestruturas com emissão de Eu^{3+} , como relatado no Capítulo 5, novas amostras foram produzidas. Assim, neste capítulo são descritos os princípios das técnicas de microscopia utilizadas para caracterizar essas amostras, e apresentados os principais resultados obtidos em relação à investigação das propriedades morfológicas da heteroestrutura $\text{GaAs}/\text{SnO}_2\text{:Eu}$, além de trazer resultados de filmes finos de GaAs e SnO_2 dopado com Eu.

7.1 Microscopia eletrônica de varredura

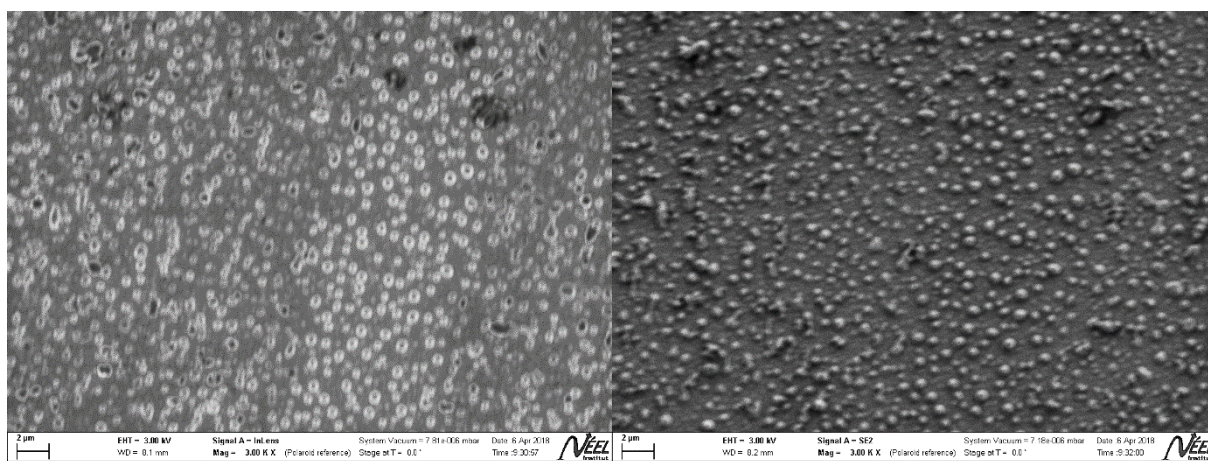
A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma ferramenta de investigação extremamente útil, na qual a superfície de uma amostra a ser examinada, mantida sob condições de vácuo, é rastreada com um feixe de elétrons, sendo que o feixe de elétrons refletido é coletado e então incidido à mesma taxa de varredura sobre um tubo de raios catódicos. Assim, a imagem representa as características da superfície da amostra. O aumento é obtido pela relação entre a área varrida da amostra e a área da tela do tubo. A resolução da medida depende do sinal utilizado. Para a realização das imagens, as amostras foram fixadas em um porta-amostra, e as medidas foram realizadas no aparelho de microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (*field emission scanning electron microscope, FESEM*) modelo Zeiss Ultra Plus no Institut Néel – Grenoble, França. As medidas de MEV foram feitas nas amostras GF1, SF3, HET3A e HET3B, e no aparelho de microscopia eletrônica modelo LSF35 da Carl Zeiss no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varreduras – Faculdade de Ciências, Bauru.

7.2 Morfologia

Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da heteroestrutura $\text{GaAs}/\text{SnO}_2\text{:2\%Eu}$ tratadas a $200^\circ\text{C}/1\text{ h}$ e $400^\circ\text{C}/20\text{ min}$, foram feitas para analisar a

configuração da heteroestrutura formada, com o intuito de se conhecer melhor a morfologia das amostras depositadas, deste modo, as medidas realizadas do filme fino de GaAs e de SnO₂, também foram feitas para que assim pudesse ser feita a análise da diferença existente na superfície dessas amostras. A Figura 7.1 mostra micrografias (MEV) da superfície do filme fino de GaAs (GF2).

Figura 7.1 – Micrografia obtida por FESEM da superfície do filme fino de GaAs. O aumento e barra de escala mostrados são 3000X e 2 µm, respectivamente. As figuras pertencem à mesma região da amostra, porém coletadas com detectores diferentes: detector *InLens* (esquerda) e detector *SE2* (direita).

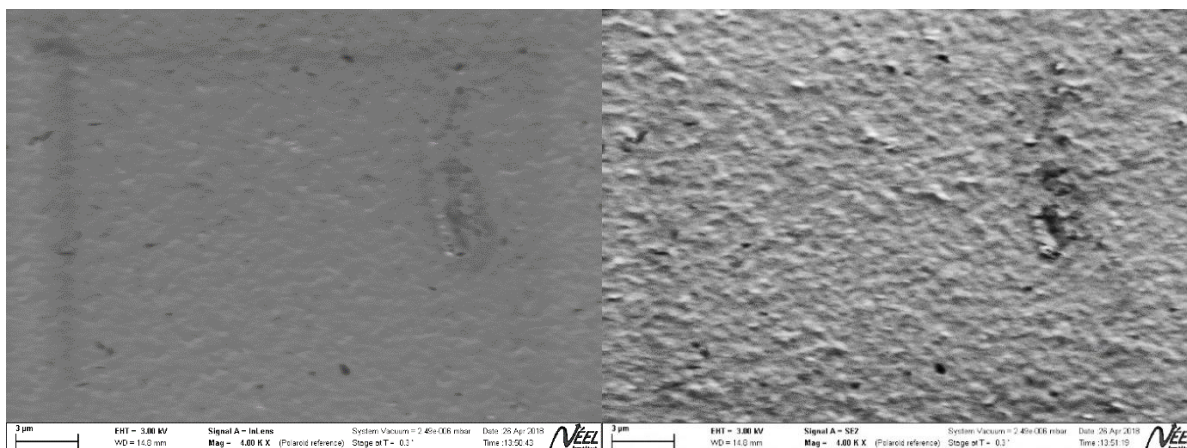


Fonte: elaborada pela autora.

O detector *SE2* é responsável por visualizar os elétrons gerados pela ionização da amostra. Assim os elétrons, chamados de elétrons secundários, são coletados em um detector em um ângulo com o feixe de elétrons primário e são excelentes para mostrar a topografia, ou características da superfície, de uma amostra. O detector *InLens*, ao contrário do detector *SE2*, apresenta imagens com profundidade bidimensionais, ou seja, trata-se de imagens apenas da superfície da amostra, sem profundidade. O sinal deste detector é produzido quase inteiramente através da detecção dos elétrons *SE1*, os quais são gerados diretamente no local onde o feixe de elétrons primário impactou, local de onde deixam a superfície da amostra. As imagens não incluem quaisquer sinais gerados por elétrons retroespalhados.

Através da Figura 7.1 é possível observar que a camada de GaAs possui uma superfície homogênea, porém com a existência de partículas (aglomerados), assemelhando a pequenas bolas. A Figura 7.2 mostra as micrografias da amostra SF3.

Figura 7.2 – Micrografia obtida por FESEM da superfície do filme fino de SnO_2 . O aumento e barra de escala mostrados são 4000X e 3 μm , respectivamente. As figuras pertencem à mesma região da amostra: detector *InLens* (esquerda) e detector *SE2* (direita).

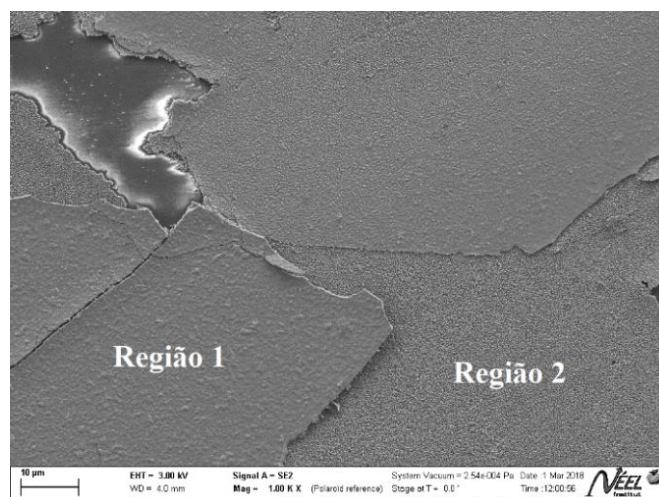


Fonte: elaborada pela autora.

A micrografia do filme SF3 (Figura 7.2) mostra uma superfície mais uniforme quando comparada às micrografias do filme de GaAs (Figura 7.1), sendo muito similar à superfície do filme de SnO_2 :2%Eu mostrado na Figura 5.5(a), que se refere a uma superfície sem aglomerados.

Com o conhecimento das micrografias separadamente dos dois materiais utilizados para o crescimento da heteroestrutura GaAs/ SnO_2 :Eu, a medida foi realizada em duas amostras dessa heteroestrutura, uma com tratamento térmico de 200°C por 1 hora, e outra com tratamento térmico de 400°C durante 20 minutos da camada mais externa de SnO_2 . As imagens para a amostra HET3A estão na Figura 7.3.

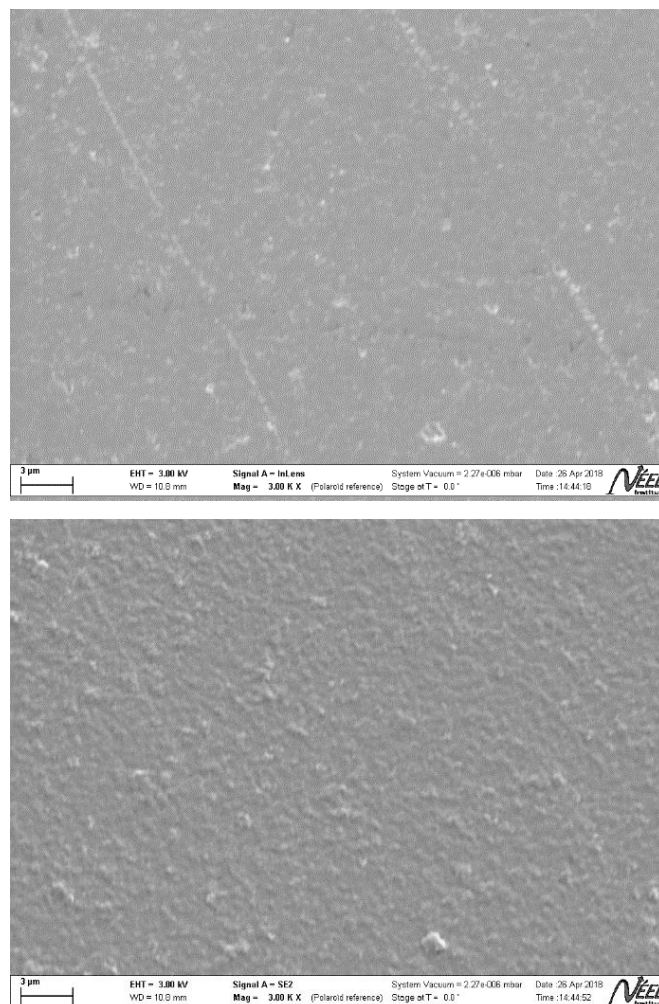
Figura 7.3 – Micrografia obtida por *FESEM* da superfície da heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu tratada a 200°C/1 h pelo detector *SE2*. O aumento e barra de escala mostrados são 1000X e 10 µm, respectivamente. A figura identifica duas regiões com a topografia distintas.



Fonte: elaborada pela autora.

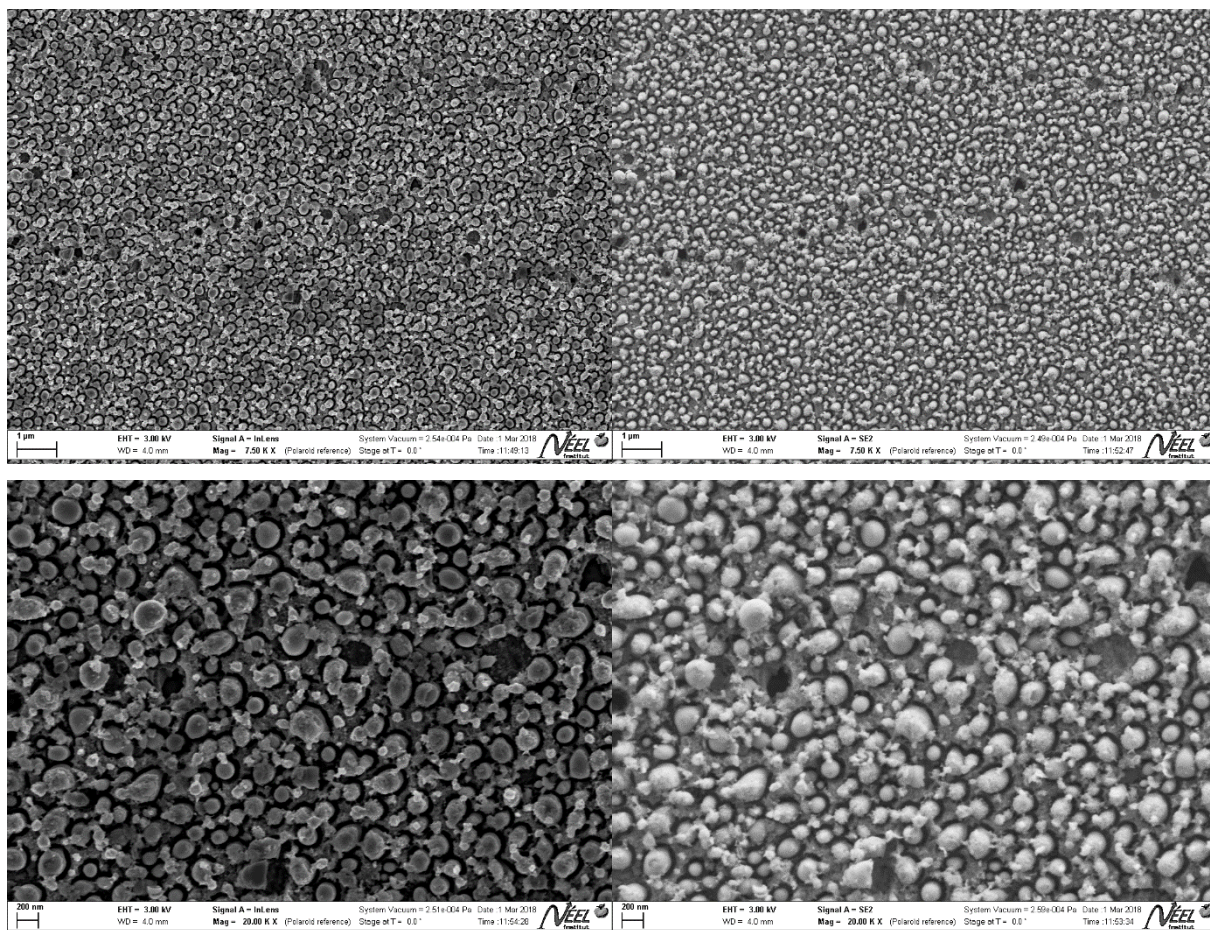
É possível verificar que a camada de SnO₂, que é a camada mais externa da heteroestrutura na Figura 7.3, não apresenta uma superfície completamente homogênea. Por isso as imagens das Figuras 7.4 (Região 1) e 7.5 (Região 2) foram obtidas para melhor visualização das diferentes regiões do filme.

Figura 7.4 – Micrografia obtida por *FESEM* da superfície da heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu tratada a 200°C/1 h pelo detector *InLens* (parte superior) e *SE2* (parte inferior) da Região 1 da amostra HET3A. O aumento e barra de escala mostrados são 3000X e 3 μ m, respectivamente.



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 7.5 – Micrografia obtida por FESEM da superfície da heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu tratada a 200°C/1 h pelo detector *InLens* (esquerda) e *SE2* (direita) da Região 2 da amostra HET3A. O aumento e barra de escala mostrados são: 7500X e 1 µm (parte superior), e 20000X e 200 nm (parte inferior), respectivamente.



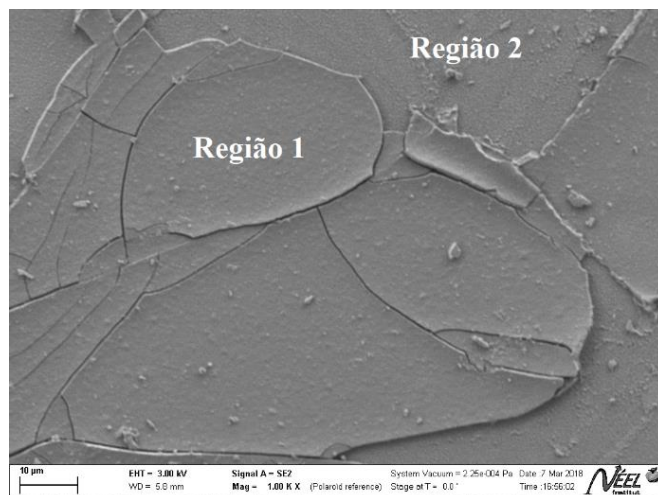
Fonte: elaborada pela autora.

Comparando as duas últimas figuras, pode-se observar que existe uma pequena diferença entre as regiões do filme da heteroestrutura tratada a 200°C/1 h. Apesar das magnitudes diferentes, a Região 1 (Figura 7.4) apresenta uma superfície mais homogênea, apenas quando comparada à Região 2, como se a deposição de SnO₂ “cobrisse” melhor a camada inferior (GaAs), enquanto que a Região 2 (Figura 7.5) mostra partículas (aglomerados) na superfície do filme, como se a deposição da camada superior (SnO₂) não “cobrisse” a camada inferior. Assim a Região 1 se assemelha mais à superfície de SnO₂ (Figura 7.2), enquanto que a Região 2 parece com a superfície de GaAs (Figura 7.1).

A Figura 7.6 mostra as micrografias obtidas da amostra HET3B (heteroestrutura tratada a 400°C/20 min).

Figura 7.6 – Micrografia obtida por *FESEM* da superfície da heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu tratada a 400°C/20 min pelo detector *SE2*. O aumento e barra de escala mostrados são 1000X e 10 µm, respectivamente.

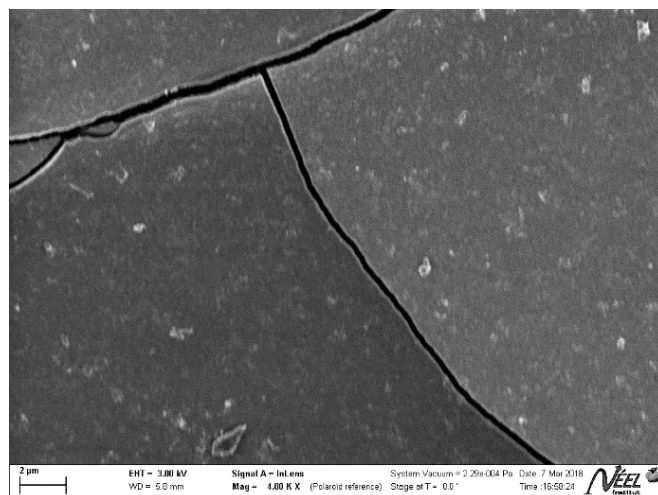
A figura identifica duas regiões com a topografia distintas.



Fonte: elaborada pela autora.

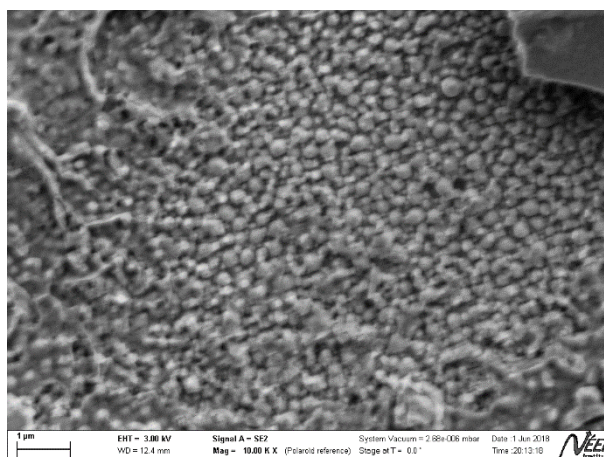
Observa-se na Figura 7.6 que a camada de SnO₂, que é a camada mais externa da heteroestrutura HET3B na Figura 7.6, assim como a amostra HET3A, não apresenta uma superfície homogênea, então as micrografias das Figuras 7.7 (Região 1) e 7.8 (Região 2) foram feitas para melhor visualização das diferenças existentes dessas regiões do filme.

Figura 7.7 – Micrografia obtida por *FESEM* da superfície da heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu tratada a 400°C/20 min pelo detector *SE2* da Região 1 da amostra HET3B. O aumento e barra de escala mostrados são 4000X e 2 µm, respectivamente.



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 7.8 – Micrografia obtida por *FESEM* da superfície da heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu tratada a 400°C/20 min pelo detector *SE2* da Região 2 da amostra HET3B. O aumento e barra de escala mostrados são: 10000X e 1 µm, respectivamente.



Fonte: elaborada pela autora.

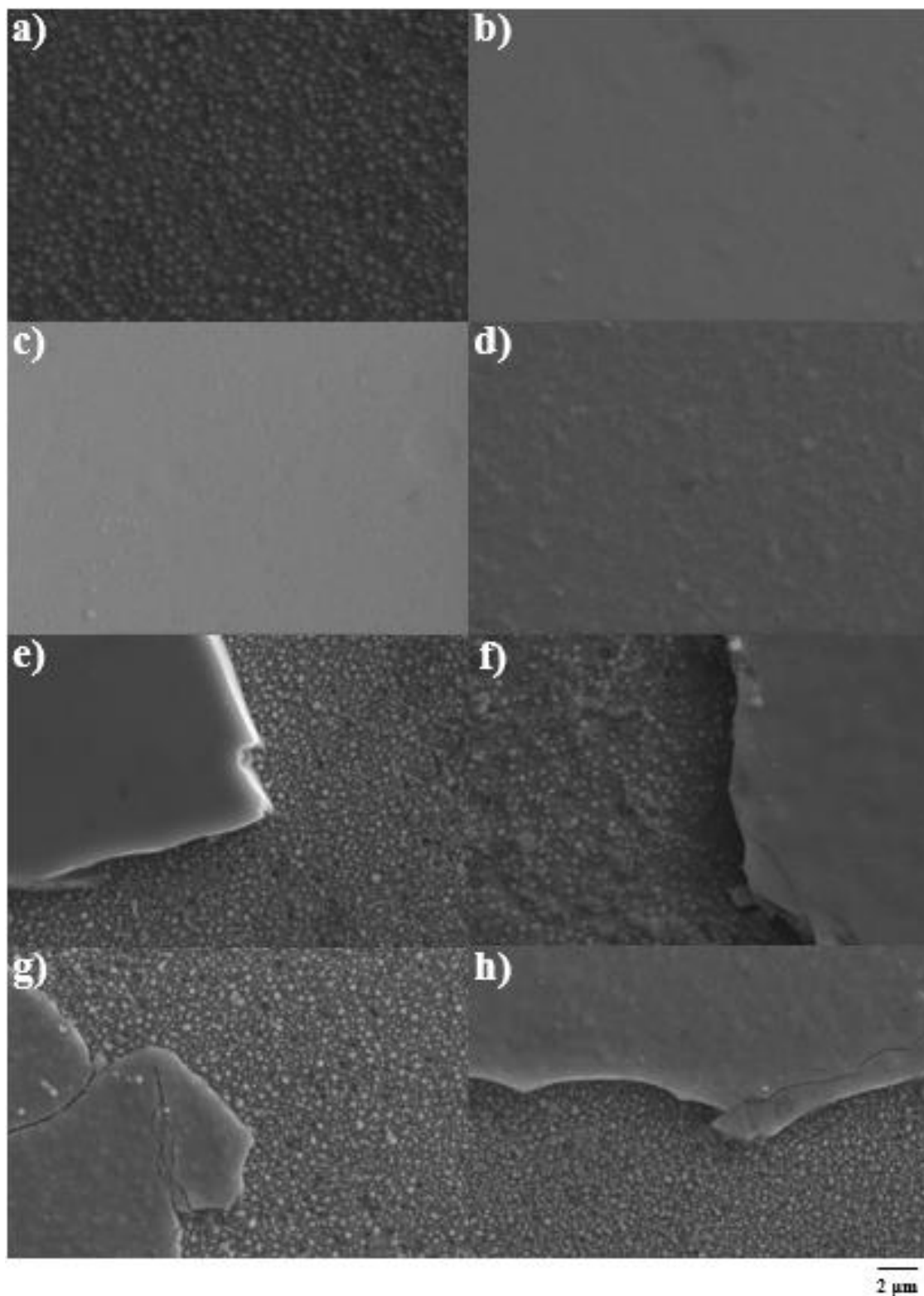
A amostra HET3B apresentou resultados semelhantes aos da amostra HET3A: existe uma pequena diferença entre as Regiões 1 e 2 (Figuras 7.7 e 7.8) na heteroestrutura tratada a 400°C/20 min. A Região 1 (Figura 7.7) apresenta uma superfície mais homogênea,

semelhante ao filme de SnO_2 /substrato, enquanto que a Região 2 mostra partículas (aglomerados) na superfície do filme, semelhante ao filme fino de GaAs/substrato.

As micrografias das heteroestruturas apresentadas neste capítulo são diferentes das superfícies das heteroestruturas mostradas no Capítulo 5 (Figuras 5.3 e 5.5(c)). As medidas realizadas aqui possuem uma resolução maior, e a espessura da camada de baixo da heteroestrutura (GaAs) é menor (180 nm), enquanto que essa espessura para as amostras apresentadas no Capítulo 5 é 282 nm. Isso influencia, porque uma das hipóteses levantadas é que a camada de GaAs ajuda a proporcionar o aparecimento dos aglomerados de Eu^{3+} , sendo assim, acreditamos que, quanto mais espessa a camada de baixo, maior é a possibilidade do aparecimento desses aglomerados.

Com o intuito de comparar as superfícies das amostras, e entender a influência da morfologia na emissão dos íons Eu^{3+} presentes na superfície, novas medidas de MEV foram feitas para as heteroestruturas e filmes de $\text{SnO}_2\text{:Eu}$, ambos dopados com 0,05, 0,1 e 2%, além do filme de GaAs depositado diretamente sobre substrato de vidro *soda-lime*. As imagens obtidas são mostradas na Figura 7.9.

Figura 7.9 – MEV superficial com barra de escala de 2 μm : **a)** GaAs, **b)** $\text{SnO}_2:0,05\%\text{Eu}$, **c)** $\text{SnO}_2:0,1\%\text{Eu}$, **d)** $\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$, **e)** GaAs/ $\text{SnO}_2:0,05\%\text{Eu}$ e **f)** GaAs/ $\text{SnO}_2:0,1\%\text{Eu}$, ambas heteroestruturas tratadas a $200^\circ\text{C}/1\text{ h}$. As imagens **g)** e **h)** correspondem a GaAs/ $\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$ com tratamentos térmicos de $200^\circ\text{C}/1\text{ hora}$ e $400^\circ\text{C}/20$ minutos, respectivamente.



Fonte: elaborada pela autora.

A Figura 7.9 mostra que as heteroestruturas com menor dopagem (0,05 e 0,1%Eu, Figuras (e) e (f)) também apresentam duas regiões na superfície de cada amostra: uma região mais homogênea e outra com a presença de aglomerados, sendo que esses aglomerados são de dimensão similar aos aglomerados da amostra de GaAs depositado diretamente sobre substrato de vidro (Figura 7.9(a)), assim a porcentagem de dopagem não influencia nessa disposição. Enquanto que as amostras de SnO₂:Eu com dopagens de 0,05, 0,1 e 2% apresentaram todas superfícies mais homogêneas quando comparadas com as heteroestruturas (Figuras 7.9(b), (c) e (d)).

8 CARACTERIZAÇÃO USANDO RADIAÇÃO SÍNCROTRON

Dependendo da concentração, a incorporação do dopante Eu na matriz SnO_2 pode modificar as propriedades estruturais e consequentemente a estrutura eletrônica desta matriz. Neste capítulo são apresentados os princípios do estudo da estrutura fina de absorção de raios-X, como também os parâmetros utilizados para as medidas realizadas no Laboratório de Luz Síncrotron em Campinas e no *European Synchrotron Radiation Facility* em Grenoble, França, nas amostras de heteroestrutura $\text{GaAs/SnO}_2\text{:Eu}$, filmes de $\text{SnO}_2\text{:Eu}$ depositado sobre vidro e pós de SnO_2 . A análise dos resultados obtidos feita principalmente em colaboração com a Dr.^a Aline Ramos do Institut Néel em Grenoble, França, também é apresentada.

8.1 Estrutura fina de absorção de raios-X

O estudo da estrutura fina de absorção de raios-X (XAFS), ou espectroscopia de absorção de raios-X (XAS), é uma das principais ferramentas para investigar a estrutura local em materiais. O princípio físico da técnica é a produção de fotoelétrons quando fótons são absorvidos pela matéria. Assim, mede-se o coeficiente de absorção ($\mu(E)$) de uma amostra em função da energia da radiação incidente (FELDMAN; MAYER, 1986).

O coeficiente de absorção representa grandes aumentos para determinados valores de energia, chamados de bordas de absorção ou energia de Fermi E_0 , sendo que o valor dessa energia depende da natureza do átomo a ser estudado. Quando fótons com esta energia incidem sobre o elemento estudado, ocorre a ejeção de fotoelétrons, havendo uma transição eletrônica de um nível interno para um estado excitado (SILVA, 2010). Para a geração do sinal deste efeito é necessário o uso de uma fonte que possua alta intensidade de raios-X, com energia o suficiente, por isso o uso de radiação Síncrotron. Para a produção de luz Síncrotron é necessário que um feixe de elétrons com velocidade muito próxima à da luz, seja mantido em condições estáveis. Ela é então emitida quando estes elétrons são acelerados em trajetórias curvas. Para que isso aconteça, utiliza-se um conjunto de aceleradores de partículas. Para a fonte de luz Síncrotron UVX do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, os elétrons

são produzidos e acelerados em um sistema injetor, composto de um acelerador linear e um acelerador circular, e mantidos no anel de armazenamento principal, onde circulam em órbitas estáveis por muitas horas emitindo essa luz, sendo então conduzida às estações experimentais, chamadas Linhas de Luz.

Os principais modos de detecção no XAFS são a transmissão ou fluorescência. No modo de transmissão a intensidade medida (I) resulta da atenuação do feixe de raios-X incidente (I_0) pela absorção da amostra, sendo assim definido pela lei de Beer-Lambert (CREAGH; HUBBELL, 1987):

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu(E)x} \quad (8.1)$$

onde x é a espessura da amostra.

Existem três modos de medidas no XAFS. Quando o coeficiente de absorção da amostra é alto, no caso de amostras concentradas, mede-se por transmissão: a intensidade do feixe que atravessa a amostra é medida em função da energia. Também pode ser feita no modo em que todos os elétrons ejetados da amostra são detectados (*total electron yield*). Já no modo de detecção por fluorescência, mais utilizado em análises de amostras mais diluídas, onde existe concentração menor de átomos absorvedores, como na dopagem, os fótons emitidos pelo decaimento do elétron excitado são medidos, sendo que o número de fótons emitidos é diretamente proporcional à quantidade de elétrons excitados (SILVA, 2015), ou seja, é proporcional à absorção de raios-X:

$$I = I_0(1 - e^{-\mu(E)x}) \quad (8.2)$$

Na Equação 8.2, para valores de $\mu(E)x$ pequenos devido à pequena espessura da amostra, o fator $(1 - e^{-\mu(E)x})$ pode ser aproximado para $(\mu(E)x)$. Logo a Equação 8.2 pode ser reescrita como:

$$\mu(E)x \cong \frac{I}{I_0} \quad (8.3)$$

O espectro de XAFS é dividido em três partes: pré-borda, estrutura de absorção de raios-X próxima a borda, XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*), e estrutura fina de absorção de raios-X estendida, EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*).

A região pré-borda está localizada antes da borda de absorção. XANES são oscilações estreitas e intensas até 50 eV após a borda de absorção, fortemente sensível ao estado de oxidação e química de coordenação do átomo absorvedor. EXAFS são oscilações suaves entre 50 e 1000 eV após a borda de absorção, usada para determinar as distâncias, os números de coordenação, e as espécies dos vizinhos do átomo absorvedor.

Medidas de XAFS foram feitas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas (FIGUEROA et al., 2016). Espectros de absorção foram medidos na borda L_3 (6977 eV) do Eu no modo fluorescência usando a linha XAFS2 (Proposta 20150092). As medidas foram feitas nas amostras HET3A, HET3B, SF3, SP1 e SP2, além de uma pastilha de Eu_2O_3 (modo transmitância) para referência. Dados de HERFD-XAS (*high energy resolution fluorescence detected - X-ray absorption spectroscopy*) também foram coletados na borda L_3 do Eu na linha BM16 do *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF – Grenoble, France) (PROUX et al., 2017). A análise de dados foi realizada pelo pacote de dados *Demeter*, usando os *softwares* Athena, para análise de XANES e Artemis, para análise de EXAFS, (NEWVILLE, 2005), como também o programa FDMNES, desenvolvido pelo Dr. Yves Joly do Institut Néel, em que é possível a simulação de absorção de raios-X e espectroscopias de dispersão de várias técnicas (XANES, Raman, XMCD, XES, etc.).

8.2 Resultados

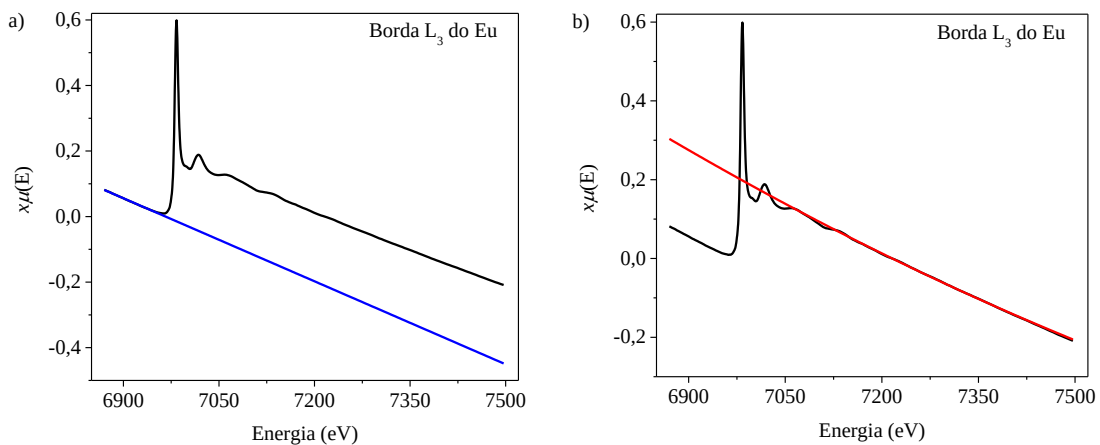
As análises de medidas de XAFS foram separadas em três partes: pré-tratamento e as análises da medida realizada (XANES e EXAFS).

8.2.1 Pré-tratamento das medidas de XAFS

O pré-tratamento das medidas de XAFS é uma parte muito importante para análise posterior, pois é nesta etapa onde alguns cortes são feitos no sinal resultante, assim, se não for devidamente feito afetará as análises do espectro.

O primeiro passo é a eliminação da absorção residual do sinal (μ_0), devido a todos os elementos situados no caminho do feixe ou situados na amostra. Então retira-se do espectro a região pré-borda, eliminando-se assim a curva formada no espectro pela extrapolação linear desta região. O segundo passo é a extração da absorção atômica (μ_1) do átomo estudado ao simular na região depois da borda um polinômio de grau 4 ou 5, sendo que esse polinômio deve ser intermediário às oscilações EXAFS. Isso pode ser visto na Figura 8.1.

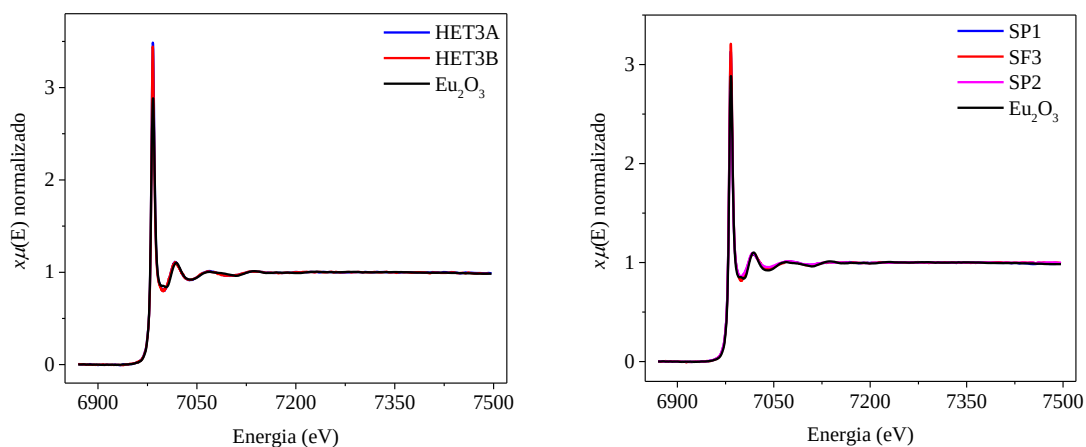
Figura 8.1 – Curva de absorção do Eu_2O_3 (referência) na borda L_3 do Eu da linha XAFS2, mostrando: **(a)** absorção residual e **(b)** absorção atômica.



Fonte: elaborada pela autora.

A Figura 8.2 mostra os espectros das medidas realizadas na linha XAFS2 do LNLS, Campinas, nesse trabalho já com o pré-tratamento feito.

Figura 8.2 – Curva de XANES na borda L_3 do Eu da linha XAFS2, com a extração da absorção residual e absorção atômica.

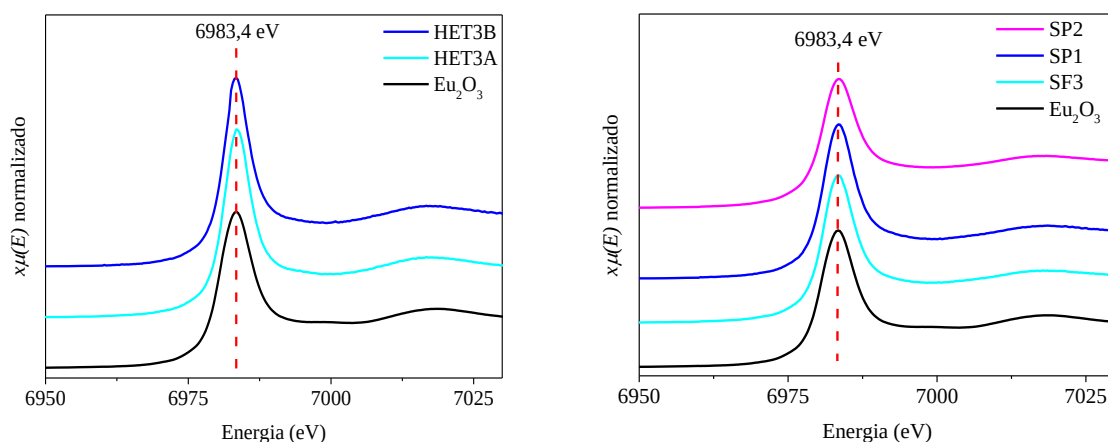


Fonte: elaborada pela autora.

8.2.2 Estrutura de absorção de raios-X próxima a borda

As análises da estrutura fina de absorção de raios-X próxima à borda (XANES) foram feitas com o objetivo de se verificar o estado de oxidação de Eu na rede cristalina de SnO_2 . Medidas de absorção na borda L_3 do Eu na linha XAFS2 para as heteroestruturas (tratadas a $200^\circ\text{C}/1\text{ h}$ e $400^\circ\text{C}/20\text{ min}$), filme de $\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$, pós de SnO_2 com 2 e 4% de Eu e a referência (Eu_2O_3) são mostrados na Figura 8.3.

Figura 8.3 – Comparação da linha branca da amostra com a referência Eu_2O_3 .



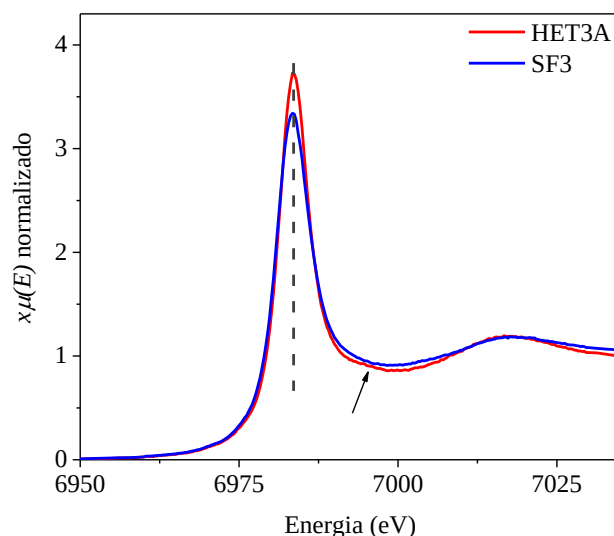
Fonte: elaborada pela autora.

A Figura 8.3 mostra que as amostras exibem um pico posicionado em 6983,4 eV, devido à transição eletrônica $2p_{3/2}$ -5d (GAILLARD et al., 2005; KORTHOUT et al., 2013), confirmando que o átomo de európio permanece no estado de oxidação trivalente após a síntese da solução e deposição das amostras. A posição de energia desse pico referente à oxidação trivalente do európio é chamada de linha branca (*white line*). Nesse trabalho a linha branca é alta, ou seja, possui alta intensidade para todas as amostras, o que significa menos distorção na rede e estruturas mais ordenadas. A intensidade do pico da linha branca depende do número de estados desocupados presente no sistema (GUPTA et al., 2018).

A absorção de raios-X pelo Eu^{2+} é tipicamente manifestada pela ressonância para íons de európio divalentes cerca de 8 eV abaixo da ressonância de európio trivalente, uma vez que os elétrons centrais no Eu divalente possuem uma energia de ligação menor que a de Eu^{3+} (KORTHOUT et al., 2013; WORTMANN, 1989). As propriedades luminescentes de Eu^{2+} são conduzidas por transições f - d , enquanto que as propriedades de Eu^{3+} são conduzidas por transições f - f (GUPTA et al., 2018). As pequenas oscilações em alta energia ao lado da linha branca entre 6990 e 7000 eV é comumente atribuída a múltiplas contribuições de espalhamento, e sua energia depende da estrutura de coordenação e simetria do európio (TAN et al., 1991; MOREAU et al., 2002).

A Figura 8.4 mostra a comparação do espectro de XANES das amostras da heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu tratada a 200°C/1 h (HET3A) e do filme fino de SnO₂:2%Eu (SF3).

Figura 8.4 – Comparação entre os espectros de XANES das amostras HET3A e SF3. A seta aponta a região onde há uma pequena diferença no XANES.



Fonte: elaborada pela autora.

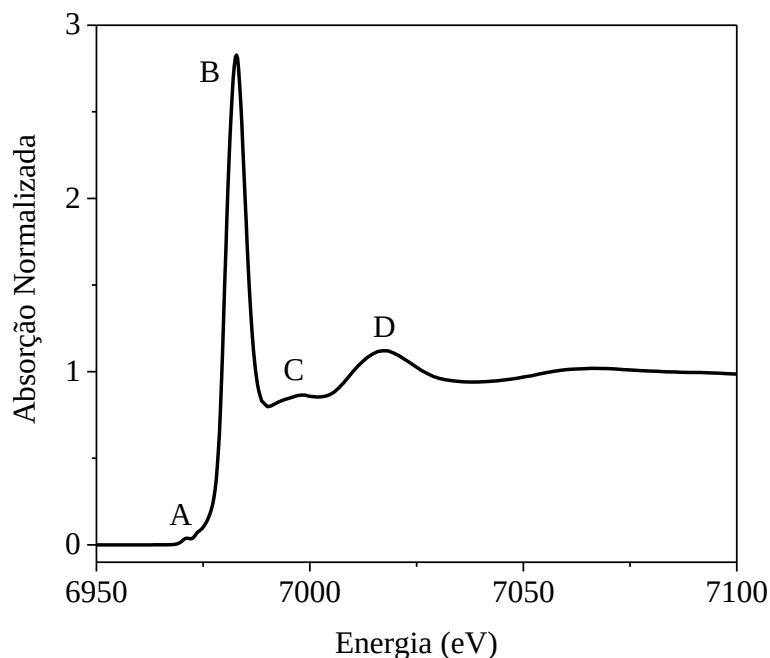
Comparando as curvas das amostras HET3A e SF3 na Figura 8.4 observa-se a existência de um pequeno aumento na intensidade da linha branca para a heteroestrutura, além de uma pequena diferença no espectro de XANES para energia superior à linha branca (região evidenciada pela seta), e no parâmetro de ordem para a camada de coordenação, sugerindo assim, no caso dos filmes, redes menos distorcidas no SnO_2 quando é depositado sobre GaAs, ou seja, nas heteroestruturas, já que a amostra $\text{GaAs/SnO}_2\text{:2\%Eu}$ com tratamento térmico de $400^\circ\text{C}/20$ min, HET3B (não mostrada nessa figura), possui a curva de XANES similar à da amostra HET3A.

Em relação à linha branca da referência Eu_2O_3 , sua altura nas medidas na linha BM16 (Grenoble) não bate com as medidas realizadas no LNLS. Isso se deve a auto-absorção (*self-absorption*), ou reabsorção da fluorescência emitida pelos átomos de Eu. Este efeito é irrelevante nas medidas de fluorescência em amostras diluídas, mas é problemático nas amostras concentradas porque resulta no “amortecimento” (*damping*) das estruturas acima da borda, especialmente daquelas finas e intensas como na linha branca. Uma maneira de se evitar/reduzir a auto-absorção nas amostras concentradas é diluir o pó da referência em nitreto de boro (NB). Isso foi feito em Eu_2O_3 , chegando a uma concentração média de cerca de 2wt.% em Eu na amostra preparada como referência. No entanto, devido ao ganho em intensidade da linha branca ter causado aumento da resolução, o efeito de auto-absorção não foi

suficientemente reduzido pela simples diluição no NB (granulometria de cerca de 1/10 milímetro poderia ser responsável pela auto-absorção). A consequência é que não se pode tirar conclusões sobre a diferença da intensidade/área da linha branca entre Eu_2O_3 medida no LNLS e as amostras medidas no ESRF.

A Figura 8.5 mostra o XANES do Eu_2O_3 obtido da coleta de dados da linha BM16, além da identificação de quatro regiões que serão discutidas a seguir.

Figura 8.5 – XANES do Eu_2O_3 obtido da coleta de dados da linha BM16. Quatro regiões são identificadas no espectro.



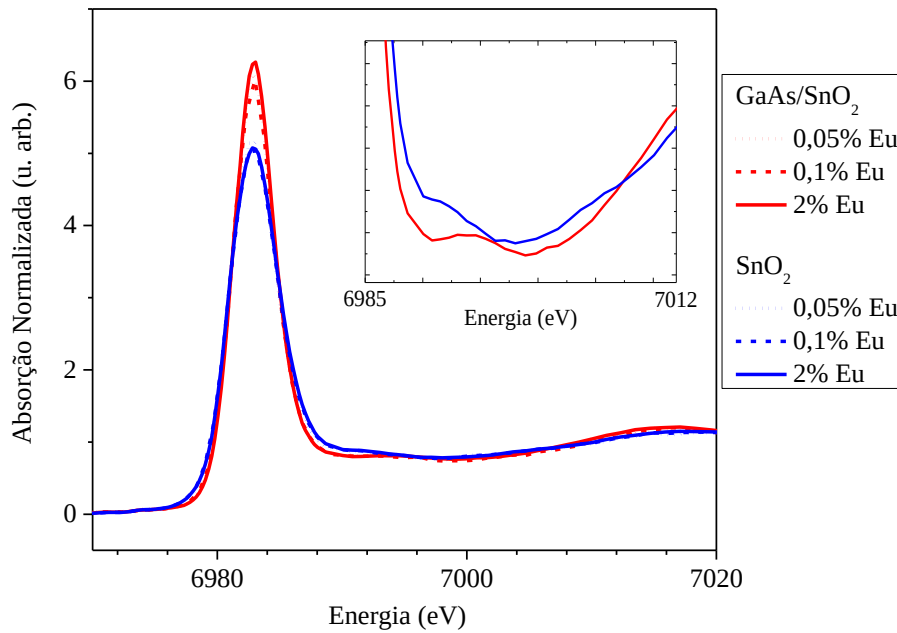
Fonte: elaborada pela autora.

As estruturas secundárias (C e D na Figura 8.5) acima da linha branca, são bem resolvidas, lembrando que estas estruturas secundárias, largas e de baixa intensidade, não são afetadas pela auto-absorção. Assim as estruturas identificadas como D (cerca de 7017 eV) e C (cerca de 6998 eV) são respostas das camadas dos primeiros (2,2 a 2,4 Å) e segundos (4,2 a 4,6 Å) vizinhos de oxigênio. A presença da estrutura D na mesma posição nos filmes e nas heteroestruturas confirma uma camada de coordenação similar na mesma camada de primeiros vizinhos, coerente com a análise de EXAFS: a camada de coordenação com distâncias similares. A ausência da estrutura C significa que a semelhança com a organização local em

Eu_2O_3 não se estende até os segundos vizinhos. Portanto, os filmes e as heteroestruturas não possuem a mesma ordem além da camada de coordenação: as estruturas C estão claramente diferentes nas duas amostras. Isso sugere que a diferença entre as duas amostras não é apenas na distorção da camada de coordenação, mas que o Eu estaria incluído em um tipo de sítio diferente nos filmes e nas heteroestruturas.

A Figura 8.6 mostra espectros de XANES (linha BM16) para a série de amostras da heteroestrutura e de filmes de $\text{SnO}_2\text{:Eu}$ com três concentrações de dopagem (0,05, 0,1 e 2%).

Figura 8.6 – Comparação de XANES entre heteroestruturas $\text{GaAs/SnO}_2\text{:Eu}$ e filmes $\text{SnO}_2\text{:Eu}$. A linha branca encontrada para todas as amostras é a mesma (6982,8 eV). **Detalhe:** Diferenças são claras nas estruturas secundárias na região pós-borda.



Fonte: elaborada pela autora.

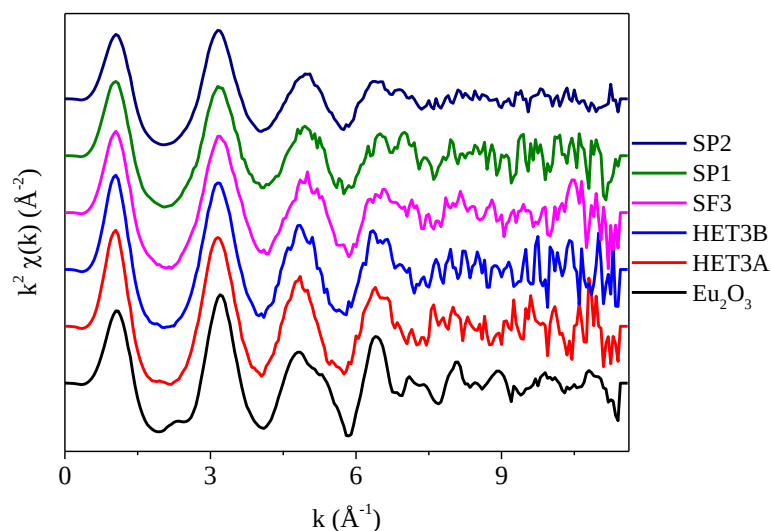
Analisando os espectros de XANES da Figura 8.6 nota-se que praticamente não existem diferenças dentro de cada série de amostras, porém é observado claramente diferenças entre as duas séries, ou seja, entre filmes finos de $\text{SnO}_2\text{:Eu}$ e heteroestrutura $\text{GaAs/SnO}_2\text{:Eu}$. A linha branca está posicionada em 6982,8 eV (devido à transição eletrônica $2p_{3/2}\text{-}5d$ (GAILLARD et al., 2005; KORTHOUT et al., 2013)), confirmando a oxidação trivalente do Eu, como observado nas medidas realizadas no LNLS (Figura 8.3). A área total sob essa linha

branca é relacionada ao número de estados vazios 5d, sendo a mesma para todas as amostras. No entanto, a linha é mais alta e estreita para as heteroestruturas do que para o $\text{SnO}_2\text{:Eu}$, indicando níveis mais localizados. A mesma área então sugere que a configuração eletrônica dos átomos de Eu é similar em ambas as séries de amostras, enquanto que a altura da linha e o fato dela ser mais estreita indicam que a rede do Eu é mais simétrica nas heteroestruturas. O detalhe na Figura 8.6 mostra que diferenças são observadas na região pós-borda, sendo relacionadas à geometria das redes nas vizinhanças do sítio de Eu.

8.2.3 Estrutura fina de absorção de raios-X estendida

A Figura 8.7 mostra dados extraídos das medidas de XAFS feitas em Campinas (curvas de EXAFS) para as heteroestruturas (tratadas a 200°C e 400°C), para o filme de $\text{SnO}_2\text{:2%Eu}$ e xerogéis de $\text{SnO}_2\text{:Eu}$ (dopado com 2 e 4%).

Figura 8.7 – Curvas de EXAFS na borda L_3 do Eu.



Fonte: elaborada pela autora.

Como observado na Figura 8.7 o sinal de EXAFS ficou ruidoso, além de ser curto (até 11,625 $\text{\AA}^{-1}$), sendo assim, a análise torna-se mais complexa, pois existe dificuldade de

simulação das curvas. A análise de dados usando o programa Artemis revelou que os dados de EXAFS coletados no LNLS parecem de melhor qualidade, uma vez que as medidas realizadas no ESRF priorizaram a resolução das amostras, prejudicando assim as contagens da medida. A Equação 8.4 define o formalismo para a análise de EXAFS:

$$\chi(k) = \sum_i \frac{N_i S_0^2 F_i(k) e^{\left(\frac{-2R_i}{\lambda_1}\right)} e^{(-2k^2 \sigma_i^2)} \sin(2kR_i + \varphi(k))}{kR_i} \quad (8.4)$$

onde:

N_i : número de átomos na i -ésima camada;

S_0 : fator de redução da amplitude de retrodifusão;

$F_i(k)$: amplitude retroespalhada de cada átomo vizinho;

σ_i : fator de Debye-Waller (desordem numa distância R_i do absorvedor);

$\varphi(k)$: defasagem total devida a i -ésima esfera de vizinho e o absorvedor;

λ_1 : caminho livre do fotoelétron;

R_i : distância entre átomo absorvedor e o átomo vizinho i .

A Tabela 8.1 mostra os parâmetros utilizados para a análise de dados da heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu tratada a 200°C (HET3A) e do filme SnO₂:2%Eu (SF3). Ao fixar o valor de N e impondo os mesmos valores de S_0^2 e E_0 nas duas amostras encontra-se que o raio da HET3A (~2,41 Å) é maior do que SF3 (~2,35 Å). Comportamento similar foi encontrado para pós de SrWO₄:Eu³⁺ (GUPTA et al., 2018): a distância Eu-O para esse composto foi de 2,35 Å, sendo que quando co-dopado com Li⁺ esse valor aumenta para 2,45 Å.

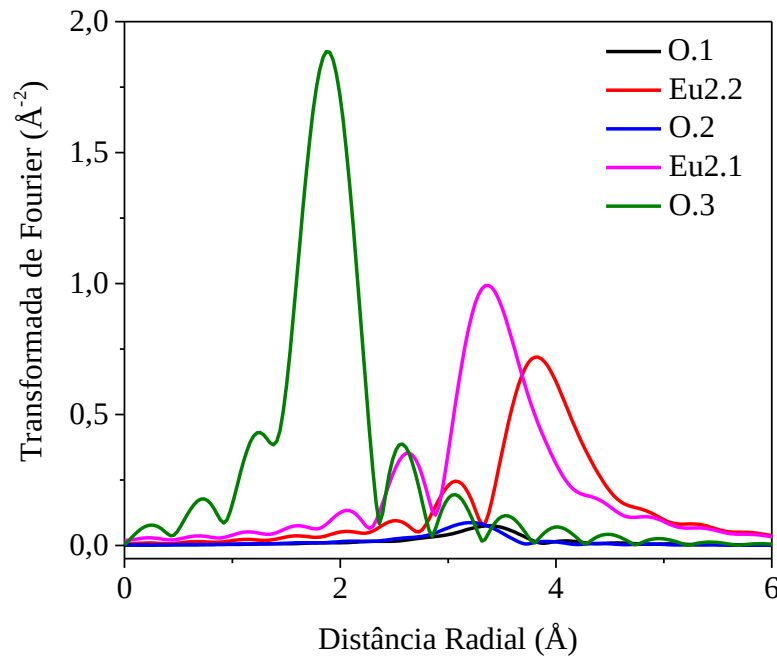
Tabela 8.1 – Parâmetros utilizados para a análise de EXAFS.

Amostra	N	S_0^2	σ^2	E_0	$del\ r\ (\text{\AA})$	$R\ eff\ (\text{\AA})$	$R\ (\text{\AA})$
HET3A	1,000	0,9749	0,01612	4,855	0,01368	2,40000	2,41368
SF3	1,000	0,9749	0,02241	4,855	-0,04971	2,40000	2,35029

Fonte: elaborada pela autora.

A Figura 8.8 mostra as simulações feitas para o posicionamento dos vizinhos de Eu1 na estrutura Eu_2O_3 . O átomo de európio escolhido como a origem na simulação, designado como Eu1, tem a posição $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ do grupo espacial Ia-3 do sistema cristalino cúbico de Eu_2O_3 (HAHN, 2005). Observa-se a presença de dois picos na simulação: o da camada de coordenação de 6 oxigênios, distâncias de 2,20 a 2,40 Å (na Figura 8.8 pico $\sim 1,9$ Å) e uma segunda de 12 vizinhos de Eu, distâncias entre 3,60 a 4,10 Å (na Figura 8.8 pico $\sim 3,8$ Å).

Figura 8.8 – Transformada de Fourier para a simulação para posicionamento de Eu1 na estrutura Eu_2O_3 . Na legenda: O.1, O.2, O.3 referem-se à primeira, segunda e terceira camada de coordenação do oxigênio, respectivamente, e Eu2.1 e Eu2.2 à primeira e segunda camada de coordenação do Eu2, respectivamente.

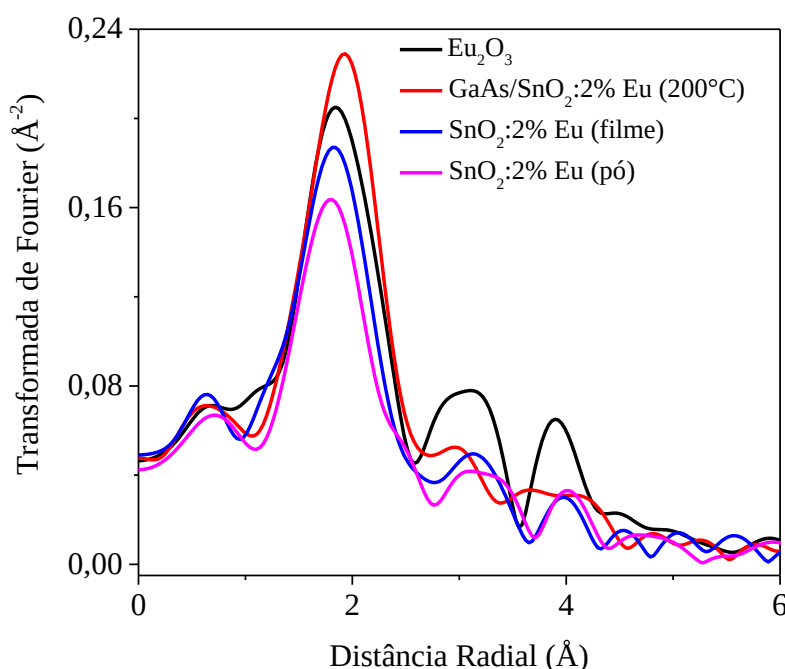


Fonte: elaborada pela autora

Conhecendo o posicionamento dos vizinhos de Eu1 através da Figura 8.8, podemos concluir que no filme e pó de $\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$ a presença de um pico na posição $\sim 3,8$ Å (Figura 8.9 abaixo) sugere alguns segundos vizinhos de Eu na estrutura de cada amostra, porém essa contribuição é muito baixa. Entretanto, esse pico não existe na heteroestrutura $\text{GaAs}/\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$ tratada a $200^\circ\text{C}/1$ hora, sugerindo assim, segundos vizinhos diferentes para filmes de $\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$ depositados sobre GaAs e para filmes e pós de $\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$. No entanto,

a identificação do segundo vizinho da heteroestrutura não é possível, pois as medidas de XAFS, e, portanto, a extração do EXAFS posteriormente, não resultaram em dados que se estendessem a uma larga faixa de energia após a borda de absorção, e que permitisse uma análise do segundo vizinho. Isso ocorreu devido à dificuldade da realização da medida em amostras diluídas em forma de filmes, apresentando então um sinal ruidoso.

Figura 8.9 – Transformada de Fourier para a referência, heteroestrutura, filme e pó dopados com 2%Eu.



Fonte: elaborada pela autora.

Apesar das dificuldades encontradas para a realização das medidas de XAFS e consequentemente a análise de EXAFS, devido à dificuldade de medidas em que os dados adquiridos se estendessem a uma larga faixa de energia após a borda de absorção, e sinal sem ruído, algumas conclusões podem ser tiradas dos dados apresentados neste capítulo. O XANES mostrou que as heteroestruturas GaAs/SnO₂:Eu apresentam níveis mais localizados e rede em torno do Eu mais simétrica do que em SnO₂:Eu isolado, sendo que a configuração eletrônica dos átomos de Eu é similar em ambas as séries de amostras. Então a diferença entre SnO₂:Eu e heteroestruturas não é apenas na distorção da camada de coordenação, mas o Eu estaria incluído em um tipo de sítio diferente nos filmes e nas heteroestruturas, podendo contribuir assim, na

explicação da diferença encontrada na fotoluminescência em filmes de $\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$ tratado a 500°C e heteroestruturas tratadas a 200 e 400°C , as quais apresentaram picos de emissão característicos de Eu, ao contrário do filme isolado. A análise de EXAFS sugere segundos vizinhos diferentes para filmes de $\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$ depositados sobre GaAs e para filmes e pós de $\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$.

O estudo de XAFS possibilitou algum esclarecimento sobre a diferença na estrutura de filmes de $\text{SnO}_2:\text{Eu}$ depositados sobre substrato de vidro e heteroestruturas GaAs/ $\text{SnO}_2:\text{Eu}$, porém esse estudo ainda não está completo, sendo possível então a continuidade do trabalho iniciado nesta tese. Para tanto, novas medidas de XAFS seriam necessárias, almejando dados tratáveis em uma larga faixa de energia após a borda de absorção, ou seja, curvas de EXAFS mais longas sem ruído, o que permitiria melhor estudo sobre os vizinhos do Eu em cada estrutura (filme e heteroestrutura), esclarecendo a diferença entre elas.

9 DECAIMENTO DA CONDUTIVIDADE FOTOINDUZIDA

Para caracterização elétrica das heteroestruturas optamos pela utilização da técnica de decaimento da condutividade fotoinduzida, um experimento que permite investigar as características transientes do transporte de portadores de carga em semicondutores, e que contribui na determinação de parâmetros importantes, como a energia de captura de defeitos, envolvendo a relaxação da rede, e a barreira de potencial no contorno de grão. Este último, fundamental para transporte elétrico em materiais policristalinos, que é o caso das amostras investigadas aqui, e cujo espalhamento domina a mobilidade numa ampla faixa de temperatura. Neste capítulo são apresentados os parâmetros e os princípios desta técnica, aplicada nas heteroestruturas GaAs/SnO₂:2%Eu. São também apresentados os principais resultados obtidos em relação à investigação desse tipo de caracterização.

9.1 Princípios da técnica

O experimento de decaimento da condutividade fotoinduzida consiste na medida do decaimento da corrente elétrica da amostra em função do tempo, após a saturação da mesma pela excitação com uma fonte de luz, ou seja, consiste, basicamente, em medir-se a variação da corrente metaestável gerada opticamente como função de tempo, em sua volta ao estado de equilíbrio térmico.

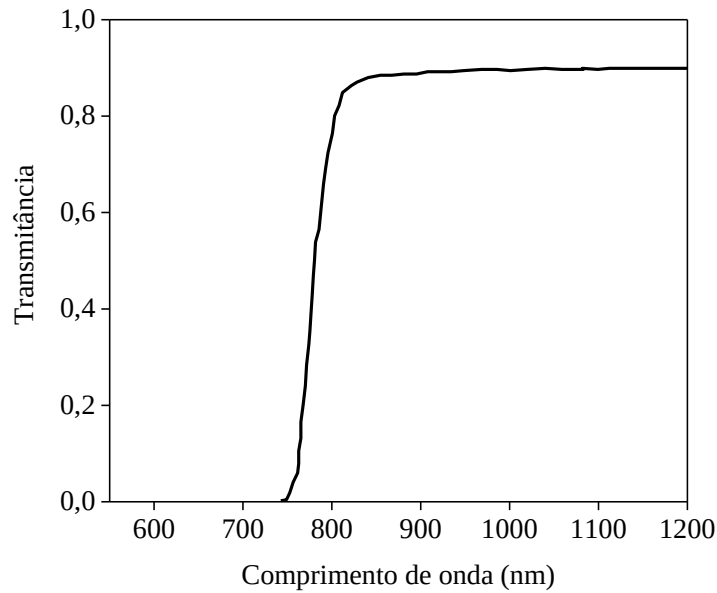
O decaimento de condutividade fotoinduzida tem seu princípio relacionado ao fenômeno da fotocondutividade persistente (*persistent photoconductivity*, *PPC*), propriedade associada a defeitos que apresentam grande relaxação da rede (CHADI; CHANG, 1989) e, então, o estado de condutividade fotoinduzido metaestável pode durar um tempo praticamente infinito, quando a rede não tem energia térmica suficiente para relaxar. Em SnO₂, *PPC* foi encontrado quando dopado com terras-raras (MORAIS et al., 2004; MORAIS et al., 2008b) ou antimônio (FLORIANO et al., 2013), além de nanofitas (VIANA et al., 2013) e pontos quânticos de SnO₂ (CHITRA, 2014). A modelagem do decaimento de *PPC* em uma única camada de SnO₂ depositada por sol-gel, principalmente considerando os grãos nanométricos

deste material, levou a parâmetros de transporte eletrônico relevantes, como a energia de captura e a barreira de potencial no contorno de grão (MORAIS; SCALVI, 2007a).

A caracterização elétrica nas heteroestruturas (amostras HET1A, HET1B e HET2), foram feitas em um criostato da Janis Research com um compressor da CTI-CRYOGENICS modelo 8200, que opera entre 10 e 480 K, ligado a um controlador de temperatura da Lake Shore Cryotronics modelo 331, com precisão de 0,05 K. O abaixamento da temperatura foi obtido através de circuito fechado de gás He, operado pelo compressor, o qual é refrigerado por água resfriada. A leitura do sinal elétrico foi obtida com o auxílio de um eletrômetro da KEITHLEY modelo 6517A.

Neste trabalho, a excitação com luz ocorreu através de duas formas: no caso da investigação feita à temperatura ambiente, a excitação foi feita com uma lâmpada W-halogênio alcalino da marca Oriel modelo 68942, com uma potência máxima de 250 W (amostras HET1A e HET1B). A radiação da lâmpada atravessava um filtro passa-alto da Oriel modelo 51350, permitindo a passagem de comprimentos de onda maiores que 750 nm (energias menores que 1,65 eV) (Figura 9.1). Portanto, a energia de excitação máxima possível é um pouco maior que o *bandgap* de GaAs, e também abrange uma faixa de energias menores que essa, assegurando que nenhum par elétron-buraco é gerado na camada de SnO₂ (topo). Em outras palavras, apenas níveis *intrabandgap* do SnO₂ podem ser excitados. O tempo de excitação para essas amostras foi padronizado como 6 minutos, quando a corrente já está praticamente saturada. Após esse tempo, a iluminação foi interrompida, iniciando-se a medida. A tensão aplicada pela fonte do eletrômetro foi de 20 V.

Figura 9.1 – Curva de transmitância do filtro passa-alto 51350 da Oriel.



Fonte: adaptado de ORIEL CORPORATION.

No caso de medidas feitas com variação de temperatura, o decaimento da condutividade fotoinduzida para a amostra HET2 foi medido com a irradiação da amostra com um *LED* de InGaN (450 nm, 2,76 eV) e um *laser* de He-Cd (325 nm, 3,82 eV) nas temperaturas de 50, 75, 100, 150, 190 e 200 K. Estas fontes foram escolhidas devido à alta intensidade e energia monocromática: o *LED* InGaN tem energia acima do *bandgap* do GaAs (1,42 eV na forma monocristalina), e abaixo do *bandgap* do SnO₂ (cerca de 3,6 eV para o semiconductor intrínseco), enquanto que o *laser* He-Cd tem energia acima do *bandgap* do SnO₂. Considerando que a camada superior é SnO₂, o *LED* InGaN pode excitar estados de defeitos *intrabandgap* no SnO₂, ou banda-banda em GaAs, considerando que possa atingir a camada inferior deste material. O tempo para a saturação foi assumido como 9 minutos de irradiação contínua, mantendo a temperatura constante e a tensão aplicada nesse caso pelo eletrômetro foi de 5 V.

Medidas de decaimento de condutividade fotoinduzida foram feitas anteriormente em filmes finos de SnO₂, tanto com energia acima do *bandgap*, usando o quarto harmônico de um *laser* Nd:YAG com energia de 4,66 eV (266 nm) (MORAIS et al., 2008b), quanto com energia abaixo do *bandgap*, utilizando o *LED* de InGaN com energia de 2,75 eV (450 nm) (FLORIANO et al., 2013). Neste trabalho, os dois casos são investigados, com a diferença que o quarto harmônico do *laser* Nd:YAG com energia de 4,66 eV (266 nm) foi substituído pelo

laser He-Cd (325 nm, 3,82 eV), ainda assim mantendo-se a energia acima do *bandgap* de SnO₂, porém mais próxima.

Conforme já mencionado, o experimento de decaimento da corrente fotoinduzida consiste, basicamente, em levar a amostra para uma temperatura fixa e constante, onde ela é irradiada com luz monocromática, após a temperatura atingir o estado estacionário. Então, o valor da corrente é aumentado e medido até atingir a saturação, quando a iluminação é removida e a corrente é registrada. Repetir este procedimento para várias temperaturas leva à determinação de parâmetros relevantes da cinética de cargas, como a barreira de captura (E_{cap}) do nível dominante e da barreira do contorno de grão (φ) (MORAIS; SCALVI, 2007a; FLORIANO et al., 2013), já que a magnitude do decaimento é dependente da temperatura e ele torna-se mais lento com a diminuição desta, conforme relatado anteriormente para o SnO₂ dopado com Er (MORAIS; SCALVI, 2007a) e dopado com Eu (MORAIS et al., 2008b).

Para a modelagem de decaimento de corrente, a corrente em função do tempo, para uma temperatura fixa, é dada por:

$$i(t) = K_S \cdot n(t) \cdot \mu(t) \cdot q \quad (9.1)$$

Onde K_S é uma constante de proporcionalidade entre a corrente e condutividade, $n(t)$ é a concentração de elétrons dependente do tempo, $\mu(t)$ é a mobilidade eletrônica dependente do tempo e q é a carga de elétrons.

Conforme já abordado nos capítulos anteriores (Seção 5.1), dados de difração de raios-X para estas heteroestruturas exibem um perfil de forma difusa, típico do domínio de pequenos cristalitos (BUENO et al., 2015a). Então, podemos considerar que a mobilidade (μ) é dominada pelo espalhamento no contorno de grão, e desprezar o mecanismo de espalhamento no *bulk* (fônons e impurezas ionizadas). É importante mencionar que esta situação é diferente de um recente estudo de Boyali e colaboradores (2017), que concluíram que o espalhamento elétron-elétron é dominante em baixas temperaturas, enquanto que o espalhamento elétron-fônon é o mecanismo dominante em altas temperaturas. No trabalho citado, as amostras foram depositadas por *magnetron sputtering*, que possibilitou grãos maiores, estando a concentração de elétrons livres associada a um semiconductor completamente degenerado.

A mobilidade devido ao espalhamento no contorno de grão é proporcional a $T^{-\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{\varphi}{kT}} e^{-i\omega t}$ (ZHANG; MA, 1996), onde φ é a barreira potencial do contorno de grão e k é a

constante de Boltzmann. Então, depende apenas da temperatura, desde que a barreira do contorno de grão não deve mudar para o decaimento de corrente em uma temperatura fixa e, portanto, $\mu(t)$ deve ser uma constante.

A taxa de decaimento de elétrons fotoinduzidos da banda de condução é dada por:

$$\frac{dn}{dt} = -V_{th} \cdot \gamma_n \cdot n \cdot N_{DEF}^+ \quad (9.2)$$

Onde V_{th} é a velocidade térmica do elétron ($= 3kt/m^*$, onde m^* é a massa efetiva na banda de condução), n é a concentração de elétrons livres na banda de condução e N_{DEF}^+ é a concentração de defeitos ionizados, que podem ser vacâncias de oxigênio ou centros de Eu^{3+} , em nosso caso, porém com intervalos distintos de tempo de captura. Além disso, assume-se que os defeitos têm ionização simples, assim $N_{DEF}^0 \rightarrow e^- + N_{DEF}^+$ e $N_{DEF}^+ = n$. γ_n é a seção transversal de captura, que é dada por (DOBSON; SCALVI; WAGER, 1990):

$$\gamma_n = \gamma_\infty \cdot e^{\left(-\frac{E_{cap}}{kT}\right)} \quad (9.3)$$

Onde γ_∞ é a constante de seção transversal de captura e E_{cap} é a altura da barreira de potencial de captura de elétrons pelo defeito, relacionado à relaxação da rede. Então, levando em consideração a solução do diferencial simples da Equação (9.2), a corrente em função do tempo pode ser dada por:

$$i(t) = K_S \cdot \frac{\sigma(0)}{1 + n(0) \cdot C_1 \cdot t} \quad (9.4)$$

Onde C_1 é o produto de V_{th} e γ_n , $\sigma(0)$ e $n(0)$ são a condutividade e concentração de elétrons livres iniciais, respectivamente. Após substituir termos e utilizar simplificações algébricas, obtém-se:

$$R(t) = C_2 + K_2 \cdot T \cdot e^{\left(-\frac{E_{cap} - \varphi}{kT}\right)} \cdot t \quad (9.5)$$

Onde C_2 é dependente da temperatura, mas não depende do tempo (MORAIS; SCALVI, 2007a; MORAIS; SCALVI, 2007b). φ é a barreira de potencial no contorno de grão. K_2 é uma

combinação de valores constantes, incluindo a constante de espalhamento no contorno de grão, o fator de proporcionalidade entre resistência e resistividade, e a constante da seção transversal de captura (temperatura infinita). A Equação (9.5) mostra que $R(t)$ é uma função linear de tempo para temperatura fixa. Derivando e chamando o resultado de $\text{tg}(R)$, pode ser facilmente encontrado que um gráfico de $\ln\left(\frac{\text{tg}(R)}{T}\right)$ em função de $\frac{1}{T}$ dá a quantidade $(E_{cap} - \varphi)$ diretamente da inclinação da curva. Lembrando que a dependência de temperatura da seção transversal de captura $\left(\gamma_n \propto e^{\left(-\frac{E_{cap}}{kT}\right)}\right)$, espera-se que a taxa de captura aumente com o aumento de temperatura, como relatado para defeitos termicamente ativados (DOBSON; SCALVI; WAGER, 1990; MORAIS; SCALVI, 2007b; MORAIS et al., 2008b).

É importante afirmar que a modelagem proposta para quantificar o decaimento leva em consideração apenas a fotoionização de defeitos na camada de cima da amostra (SnO_2). No caso deste trabalho, existe outra possibilidade, já que a deposição de uma heteroestrutura leva à possibilidade de transferência de elétrons entre as camadas e, então, a condutividade dependente do tempo pode ser afetada. Portanto, a modelagem é aplicada aos dados de decaimento da condutividade fotoinduzida experimental observada, e possíveis desvios do comportamento esperado são qualitativamente explicados considerando a influência da camada inferior (GaAs).

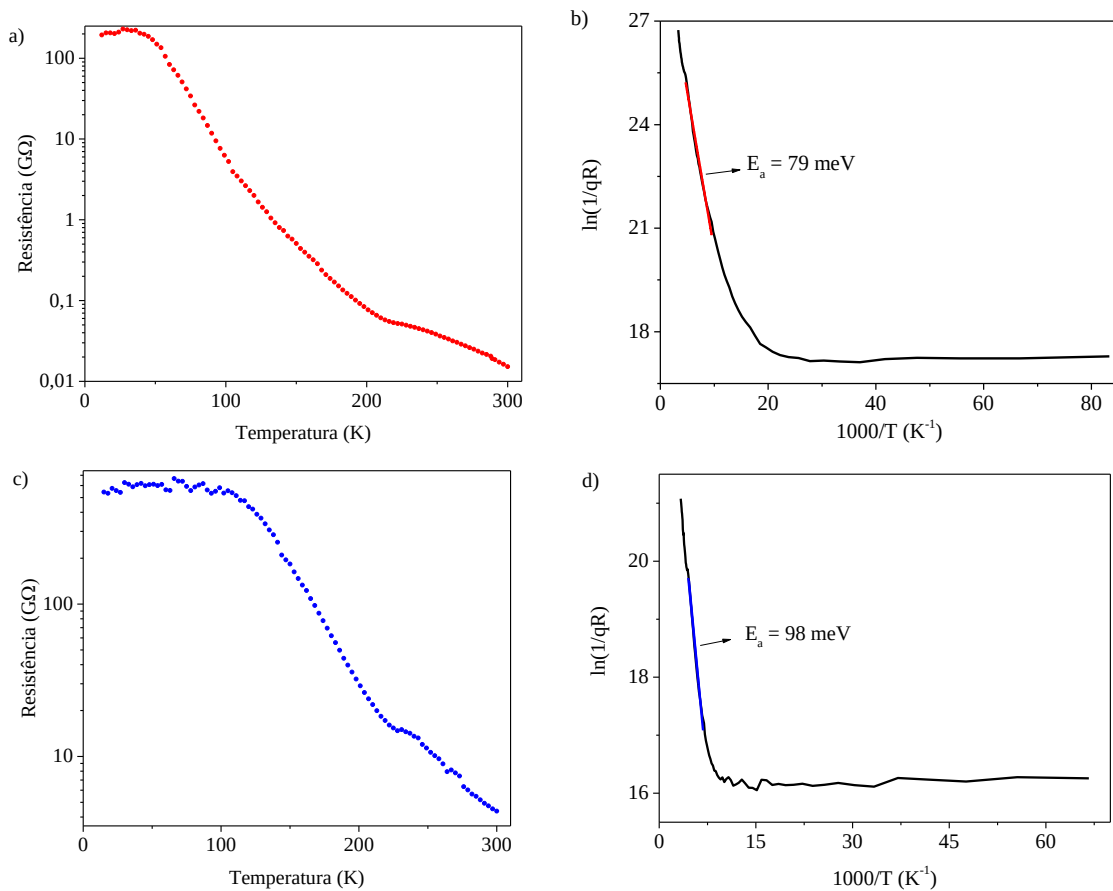
9.2 Decaimento da condutividade fotoinduzida em temperatura ambiente

A medida realizada nas amostras HET1A e HET1B tem duas grandes modificações quando comparada com as medidas feitas em SnO_2 dopado com Er (MORAIS; SCALVI, 2007a) e com Eu (MORAIS et al., 2008b): 1) foi realizada apenas à temperatura ambiente, 2) ao invés de luz monocromática foi utilizada uma lâmpada de W-halogênio como fonte de excitação, acoplada a um filtro, cortando comprimentos de onda abaixo de 750 nm (energias superiores a 1,65 eV), assegurando que nenhum par elétron-buraco fosse gerado na camada de SnO_2 (topo).

Prévio a esta medida de decaimento, foram realizadas medidas de corrente elétrica em função da temperatura, para uma tensão aplicada de 20 V, para as amostras HET1A e HET1B, que permitiu a avaliação das energias de ativação do nível mais profundo, ionizado

próximo à temperatura ambiente, e também a análise qualitativa do comportamento da resistividade (BUENO; SCALVI, 2016). A Figura 9.2 mostra a curva resistência elétrica em função da temperatura ($R \times T$) na heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu (amostras HET1A e HET1B), assim como a avaliação das energias de ativação do nível mais profundo. Por esta figura, e com a tensão de 20 V aplicada, verifica-se que a resistência elétrica corresponde a corrente de microampère para HET1A e de nanoampère para HET1B, sendo muito maior para a primeira amostra. A inclinação da curva da avaliação da energia de ativação muda continuamente, sugerindo a existência de uma distribuição de energia no nível de defeito, o que é bastante aceitável para este tipo de amostras, devido à distribuição aleatória de átomos vizinhos, característico de materiais com nanocristais em sua formação. No entanto, pelo menos dois níveis são claramente detectados: um a baixa temperatura e o nível mais profundo, ionizado em torno da temperatura ambiente.

Figura 9.2 – Resistência elétrica em função da temperatura ($R \times T$) para a heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu: **(a)** HET1A e **(c)** HET1B. Avaliação da energia de ativação do nível mais profundo: **(b)** HET1A e **(d)** HET1B.

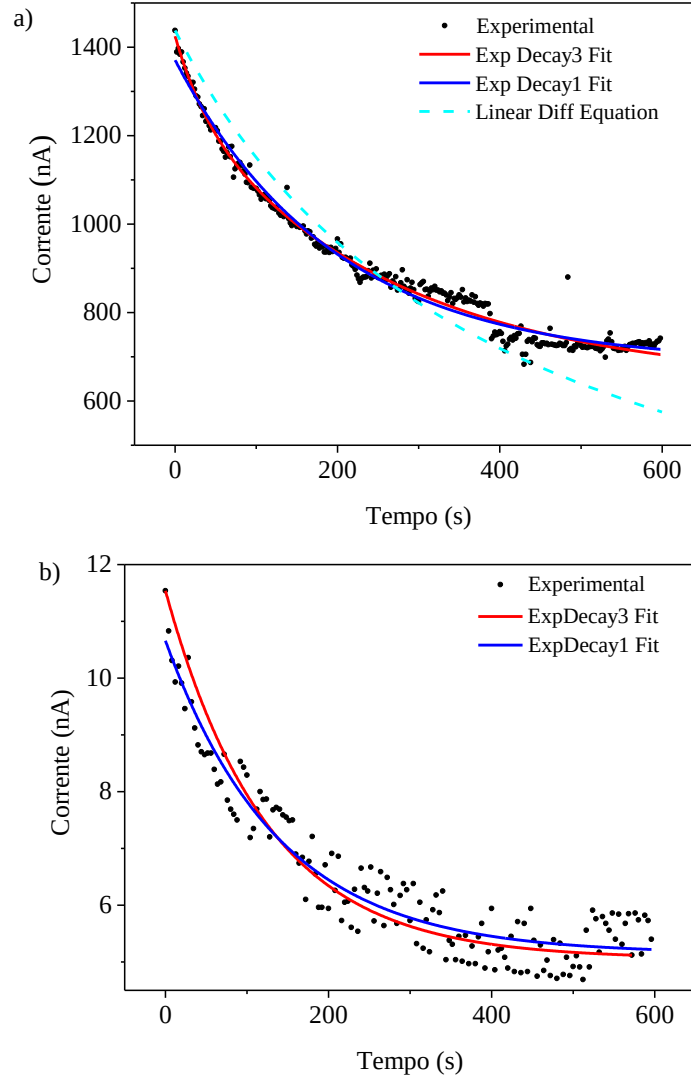


Fonte: elaborada pela autora.

A energia de ativação do nível mais profundo é 79 meV para a amostra HET1A, e 98 meV para a amostra HET1B. Essa diferença nos valores de energia de ativação pode explicar a diferença na magnitude de corrente para estas duas amostras. Surpreendentemente, a amostra tratada em temperatura mais baixa e, portanto, com cristalitos menores, apresenta um nível de energia mais raso em relação à banda de condução, que é mais facilmente ionizado, levando a uma corrente mais alta. Quanto às curvas de resistência em função da temperatura, observou-se que elas apresentam comportamento semelhante, embora a amostra tratada a 200°C (HET1A) apresente menor resistividade e uma variação mais ampla para toda a faixa de temperatura investigada (BUENO; SCALVI, 2016).

A Figura 9.3 mostra o decaimento da corrente fotoinduzida à temperatura ambiente, para ambas as amostras da heteroestrutura, incluindo tanto os dados experimentais quanto as tentativas de ajuste teórico.

Figura 9.3 – Decaimento da corrente elétrica fotoinduzida a 300 K para amostras da heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu tratada a 200°C/1 h e procedimentos de ajuste **(a)**, e mesmo tipo de medida para a heteroestrutura tratada a 400°C/20 min **(b)**.

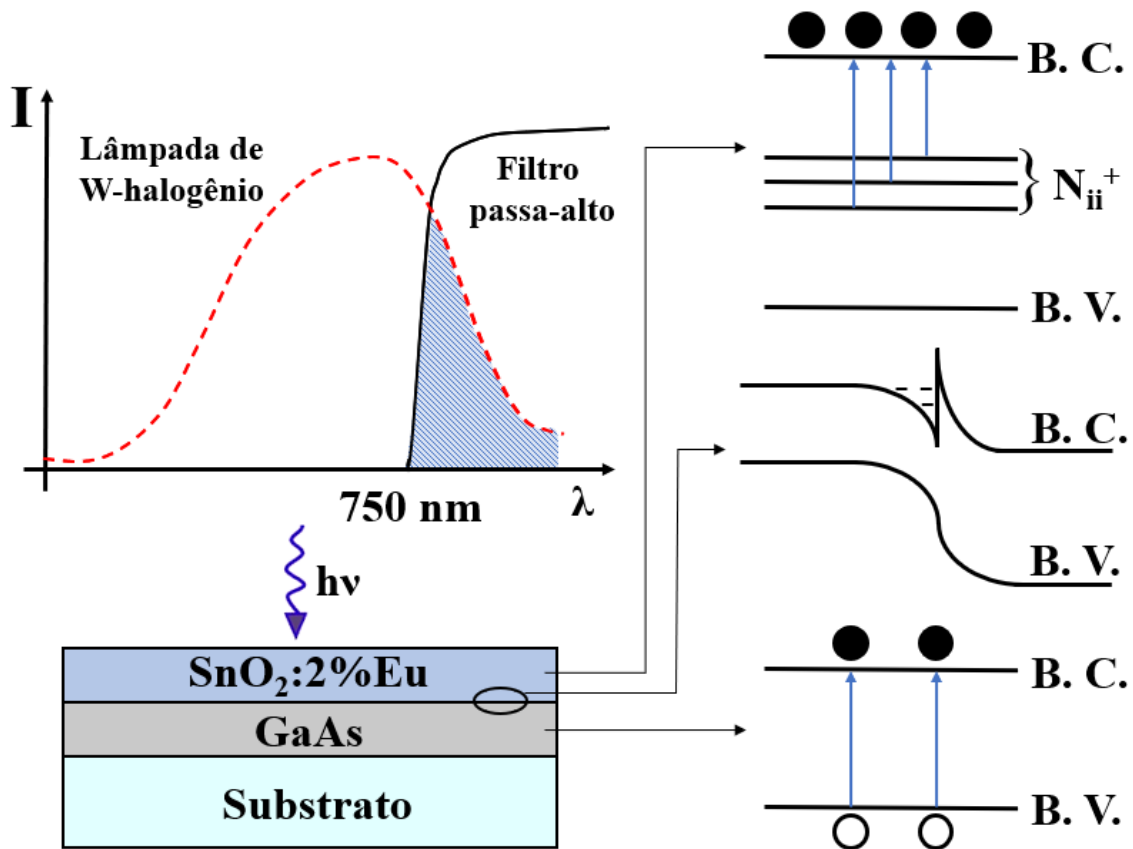


Fonte: BUENO; SCALVI, 2016.

A excitação da fonte garante energias menores que 1,65 eV, sem geração de pares elétron-buraco na camada de SnO₂ (topo), mas apenas níveis *intragap* do SnO₂ são ionizados. No entanto, se a intensidade for alta o suficiente, a luz pode penetrar na camada de GaAs e gerar pares elétron-buraco neste material. Além disso, há possibilidade de excitação do gás bidimensional de elétrons (*2DEG*) gerado na interface (PINEIZ et al., 2010; BUENO et al., 2013). A Figura 9.4 ilustra essa situação, mostrando no lado direito a ionização de impurezas na camada de SnO₂ (topo), que apresentam uma distribuição dos níveis de energia (devido à

vizinhança desordenada), a possibilidade da formação do *2DEG* na interface GaAs/SnO₂ (centro) e a geração de pares elétron-buraco na camada de GaAs (parte inferior).

Figura 9.4 – Diagrama esquemático da amostra e a geração de portadores fotoinduzidos. À esquerda, no topo, o espectro da fonte de excitação mais o filtro, na parte inferior, o diagrama da amostra. À direita, em cima: ionização de impurezas *intragap* da camada de SnO₂, centro: *2DEG*, parte inferior: geração pares elétron-buraco na camada de GaAs.



Fonte: BUENO; SCALVI, 2016.

A corrente elétrica na lâmpada na excitação foi de 5,5 A (baixa intensidade) e o tempo de excitação foi de 6 minutos. A tensão aplicada na amostra HET1A foi de 20 V. Logo após a lâmpada ser desligada, a corrente da amostra foi de 1,4 μA, e depois de 600 s decaiu para 0,74 μA, o que significa uma variação de 48,8% do valor inicial. Para a amostra HET1B, as mesmas condições para o experimento foram definidas para a avaliação de decaimento. Neste caso, a corrente elétrica inicial foi de 11,4 nA, e depois de 600 s decaiu para 5,2 nA, o que

significa uma variação de 54,2% do valor inicial. Para esta amostra (HET1B), o mesmo tipo de medida foi realizado a 250 K (BUENO, 2015), tendo um decaimento de 65,7% do valor inicial, o que significa que, embora o aprisionamento de elétrons seja um fenômeno de influência térmica, apresenta algumas peculiaridades nestas amostras de heteroestruturas, conforme será aprofundado na Seção 9.3.

Comparando os decaimentos obtidos para ambas as amostras de heteroestruturas (com tratamentos térmicos finais diferentes), a maior variação dessa corrente ocorre para a amostra HET1B, tratada a 400°C/20 min. Essa amostra também apresenta maior energia de ativação (98 meV) quando comparada com a amostra HET1A ($E_a = 79$ meV). Este é um resultado interessante, porque o nível de defeito mais profundo atua como uma força mais eficiente para recapturar os elétrons excitados. No que diz respeito à medida realizada a 250 K para a amostra HET1B, é possível verificar que decai mais rápido que na temperatura ambiente, mostrando o mesmo tipo de comportamento encontrado por Floriano e colaboradores (2013) para filmes finos de SnO₂ dopado com Sb, em oposição do que é esperado para um processo térmico induzido, e encontrado em trabalhos anteriores, quando a fonte de excitação tem energia acima da energia de *bandgap* (MORAIS; SCALVI, 2007a; MORAIS et al., 2008b). O efeito da variação de temperatura neste tipo de experimento, onde o decaimento é registrado para diferentes temperaturas foi também realizado para esta heteroestrutura e será abordado na Seção 9.3. Outra característica interessante é que a corrente elétrica sempre retorna ao valor original à temperatura ambiente, fenômeno bastante incomum ao lidar com filmes finos de SnO₂, o que sugere que excitação com luz abaixo do *bandgap* de SnO₂, não gera efeitos permanentes no material.

Por outro lado, o procedimento de ajuste para a curva experimental dificilmente segue a Equação (9.4), como pode ser visto pela linha azul claro na Figura 9.3. Para ajustar os dados de decaimento, dois outros ajustes são propostos: um decaimento exponencial (linha azul e Equação (9.6)) e um decaimento exponencial triplo (linha vermelha e Equação (9.7)). Os parâmetros usados nos procedimentos de ajuste estão na Tabela 9.1. Nessa tabela são também colocados os desvios-padrão conforme obtido do próprio *software* Origin para cada ajuste, de modo a se quantificar a qualidade do ajuste.

$$i = i_0 + A_1 \cdot e^{\frac{-(t-t_0)}{\tau_1}} \quad (9.6)$$

$$i = i_0 + A_1 \cdot e^{\frac{-(t-t_0)}{t_1}} + A_2 \cdot e^{\frac{-(t-t_0)}{t_2}} + A_3 \cdot e^{\frac{-(t-t_0)}{t_3}} \quad (9.7)$$

Tabela 9.1 – Parâmetros para decaimento exponencial e decaimento exponencial triplo para as amostras HET1A e HET1B.

Parâmetros	GaAs/SnO ₂ :2%Eu (200°C/1 h)		GaAs/SnO ₂ :2%Eu (400°C/20 min)	
	ExpDecay1	ExpDecay3	ExpDecay1	ExpDecay3
<i>i</i>₀ (nA)	684 ± 5	638 ± 2	5,15 ± 0,08	5,06 ± 0,87
<i>t</i>₀ (s)	0,3867	7,1990	- 6,05 ± 0,97	0
<i>A</i>₁ (nA)	685	304	5,76 ± 0,78	2,16 ± 0,11
<i>t</i>₁ (s)	196,2 ± 4,8	266,6 ± 10,2	138,6 ± 8,7	123,6
<i>A</i>₂ (nA)		305		2,16
<i>t</i>₂ (s)		266,7 ± 10,3		123,6
<i>A</i>₃ (nA)		133,00		2,16
<i>t</i>₃ (s)		39,3 ± 5,4		123,6

Fonte: BUENO; SCALVI, 2016.

Considerando o fraco ajuste para a Equação (9.4), onde a mobilidade dominante devido ao espalhamento do contorno de grão é independente do tempo, existem duas possibilidades: 1) captura para mais de um centro, o que teria captura dominante para intervalos de tempo distintos. Isso estaria em bom acordo com o ajuste dos dados no decaimento em SnO₂ dopado com Er (MORAIS; SCALVI, 2007a) e SnO₂ dopado com Eu (MORAIS et al., 2008b); 2) em temperatura ambiente, outros mecanismos além do espalhamento no contorno de grão devem ser levados em consideração para a avaliação da mobilidade. Neste caso, a equação de Brooks Herring para espalhamento por impurezas ionizadas pode ser usada. Essa equação tem N_{ii} , a concentração de impurezas ionizadas, e n , a concentração de portadores livres em sua formulação (CHATTOPADHYAY; QUEISSER, 1981), que seriam termos dependentes do tempo.

Uma análise do decaimento transiente de condutividade persistente baseado no espalhamento de impurezas ionizadas foi apresentada anteriormente com base na equação de Brooks Herring (DOBSON; SCALVI; WAGER, 1990). Em temperatura ambiente, parece

razoável levar em consideração o espalhamento pela rede (fônons). No entanto, como a concentração de fônons não varia com o tempo para temperaturas fixas, não deve haver contribuição para o decaimento observado, pois a temperatura é constante.

Na verdade, o desvio da solução da equação do diferencial linear simples para a concentração de portadores livres e, assim, o decaimento de corrente, deve vir de uma combinação dessas duas possibilidades: tanto uma variação na concentração de centros de espalhamento associado com a captura de elétrons que ocorre durante o decaimento, como captura por centros de captura distintos em diferentes intervalos de tempo (tais como centros de Eu^{3+} e vacâncias de oxigênio), como também concluído para filmes de SnO_2 dopado com Eu (MORAIS et al., 2008b). Esta interpretação é coerente com o fato de que o melhor ajuste é uma equação exponencial tripla (principalmente no início dos dados) em comparação com o exponencial simples, como pode ser visto na Figura 9.3.

Imagens de MEV mostraram que a camada de GaAs apresenta partículas arredondadas com uma distribuição uniformizada (Figura 7.1), enquanto o filme de SnO_2 crescido diretamente no substrato, apresenta superfície mais uniforme (Figuras 5.5(a) e 7.2), sendo que neste último caso, as partículas não são facilmente identificadas na superfície da amostra. Por outro lado, quando o filme de SnO_2 dopado com Eu é crescido em cima da camada de GaAs, partículas maiores aparecem na superfície, sendo que maior temperatura de tratamento térmico proporciona um número maior de partículas na superfície, sugerindo algum tipo de nucleação na camada de SnO_2 , que pode ser originada das partículas na superfície da camada de GaAs e aumenta com temperatura de tratamento da camada de SnO_2 . Esta observação sugere um mecanismo de crescimento de Volmer-Weber, um processo que envolve a formação de grãos em forma de ilhas (YU; THOMPSON, 2014). Zheng e colaboradores (2015) observaram esse mesmo mecanismo no fenômeno de cristalização de camadas de perovskita, em que a deposição foi induzida por calor, assim o crescimento do cristal sobre FTO (óxido de estanho dopado com flúor) foi determinado pelo efeito múltiplo de energia térmica e o campo de força centrífuga, para a produção de células solares de heteroestruturas planares de alta qualidade (YANG et al., 2015).

A disposição da superfície para as heteroestruturas (Figuras 5.3 e 5.5(c)) pode afetar o espalhamento de elétrons para essas amostras e assim, a condutividade. Considerando que a amostra tratada a menor temperatura tem menos partículas visíveis na superfície, isso pode significar maior livre caminho médio para os portadores de carga na amostra HET1A, tratada a 200°C. Essa possibilidade justifica a maior condutividade para esta heteroestrutura, embora o

cristalito avaliado pela equação de Scherrer seja menor (BUENO et al., 2015a; BUENO et al., 2015b; BUENO; SCALVI, 2016).

É fácil inferir que cristalinos menores implicam em mais íons localizados no contorno de grão. Então o aumento da condutividade (Figuras 9.2(a) e (c)) pode estar relacionado a uma diminuição da barreira de potencial no contorno de grão, desde que mais vacâncias de oxigênio rodeiam o dopante de impureza Eu^{3+} como concluído para SnO_2 dopado com Sb usando medidas EXAFS (GERALDO et al., 2007). Isso também está em concordância com a captura para centros de captura distintos, como concluído a partir do ajuste exponencial do decaimento de corrente fotoinduzida (Figura 9.3). Então, próximo ao contorno de grão, o aprisionamento pelos íons Eu^{3+} será menos efetivo, mantendo a corrente maior do que nas regiões onde eles estão preferencialmente localizados em sítios da rede de SnO_2 , substitucionais a Sn^{4+} , como é o caso de $\text{GaAs/SnO}_2:2\%\text{Eu}$ tratado a 400°C . Outra possível explicação para a menor resistividade obtida para a heteroestrutura tratada com temperatura mais baixa (HET1A) é que a presença de uma maior quantidade de partículas nucleadas na amostra tratada com temperatura mais alta pode aumentar o espalhamento de elétrons, que se torna mais eficaz, contribuindo para a menor condutividade observada desta amostra (HET1B).

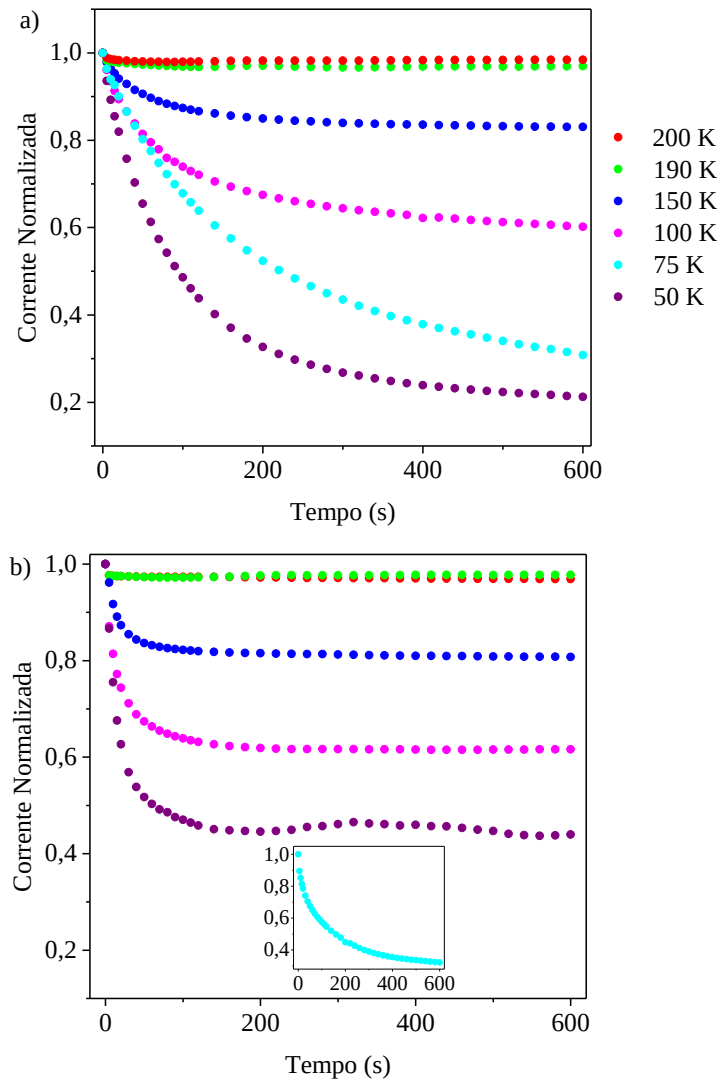
9.3 Decaimento da condutividade fotoinduzida em temperaturas e fontes de luz diferentes

A Figura 9.5 mostra o decaimento da condutividade fotoinduzida para a heteroestrutura $\text{GaAs/SnO}_2:2\%\text{Eu}$ tratada a $200^\circ\text{C}/1$ hora (amostra HET2). A excitação foi realizada usando duas fontes de luz monocromáticas: *LED* InGaN (450 nm, 2,76 eV – Figura 9.5(a)) e *laser* He-Cd (325 nm, 3,82 eV – Figura 9.5(b)). Em ambos os casos, o aumento da corrente foi obtido por irradiação da amostra até a saturação, que é praticamente atingida com 9 minutos de excitação. Na Figura 9.5(b), o decaimento a 75 K é mostrado no detalhe desta figura, pois não segue a tendência geral, apresentando oscilações no tempo zero e um decaimento muito mais abrupto, que atravessa as outras curvas, sendo provavelmente relacionado à instabilidade do contato, já que o contato metálico de In se soltou da amostra após esta medida. Considerando que a evaporação de novos contatos de In, seguido pela conexão de fios de cobre com tinta de prata poderia afetar as características originais da amostra (SnO_2 é um sensor de gás bem conhecido), não foi possível reproduzir o decaimento a 75 K com

excitação por *laser*. Contudo, a medida em 75 K não é usada para a quantificação das análises, pois isso não interfere na interpretação desde que as outras medidas em temperaturas diferentes foram consistentes, permitindo a quantificação do processo.

Figura 9.5 – Decaimento de corrente fotoinduzida para a heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu tratada a 200°C/1 h, excitada com fontes de luz monocromáticas diferentes: **(a)** LED InGaN (450 nm) e **(b)** *laser* He-Cd (325 nm).

Detalhe: Decaimento para a heteroestrutura com excitação por *laser* He-Cd (325 nm) a 75 K.



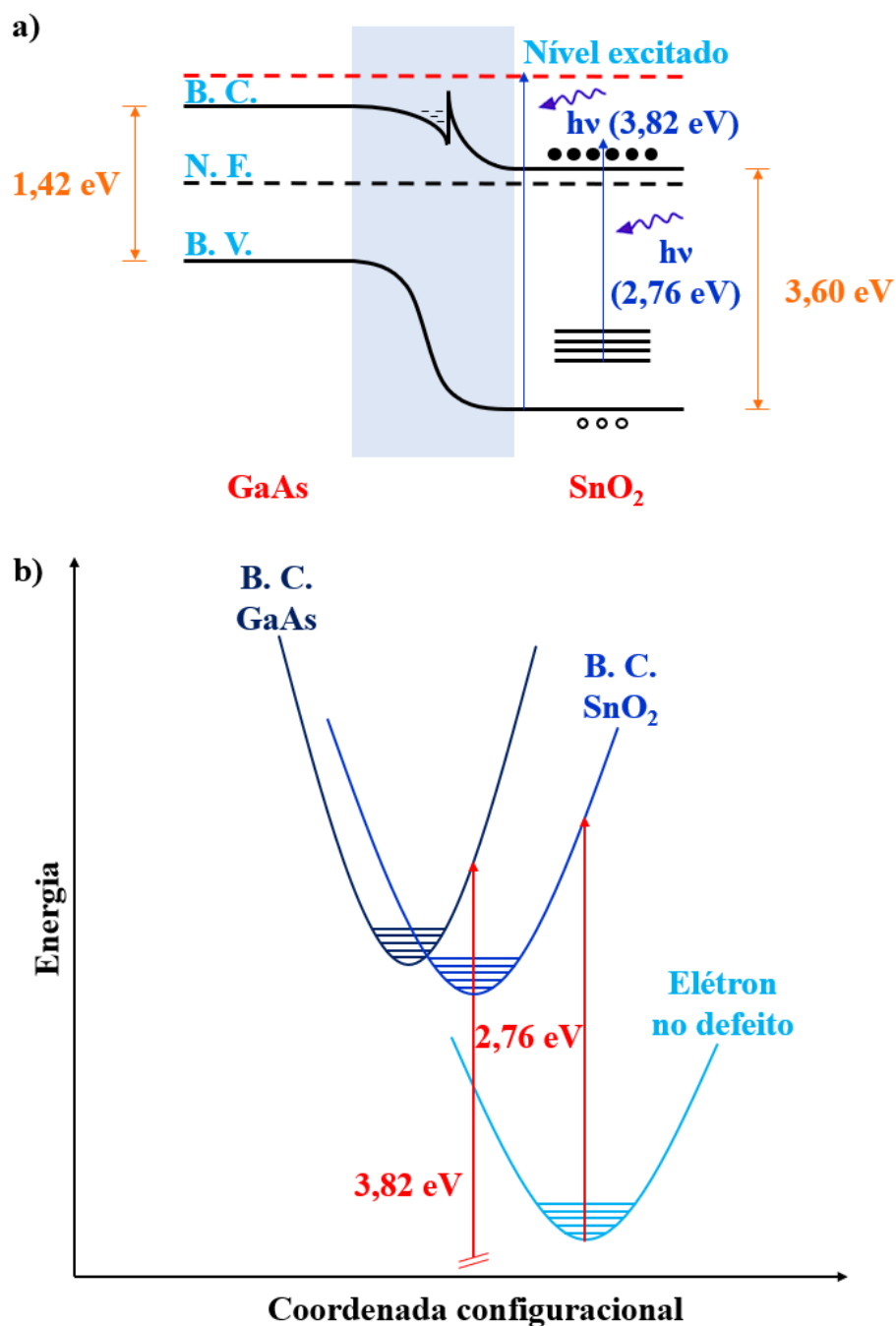
Fonte: BUENO; SCALVI, 2018.

A Figura 9.5 permite observar que, após a retirada da fonte de excitação em ambos os casos (irradiação de *LED* ou *laser*), a magnitude do decaimento é dependente da temperatura,

tornando-se mais lento com o aumento da temperatura, o que é um resultado surpreendente, já que a captura por defeitos é um processo termicamente ativado, e o decaimento deveria ser mais lento para temperaturas mais baixas, como observado anteriormente para outros semicondutores como AlGaAs dopado com Si ou SnO₂ dopado com Er e Eu (DOBSON; SCALVI; WAGER, 1990; MORAIS; SCALVI, 2007b; MORAIS et al., 2008b). Contudo, este tipo de decaimento, visto na Figura 9.5, foi observado antes para SnO₂ dopado com Sb (FLORIANO et al., 2013). É interessante também observar que este tipo de comportamento é observado em vários tipos de materiais diferentes, como para filmes de ZnO porosos (REEMTS; KITTEL, 2007), para heteroestruturas de AlGaIn/GaN crescidos sobre substrato de safira e SiC (ARSLAN et al., 2008) e nanocompósitos porosos de TiO₂/ZnO (WU et al., 2011).

Comparando a Figura 9.5(a) e (b), é claramente observado que o decaimento mostra uma forte dependência com a fonte de luz. A excitação com o *laser* leva, em geral, a um decaimento mais lento quando comparado com a excitação com o *LED*. Considerando que o *laser* tem *bandgap* acima do SnO₂, espera-se que mais portadores sejam excitados, incluindo geração de pares elétron-buraco, cuja recombinação é esperada que produza um decaimento mais rápido. No entanto, o decaimento mais lento sugere que elétrons excitados podem superar a barreira de potencial na interface GaAs/SnO₂, tornando-se localizados no lado do GaAs, e mantendo a amostra em um estado de alta condutividade, que retorna ao estado de equilíbrio de modo mais lento. A Figura 9.6 esboça essa possibilidade.

Figura 9.6 – (a) Diagrama de bandas da heteroestrutura mostrando os dois tipos de excitação: *laser* He-Cd (3,82 eV) e *LED* InGaN (2,76 eV). **(b)** Diagrama da coordenada configuracional mostrando a vibração eletrônica em um nível de defeito médio e na banda de condução do SnO₂ e do GaAs. As linhas vermelhas verticais indicam a excitação óptica de defeitos e da banda de valência do SnO₂.



Fonte: BUENO; SCALVI, 2018.

O decaimento relativamente mais rápido para o caso da excitação com *LED* de InGaN (energia de 2,76 eV) significa que apenas os defeitos *intrabandgap* são excitados e os

elétrons são levados para um estado de energia mais baixo na banda de condução, permanecendo no lado do SnO₂ da heteroestrutura. Essa excitação também está de acordo com os dados de fotoluminescência (BUENO et al., 2015a) que mostra uma banda larga originária de uma transição entre aceitadores e doadores, conforme discutido no Capítulo 5. Neste caso, os íons Eu³⁺ agem como aceitadores, o que explica por que essa energia não excita elétrons para superarem a barreira de potencial na interface, já que aceitadores estão localizados mais profundamente no *bandgap*, mais perto da banda de valência. A Figura 9.6 é um esboço do diagrama configuracional, incluindo os estados vibracionais nas bandas de condução dos dois materiais e no nível profundo simbólico, provavelmente um nível aceitador de Eu³⁺. Neste diagrama, o cruzamento entre as parábolas do GaAs e do SnO₂ representa a barreira de energia na interface existente entre os elétrons na banda de condução de cada material. A excitação óptica é representada por linhas verticais.

Em relação à excitação de corrente, embora a mobilidade relacionada ao espalhamento no contorno de grão (fator dominante, como discutido na seção 9.1) diminua com o aumento da temperatura, o efeito de ionizar mais defeitos com irradiação de luz em temperaturas mais altas compensa a influência da mobilidade, além de estatisticamente a densidade eletrônica de equilíbrio signifique maior ionização em temperaturas mais altas. O resultado geral é uma condutividade maior para temperaturas mais altas (não mostrado na Figura 9.5, pois a corrente graficada está normalizada, mas isso pode ser verificado na Tabela 9.2).

Tabela 9.2 – Valores da corrente elétrica para as medidas de decaimento em diferentes temperaturas para amostra HET2. I_e : corrente no escuro, valor antes da excitação com a fonte de luz; I_{id} : corrente no início do decaimento, é o valor máximo (saturação) devido à excitação por 9 minutos com a fonte de luz; I_d : corrente depois da medida de decaimento (10 minutos).

Temperatura (K)	Excitação com <i>LED</i> InGaN ($\lambda = 450$ nm)			Excitação com <i>laser</i> He-Cd ($\lambda = 325$ nm)		
	I_e (nA)	I_{id} (nA)	I_d (nA)	I_e (nA)	I_{id} (nA)	I_d (nA)
50	2,207	13,610	2,891	0,610	1,503	0,661
75	15,658	63,085	19,436	–	–	–
100	29,842	50,904	30,637	25,94	43,78	26,97
150	189,57	230,72	191,59	189,9	238,3	192,4
190	634,0	655,3	635,2	768,8	812,1	793,9
200	818,4	833,8	820,5	1026,8	1093,3	1059,2

Fonte: BUENO; SCALVI, 2018.

O decaimento mais lento com o aumento da temperatura está relacionado com a dependência com tempo e temperatura da altura da barreira de potencial na interface das nanopartículas, concomitante com a largura da camada de depleção do contorno de grão. O aumento da altura da barreira com a temperatura é semelhante ao caso do filme de SnO₂ dopado com Sb (FLORIANO et al., 2013): a influência da temperatura no decaimento pode estar associada com o crescimento da altura da barreira de potencial e camada de depleção entre grãos. Um efeito similar pode ser usado para explicar a dependência de tempo: íons Eu³⁺ aceitadores estão localizados preferencialmente em sítios substitucionais perto da camada do contorno de grão, cercado por vacâncias de oxigênio (GERALDO et al., 2007). Com o passar do tempo, a captura aumenta a altura da barreira além da largura da camada de depleção, sendo mais eficiente em temperaturas mais altas pela influência térmica na mobilidade devido ao contorno de grão (FLORIANO et al., 2013). Portanto, com o aumento da temperatura, a influência da mobilidade é mais eficiente na contribuição para a condutividade dependente do tempo do que a taxa de captura eletrônica. A compensação desses fenômenos poderia explicar a dependência com a temperatura na taxa de decaimento da condutividade, que foi observada.

A Tabela 9.2 mostra valores da corrente para a amostra HET2 para temperaturas de excitação diferentes: corrente no escuro antes da excitação monocromática da luz (I_e), corrente

de saturação alcançada após 9 minutos de irradiação, corrente em 0 s dos dados de decaimento (I_{id}) e corrente logo após 10 minutos de decaimento (600 s na Figura 9.5 (I_d)). A excitação para valores mais baixos de corrente de saturação em temperaturas menores que 100 K, no caso do *laser* He-Cd significa que os elétrons excitados para o lado do GaAs não participam do processo de condução. Então, a excitação do *LED* parece ser muito mais eficaz nesta faixa de temperatura. Por outro lado, quando a temperatura é elevada, a excitação com o *laser* torna-se mais eficaz, pois a barreira de potencial na interface não é alta o suficiente para evitar migração termicamente excitada de elétrons através da interface, que, neste caso, tem energia térmica suficiente.

A Tabela 9.3 mostra a porcentagem da excitação da corrente de seu valor no escuro antes da iluminação (I_e), comparado à corrente máxima na saturação, 9 minutos de excitação com cada fonte de luz (I_{id}). Esses valores foram avaliados usando os valores experimentais apresentados na Tabela 9.2.

Tabela 9.3 – Porcentagem de excitação do valor inicial da corrente no escuro comparado ao valor máximo de excitação para amostra HET2.

Temperatura (K)	% de excitação do valor no escuro após iluminação durante 9 minutos. Excitação com:	
	<i>LED</i> InGaN ($\lambda = 450$ nm)	<i>Laser</i> He-Cd ($\lambda = 325$ nm)
50	616,7	246,4
75	402,9	—
100	170,6	168,8
150	121,7	125,5
190	103,4	105,6
200	101,8	106,5

Fonte: BUENO; SCALVI, 2018.

Usando novamente os dados da Tabela 9.2, a porcentagem do decaimento de corrente do valor inicial (I_{id}) até o valor de corrente final (I_d) foi avaliado, e é mostrado na Tabela 9.4, deixando evidente que até cerca de 100 K, a excitação do *LED* permite um decaimento mais rápido quando comparado à excitação com *laser*, não mantendo esse

comportamento para temperaturas acima de 100 K. Isso também é consistente com captura de elétrons na interface GaAs/SnO₂ que apenas participa do processo de condução quando os elétrons têm energia térmica suficiente para superar a barreira na interface.

Tabela 9.4 – Porcentagem do decaimento da amostra HET2 do seu valor inicial em 600 s após a excitação.

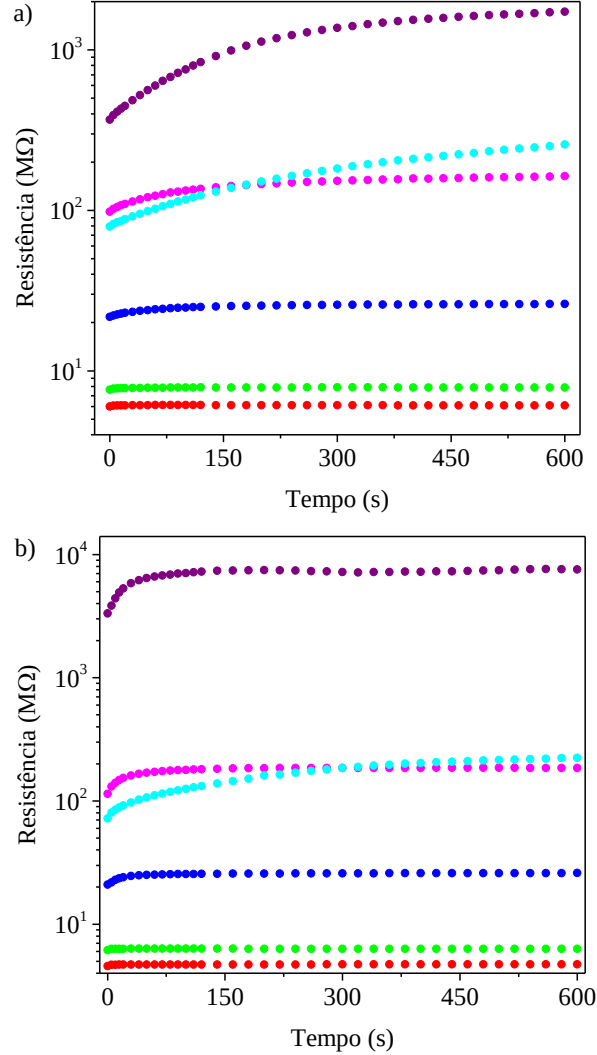
Temperatura (K)	% de decaimento em 600 s. Excitação com:	
	<i>LED InGaN</i> ($\lambda = 450$ nm)	<i>Laser He-Cd</i> ($\lambda = 325$ nm)
50	78,8	56,0
75	69,2	–
100	39,8	38,9
150	17,0	19,3
190	3,1	2,2
200	1,6	3,1

Fonte: BUENO; SCALVI, 2018.

Observando os dados das Tabelas 9.2 e 9.3, percebe-se que há uma maior excitação relativa na corrente quando a temperatura diminui. Em temperaturas próximas à ambiente, a iluminação com o *laser* He-Cd é mais eficaz na corrente, o que não é válido para temperaturas mais baixas, em que o *LED InGaN* excita muito mais a amostra. Pode ser concluído que existem dois regimes de excitação dependentes da temperatura: abaixo de 100 K, onde a excitação do *LED* leva a um aumento significativamente maior da corrente, enquanto que acima de 100 K, a excitação com *laser* leva a um valor ligeiramente maior. A mesma tendência é observada para o decaimento, como visto na Tabela 9.4: a heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu mostra maior porcentagem de decaimento (decaimento mais rápido) para a excitação com o *LED*, em temperaturas mais baixas, e esta tendência é alterada para temperaturas mais altas, onde, em geral, a porcentagem de decaimento em 600 s é maior para a excitação com o *laser* He-Cd.

Como apontado na Seção 9.1, esses dados de decaimento podem ser usados para a avaliação de $(E_{cap} - \phi)$. Então, plotando a resistência em função de tempo, obtida a partir dos dados de decaimento, usando a excitação com ambas as fontes, *LED InGaN* e *laser* He-Cd, resulta nas curvas mostradas na Figura 9.7.

Figura 9.7 – Resistência em função do tempo para a heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu com tratamento de 200°C/1 h, excitada com duas fontes de luz monocromática diferentes: **(a)** LED InGaN (450 nm) e **(b)** laser He-Cd (325 nm). Os dados de resistência foram obtidos das curvas de decaimento.

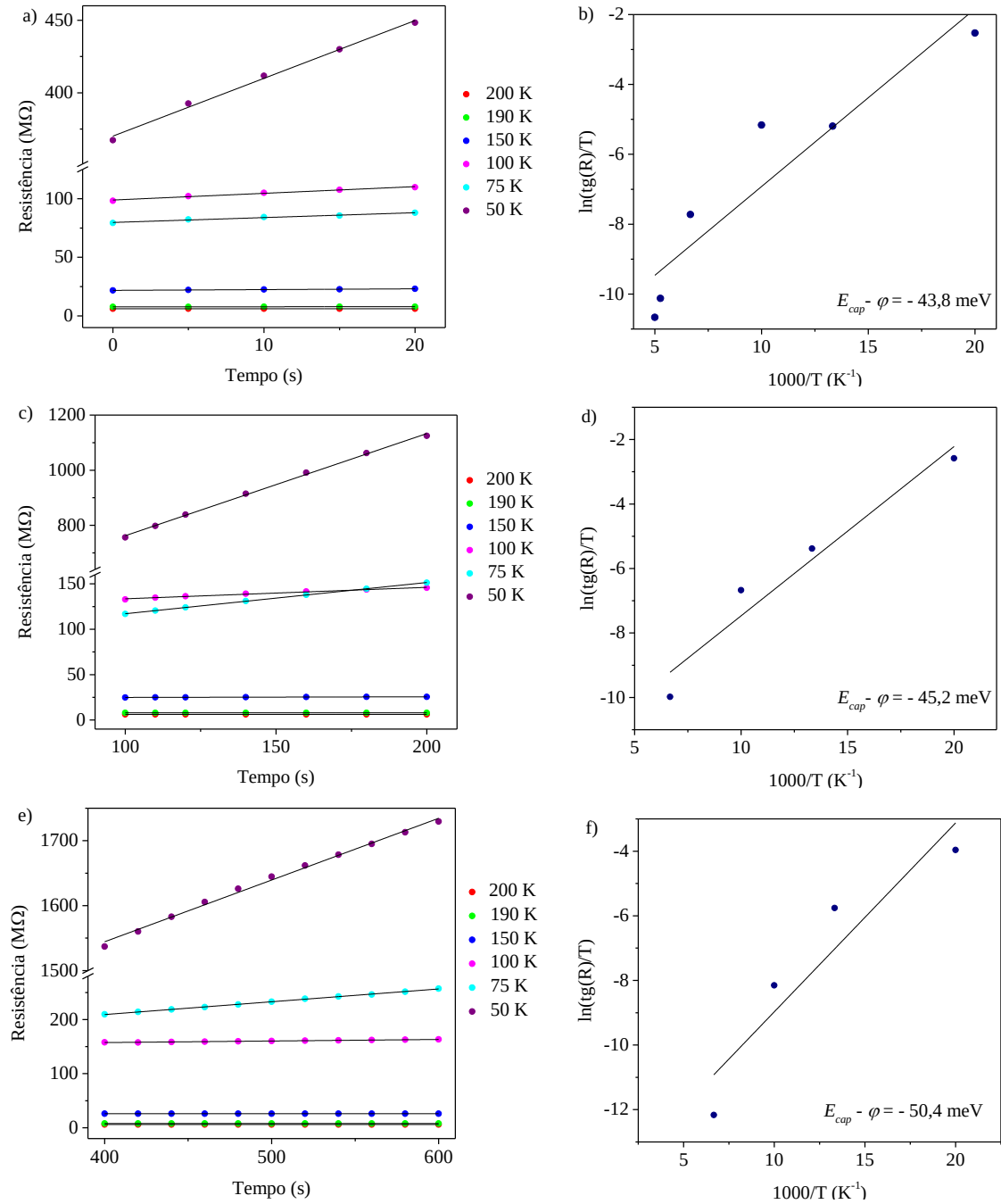


Fonte: BUENO; SCALVI, 2018.

A Figura 9.7 deixa claro que a dependência da resistência com o tempo não é linear para todo o intervalo medido (600 s), como seria esperado pela Equação (9.5). Isso está relacionado a centros de captura distintos, que possuem seção transversal de captura diferentes, como também níveis de energia *intrabandgap* diferentes. Então o gráfico de $\ln\left(\frac{tg(R)}{T}\right) \times \frac{1}{T}$ foi avaliado para diferentes intervalos de tempo, onde a curva pode ser considerada como aproximadamente linear para todas as temperaturas medidas. A Figura 9.8 mostra os intervalos usados e o respectivo gráfico de $\ln\left(\frac{tg(R)}{T}\right) \times \frac{1}{T}$ para os dados de decaimento da excitação com

o *LED* de InGaN. Os intervalos de 0-20 s, 100-200 s e 400-600 s foram escolhidos, pois é nessas faixas de tempo que existe linearidade da curva para todas as temperaturas analisadas.

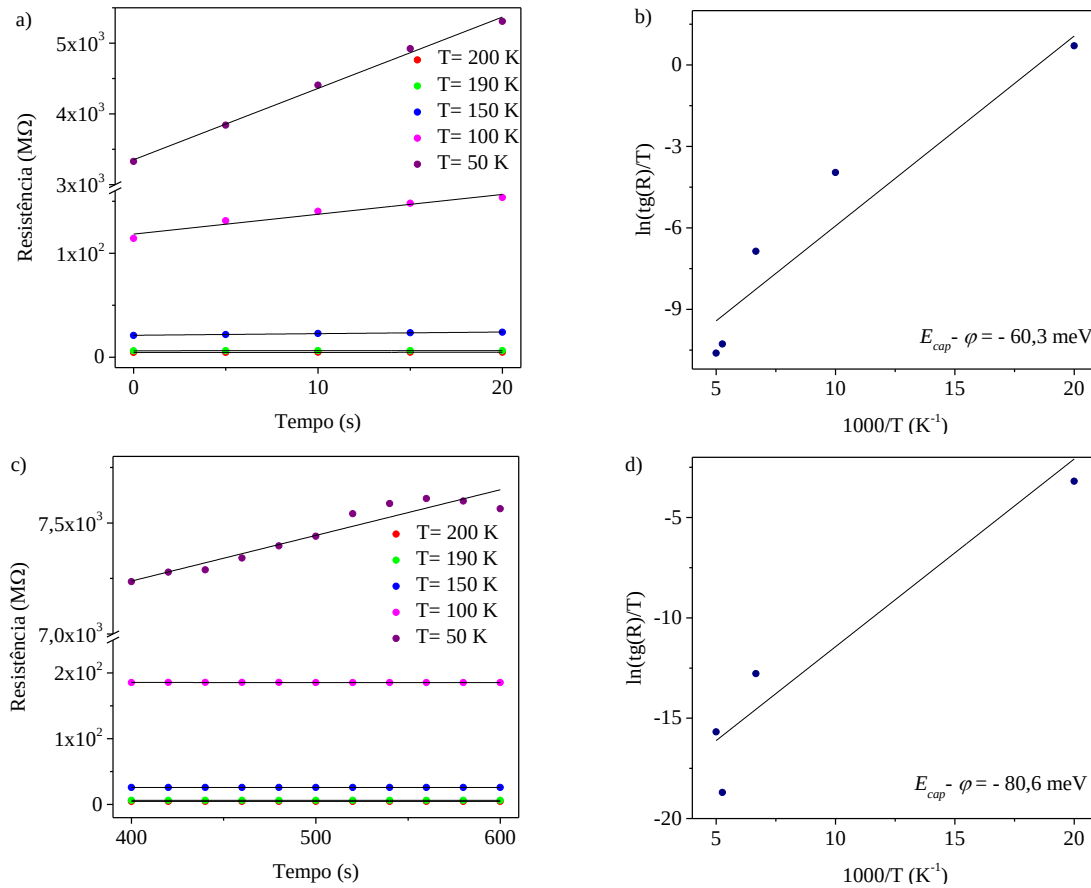
Figura 9.8 – Resistência como função do tempo: **(a)** 0-20 s, **(c)** 100-200 s e **(e)** 400-600 s (esquerda), e gráficos correspondentes de $\ln\left(\frac{\text{tg}(R)}{T}\right) \times \frac{1}{T}$, **(b)**, **(d)** e **(f)** para excitação com *LED* InGaN (direita).



Fonte: BUENO; SCALVI, 2018.

O mesmo procedimento foi realizado para os dados de decaimento de corrente da amostra HET2 com excitação de *laser* He-Cd (325 nm). Esses resultados são apresentados na Figura 9.9. Entretanto, como existem muitas oscilações nas curvas de resistência em função do tempo, que estão mascaradas na Figura 9.7 pelo logaritmo natural e pela escala grande do eixo y, não foi possível ser obtido um valor de E_{cap} para o intervalo 20-400 s para a excitação com o *laser*, ou seja, relativo ao mesmo intervalo de 100-200 s adotado para o cálculo com a excitação com o *LED*. A Tabela 9.5 traz os principais aspectos obtidos dos resultados mostrados nas Figuras 9.8 e 9.9, como a energia de captura para os intervalos de tempo avaliados.

Figura 9.9 – Resistência como função do tempo: (a) 0-20 s, (c) 400-600 s (esquerda), e gráficos correspondentes de $\ln\left(\frac{\lg(R)}{T}\right) \times \frac{1}{T}$, (b) e (d) (direita). Excitação com *laser* He-Cd.



Fonte: BUENO; SCALVI, 2018.

Tabela 9.5 – Avaliação de $E_{cap} - \varphi$, resultados obtidos das Figuras 9.7 e 9.8, considerando $\varphi = 0,7$ eV (PINHEIRO et al., 2008).

Fonte de excitação	$(E_{cap} - \varphi)$ (meV)	E_{cap} (meV)
LED InGaN (450 nm)	- 43,8 $\pm$ 1,1 (0-20 s)	656,2 $\pm$ 1,1
	- 45,2 $\pm$ 1,2 (100-200 s)	654,8 $\pm$ 1,2
	- 50,4 $\pm$ 2,1 (400-600 s)	649,6 $\pm$ 2,1
Laser He-Cd (325 nm)	- 60,3 $\pm$ 1,3 (0-20 s)	639,7 $\pm$ 1,3
	- 80,6 $\pm$ 2,0 (400-600 s)	619,4 $\pm$ 2,0

Fonte: BUENO; SCALVI, 2018.

As curvas mostradas nas Figuras 9.8 e 9.9 exibem inclinação positiva, o que significa que $(E_{cap} - \varphi)$ apresenta um comportamento similar ao caso de SnO₂ dopado com Sb (FLORIANO et al., 2013), ao contrário do caso de SnO₂ dopado com Er ou Eu (MORAIS; SCALVI, 2007b; MORAIS et al., 2008b). É preciso lembrar que a principal diferença aqui é que a camada de SnO₂ é depositada em cima de uma camada de GaAs na montagem da heteroestrutura. O transporte elétrico principal ocorre na camada de cima (SnO₂), o que é claramente observado na Tabela 9.2, devido aos baixos valores de corrente, mesmo após fotoexcitação intensa. Isso é comum em SnO₂ dopado com terras-raras, onde há grande compensação de carga.

Apesar da possibilidade de condução na interface por um canal tipo *2DEG* ter sido encontrado anteriormente nesse tipo de heteroestrutura (PINEIZ et al., 2010; PINEIZ et al., 2013), os valores observados neste trabalho asseguram que esse tipo de fenômeno não está acontecendo neste caso após a fotoexcitação de portadores para a camada de interface. Então a principal diferença em relação à interface é a possibilidade de que elétrons excitados possam superar a barreira na interface como mostrado na Figura 9.6, levando a interpretações distintas para os casos de excitação com o *LED* InGaN ou *laser* de He-Cd. No entanto, considerando que o transporte principal está ocorrendo na camada de SnO₂, é possível assumir que os parâmetros φ e E_{cap} , obtidos da modelagem de decaimento de corrente fotoinduzida, pertencem à matriz SnO₂ dopada com Eu. Embora a altura da barreira no contorno de grão seja uma função de temperatura, usando o valor médio de 0,7 eV para φ (PINHEIRO et al., 2008), o valor de E_{cap} pode ser estimado, que é 656 meV (0-20 s), 655 meV (100-200 s) e 650 meV (400-600 s) para excitação com o *LED*, e 640 meV (0-20 s) e 620 meV (400-600 s) para excitação com o *laser*.

Comparando o mesmo intervalo de tempo em ambos os casos (0-20 e 400-600 s), observa-se que E_{cap} é menor que a energia potencial no contorno de grão (700 meV), justificando a inclinação positiva nas curvas de $\ln\left(\frac{tg(R)}{T}\right) \times \frac{1}{T}$.

Observando novamente a Figura 9.5, percebe-se que oscilações para a excitação com o *laser* estão presentes na curva de decaimento também, ao contrário do decaimento com a excitação com o *LED* (Figura 9.5(a)), justificando as dificuldades em obter um valor de E_{cap} para o tempo intermediário. Considerando os diferentes valores para diferentes intervalos de tempo, parece razoável assumir que uma distribuição de defeitos com três energias médias de captura distintas é esperada, principalmente considerando a estrutura altamente desordenada do filme sol-gel, depositado em cima de GaAs na heteroestrutura. A impossibilidade de obtenção de um valor E_{cap} para a excitação com *laser* na faixa de 20-400 s reforça essa hipótese. Então, há pelo menos três defeitos principais: vacâncias de oxigênio, íons aceitadores de Eu^{3+} e aglomerados de íons aceitadores de Eu^{3+} , sendo esses últimos identificados com MEV (BUENO et al., 2015a; BUENO et al., 2015b), conforme mostrado nas micrografias do Capítulo 5 (Figuras 5.3 e 5.5(c)).

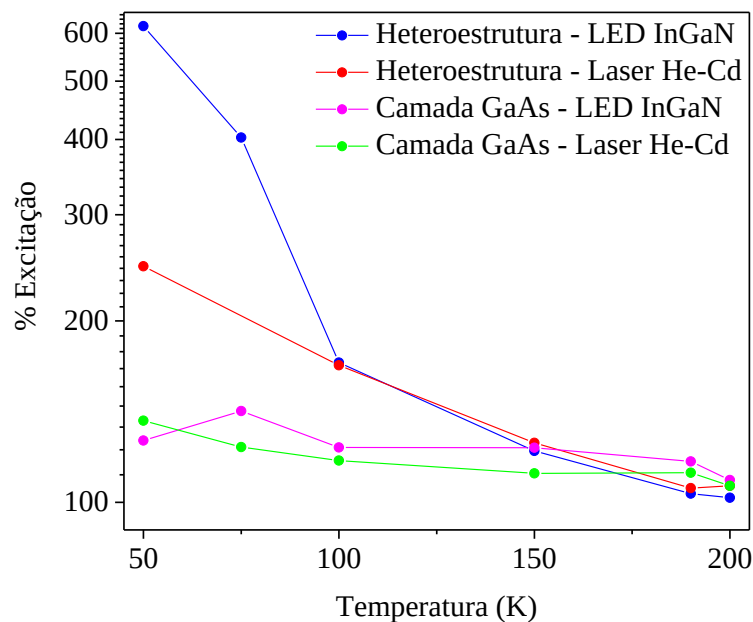
É importante mencionar que a energia de captura não está exclusivamente relacionada com o nível de energia do defeito internamente ao *bandgap*, mas sim com a relaxação da rede envolvido no processo de captura. Além disso, vacâncias de oxigênio fazem parte da vizinhança de centros de íons Eu^{3+} localizados no contorno de grão (GERALDO et al., 2007), dando origem a cinéticas de captura distintas, onde a barreira de potencial no contorno de grão e a espessura da camada de depleção tornam-se partes muito importantes, como já discutido. Além disso, no caso particular da excitação com o *laser*, a captura efetiva pelos defeitos deve ser corrigida pela captura na barreira na interface como sugerido pelo diagrama configuracional mostrado na Figura 9.6.

Lembrando novamente que as características do processo de captura estão principalmente relacionadas à camada superior da amostra (SnO_2), uma energia mais baixa para a barreira de captura após a iluminação pode ser associada à geração de um estado metaestável com alta densidade eletrônica na banda de condução. A iluminação aumenta o nível de Fermi, que já está acima da base da banda de condução (FLORIANO et al., 2013). Considerando que o *laser* permite geração de pares elétron-buraco e a excitação de estados *intrabandgap*, a posição do nível de Fermi para a amostra excitada com *laser* é maior do que para a amostra excitada com *LED*. Como consequência, a barreira efetiva vista pelos elétrons excitados

metaestavelmente é menor no caso da iluminação com o *laser* (FLORIANO et al., 2013). Além disso, particularmente no caso da heteroestrutura GaAs/SnO₂, o decaimento mais lento da corrente para a amostra excitada com o *laser* He-Cd sugere que os elétrons podem estar superando a barreira de potencial na interface da heteroestrutura, e ficando localizados no lado do GaAs.

Para visualizar a porcentagem de excitação na corrente da heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu (amostra HET2) usando as duas luzes fontes de luz, *LED* InGaN (450 nm) e *laser* He-Cd (325 nm), esses dados são apresentados na Figura 9.10. O grau de influência da base de GaAs na montagem da heteroestrutura neste comportamento de excitação pode também ser verificado quando o mesmo tipo de dados, ou seja, uma série completa de decaimento para ambas as excitações de luz monocromática, é também registrado para uma amostra contendo somente o filme de GaAs, que também é graficado na Figura 9.10. No caso da amostra contendo apenas GaAs, é exibido um comportamento muito similar ao apresentado na heteroestrutura, apesar de ser a camada inferior dessa junção. Então, todos os dados referentes à porcentagem de excitação são mostrados Figura 9.10.

Figura 9.10 – Porcentagem de excitação da corrente para a heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu e filme fino de GaAs para temperaturas e fontes de luz diferentes. Os dados foram obtidos em temperaturas fixas. As linhas foram desenhadas apenas como um guia.



Fonte: BUENO; SCALVI, 2018.

A Figura 9.10 mostra claramente que para temperaturas mais baixas a excitação é mais eficiente na heteroestrutura quando comparada ao filme fino de GaAs sozinho. À medida que a temperatura é elevada, a excitação para ambos os tipos de amostras se aproxima. Deve ser lembrado que toda a excitação na amostra da heteroestrutura (HET2) é esperada para ocorrer principalmente na camada de SnO_2 . A menor excitação na amostra de GaAs significa que tanto o *laser* He-Cd, como o *LED* InGaN, são ferramentas de excitação mais eficiente para o material SnO_2 , depositado no topo da heteroestrutura, do que para GaAs sozinho, principalmente em temperaturas mais baixas, considerando que o *laser* é uma fonte ultravioleta (3,82 eV) e o *LED* é uma fonte azul (2,76 eV), e ambas estão bem acima do *bandgap* do GaAs (cerca de 1,42 eV para amostra monocristalina). De qualquer forma, o decaimento em GaAs não segue qualquer tendência, que poderia ser associado com a estrutura amorfa do material GaAs resistivamente evaporado, e com a configuração altamente desordenada, sem aprisionamento preferencial pelos defeitos existentes. Surpreendentemente, a excitação relativa é da mesma ordem de magnitude da excitação na heteroestrutura, principalmente acima de 100 K, o que significa que, embora a energia de excitação é maior do que a energia do *bandgap* do GaAs monocristalino, neste tipo de material, evaporado resistivamente, centros ionizáveis podem estar presentes. Um trabalho completo sobre o padrão de excitação e decaimento em GaAs pode ser assunto de investigação futura, incluindo uma modelagem específica.

10 CONCLUSÕES

O trabalho realizado teve como objetivo principal compreender o comportamento da heteroestrutura GaAs/SnO₂:Eu, visando o aproveitamento desta em dispositivos optoeletrônicos, tais como foto-transistores. Assim, foram mostrados os principais resultados envolvendo as análises das propriedades estruturais, morfológicas, elétricas e de emissão, inclusive com uso de radiação Síncrotron, de filmes finos de GaAs e SnO₂:2%Eu, depositados de modo isolado, além da própria heteroestrutura.

Os difratogramas de raios-X para filmes de GaAs, depositados por evaporação resistiva, mostraram que este se cristaliza com estrutura cúbica, enquanto que os filmes finos, depositados por sol-gel-*dip-coating*, e xerogéis de SnO₂:Eu³⁺ apresentaram estrutura do tipo rutilo e fase cassiterita. Verificou-se que a cristalinidade das heteroestruturas aumentou em função da temperatura de tratamento térmico final, ou seja, baseando-se nos picos característicos de SnO₂, pode-se observar melhora na cristalização da camada mais externa, que é o SnO₂, deixando o GaAs praticamente inalterado.

Picos de emissão característicos de Eu³⁺ foram identificados na heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu com tratamento térmico baixo (200 e 400°C), não acontecendo o mesmo em filmes de SnO₂:2%Eu depositados sobre substrato de vidro, tratados a 500°C. Uma explicação possível para a luminescência é a presença de aglomerados de európio na superfície das heteroestruturas, porém, buscou-se nesse trabalho uma explicação mais geral utilizando medidas de XAFS, para se entender como a formação de estruturas próximas aos sítios de Eu em GaAs/SnO₂:2%Eu, difere dos sítios similares formados nos filmes isolados de SnO₂:2%Eu.

Micrografias obtidas por FESEM de GaAs/SnO₂:2%Eu mostraram, no geral, que existem duas regiões distintas na heteroestrutura: uma região que apresenta uma superfície mais homogênea, como se a deposição de SnO₂ “cobrisse” melhor a camada inferior (GaAs), enquanto que outra região mostra partículas (aglomerados) na superfície do filme, como se a deposição da camada superior (SnO₂) não “cobrisse” a camada inferior.

Espectros de XANES mostraram que as amostras exibem uma linha branca forte, posicionada em 6983,4 eV (LNLS) ou 6982,8 eV (ESRF), devido à transição eletrônica 2p_{3/2}-5d, confirmando que o átomo de európio permanece no estado de oxidação trivalente após a síntese da solução e do tratamento térmico feito na deposição dos filmes. Há também um pequeno aumento na intensidade da linha branca, sugerindo redes menos distorcidas e estruturas

mais ordenadas nas heteroestruturas do que no filme SnO_2 /substrato e xerogéis, porém a configuração eletrônica dos átomos de Eu é similar em ambas as séries de amostras. A diferença existente entre SnO_2 :Eu e heteroestruturas não é apenas na distorção da camada de coordenação, mas o Eu estaria incluído em um tipo de sítio diferente em cada caso.

O decaimento da corrente fotoinduzida, medido em temperatura ambiente, é mais rápido para a amostra HET1B ($400^\circ\text{C}/20\text{ min}$), que apresenta maior energia de ativação (98 meV), do que para a amostra HET1A ($200^\circ\text{C}/1\text{ h}$), com energia de ativação de 79 meV. O que significa que o nível de defeito mais profundo atua como uma força mais eficiente para recapturar os elétrons excitados. Mesmo que a energia luminosa assegure a excitação dos níveis *intragap* da camada superior (SnO_2), a intensidade é alta o suficiente para penetrar na camada de GaAs e gerar pares elétron-buraco neste material. O ajuste de dados indica que, embora o espalhamento no contorno de grão domine a mobilidade, ele é independente do tempo, e o ajuste de dados sugere a inclusão de termos dependentes do tempo, tais como a captura por mais de um centro, ou contribuição de espalhamento de impurezas ionizadas.

O decaimento fotoinduzido com irradiação de diferentes fontes monocromáticas, realizado em diferentes temperaturas na heteroestrutura GaAs/ SnO_2 :2%Eu (HET2), leva a um comportamento semelhante ao observado para filmes de SnO_2 :Sb, diferente de filmes de SnO_2 :Eu depositados em substratos de vidro. Considerando que o transporte elétrico é determinado principalmente pela camada superior da heteroestrutura, as diferenças em relação às amostras de SnO_2 depositada sobre substrato de vidro estão relacionadas principalmente à interface do filme, que permite a captura de elétrons, levando a um decaimento mais lento principalmente abaixo de 100 K. A heteroestrutura também tem as propriedades de transporte elétrico influenciadas pela existência de aglomerados de Eu^{3+} na superfície SnO_2 , pois a captura nesses aglomerados pode levar a diferentes comportamentos de decaimento, considerando a captura por defeitos localizados próximos ao contorno de grão e a baixa mobilidade nessas regiões.

De modo geral, pode-se dizer que este trabalho procura apresentar uma caracterização consistente a respeito dos filmes finos de SnO_2 e GaAs, e principalmente a investigação da heteroestrutura GaAs/ SnO_2 :2%Eu, centrado nos resultados referentes à fotoluminescência, ao estudo da estrutura fina de absorção de raios-X e modelagem do decaimento da condutividade fotoexcitada da heteroestrutura. Em relação ao decaimento, a grande novidade do trabalho apresentado no Capítulo 9 é que, além da captura por defeitos do material, existe a possibilidade de captura de portadores na barreira de potencial na interface.

Espectros de fotoluminescência mostrados no Capítulo 5 para a heteroestrutura em combinação com o presente decaimento, mostra sua potencialidade para a criação de dispositivos eletroluminescentes ou outro tipo de dispositivo optoeletrônico, como amplificadores.

Um dos grandes diferenciais desse trabalho foi a obtenção de luminescência em filmes finos através da heteroestrutura GaAs/SnO₂:2%Eu com baixa temperatura de tratamento térmico, não acontecendo o mesmo com filmes de SnO₂:2%Eu depositados diretamente sobre vidro. Isso impulsionou o estudo de XAFS para esclarecimento sobre a diferença na estrutura desses dois tipos de amostras. A análise de EXAFS não foi completa, precisando que novas medidas sejam feitas, com o intuito de se obter dados que se estendam a uma larga faixa de energia após a borda de absorção, possibilitando curvas de EXAFS mais longas e sem ruído, permitindo assim melhor estudo sobre os vizinhos do Eu em cada estrutura e esclarecendo a diferença entre elas.

Dentre os resultados obtidos durante a realização deste trabalho, podemos destacar quatro aspectos fundamentais encontrados:

1. Fotoluminescência: presente na heteroestrutura com temperatura de tratamento térmico baixo (200°C) e com tamanho de cristalito pequeno (7 nm).
2. XAFS: oxidação trivalente do Eu e redes menos distorcidas e estruturas mais ordenadas na heteroestrutura.
3. PPC em temperatura ambiente: são necessárias três exponenciais para um ajuste completo na modelagem.
4. PPC em diferentes temperaturas e tipos de excitação: a captura de elétrons leva a um decaimento mais lento principalmente abaixo de 100 K, devido à captura de elétrons na interface entre os filmes e pela contribuição à captura de elétrons pelos aglomerados de Eu³⁺ na superfície de SnO₂.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADACHI, S. GaAs, AlAs, and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$: Material parameters for use in research and device applications. **Journal of Applied Physics**, v. 58, p. R1-R29, 1985.
- ADAMOWICZ, B. et al. Response to oxygen and chemical properties of SnO_2 thin-film gas sensors. **Vacuum**, v. 82, n. 10, p. 966-970, 2008.
- AGUIR, K. et al. Electrical properties of a-GaAs/c-Si (p) heterojunctions. **Thin Solid Films**, v. 257, p. 98-103, 1995.
- ALIVISATOS, A. P. Semiconductor clusters, nanocrystals and quantum dots. **Science**, v. 271, p. 933-937, 1996.
- ANDO, T.; FOWLER, A. B.; STERN, F. Electronic properties of two-dimensional systems. **Reviews Modern Physics**, v. 54, p. 437-672, 1982.
- ARSLAN, E. et al. The persistent photoconductivity effect in AlGaIn/GaN heterostructures grown on sapphire and SiC substrates. **Journal of Applied Physics**, v. 103, p. 103701 (7), 2008.
- ASAR, T.; KORKMAZ, B.; ÖZÇELİK, S. Effect of platinum doping on the structural and electrical properties of SnO_2 thin films. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 11, p. 1285-1306, 2016.
- BARSAN, N.; SCHWEIZER-BARBERICH, M.; GÖPEL, W. Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO_2 gas sensors: a status report. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 365, p. 287-304, 1999.
- BARSAN, N.; WEIMAR, U. Conduction model of metal oxide gas sensors. **Journal of Electroceramics**, v. 7, p. 143-167, 2001.
- BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in Surface Science**, v.79, n.2-4, p.47-154, 2005.
- BELGHACHI, A.; HELMAOUI, A. Analysis of photocurrent in the i-layer of GaAs-based n-i p solar cell. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v.90, p.1721-1733, 2006.
- BINNEMANS, K. et al. A luminescent tris (2-thenoyltrifluoroacetato) europium (III) complex covalently linked to a 1,10-phenanthroline-functionalised sol-gel glass. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 191-195, 2004.
- BINNEMANS, K.; MOORS, D. Narrow band photoluminescence of europium-doped liquid crystals. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, p. 3374-3376, 2002.
- BOURAS, K. et al. Structural, optical and electrical properties of Nd-doped SnO_2 thin films fabricated by reactive magnetron sputtering for solar cell devices. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 145, p. 134-141, 2016.
- BOYALI, E. et al. Temperature dependent electron transport properties of degenerate SnO_2 thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 692, p. 119-123, 2017.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, 1990. 912 p.

BRITO, G. E. S. et al. Short range order evolution in the preparation of SnO₂ based materials. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.8, p. 261-268, 1997.

BUENO, C. F. **Deposição de filmes finos de SnO₂ e GaAs, visando confecção de dispositivos baseados na heterojunção SnO₂/GaAs**. 2015. 123 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2015.

BUENO, C. F. et al. Photo-induced conductivity of heterojunction GaAs/rare-earth doped SnO₂. **Materials Research**, v. 16, p. 831-838, 2013.

BUENO, C. F. et al. Luminescence of Eu³⁺ in the thin film heterojunction GaAs/SnO₂. **Optical Materials Express**, v. 5, p. 59-72, 2015a.

BUENO, C. F. et al. Photoluminescence of the Eu-doped thin film heterojunction GaAs/SnO₂ and rare-earth doping distribution. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 76, p. 012006, 2015b.

BUENO, C. F.; SCALVI, L. V. A. On the electrical properties of distinct Eu³⁺ emission centers in the heterojunction GaAs/SnO₂. **Thin Solid Films**, v. 612, p. 303-309, 2016.

BUENO, C. F.; SCALVI, L. V. A. Electron trapping in the photo-induced conductivity decay in GaAs/SnO₂ heterostructure. **Applied Physics A – Materials Science & Processing**, v. 124, p. 457 (12), 2018.

CACHET, H. et al. n-Si/SnO₂ junctions based on macroporous silicon for photoconversion. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 46, p. 101-114, 1997.

CAMPOMANES, R. R.; UGUCIONE, J.; SILVA, J. H. D. Low temperature annealing of amorphous gallium arsenide films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.304, p.259-264, 2002.

CARDOSO, W. S.; LONGO, C.; PAOLI, M. A. Preparação de eletrodos opticamente transparentes. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 345-349, 2005.

CASTRO, M. C. et al. Characterization of Er-doped GaAs deposited by resistive evaporation. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 23, n. 2, p. 58-62, 2004a.

CASTRO, M. C. et al. Utilização de cloreto de érbio como precursor na dopagem de GaAs pelo método de evaporação resistiva. **Revista Matéria**, v. 9, n. 4, p. 392-398, 2004b.

CHADI, D. J.; CHANG, K. J. Energetics of DX-center formation in GaAs and Al_xGa_{1-x}As alloys. **Physical Review B**, v. 39, p. 10063-10074, 1989.

CHATTOPADHYAY, D.; QUEISSER, H. J. Electron scattering by ionized impurities in semiconductors. **Reviews of Modern Physics**, v. 53 p. 745-768, 1981.

CHEN, R. et al. Surface Eu-treated ZnO nanowires with efficient red emission. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 18081-18084, 2010.

- CHEN, Z. et al. Synthesis and structural characterization of rutile SnO₂ nanocrystals. **Rapid Communications**, v. 18, p. 1289-1292, 2003.
- CHENG, R. et al. Electroluminescence and photocurrent generation from atomically sharp WSe₂/MoSF₁ heterojunction p-n diodes. **Nano Letters**, v. 14, p. 5590-5597, 2014.
- CHITRA, S. et al. Structural and optical properties of pure and transition metal ion doped SnO₂ quantum dots. **International Journal ChemTech Research**, v. 6, p. 4722-4728, 2014.
- CHOPRA, K. L.; MAJOR, S.; PANDYA, D. K. Transparent conductors – A status review. **Thin Solid Films**, v. 102, p. 1-46, 1983.
- COFFA, S. et al. Temperature dependence and quenching processes of the intra-4*f* luminescence of Er in crystalline Si. **Physical Review B**, v.49, n.23, p. 313-320, 1994.
- CRABTREE, D. F. The luminescence of SnO₂-Eu³⁺. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 8, p. 107-116, 1975.
- CREAGH, D. C.; HUBBELL, J. H. Problems associated with the measurement of X-ray attenuation coefficients. I. Silicon report on the international union of crystallography X-ray attenuation project. **Acta Crystallographica**, v. A43, p. 102-112, 1987.
- CUCULESCU, E.; EVTODIEV, I.; CARAMAN, M. Non-equilibrium charge carriers generation- recombination mechanism at the interface of SnO₂/GaSe heterojunction. **Thin Solids Films**, v. 517, p. 2515-2518, 2009.
- CUI, F. et al. A facile solution phase approach to the synthesis of luminescent europium methacrylate nanowires and their thermal conversion into europium oxide nanotubes. **Nanotechnology**, v. 19, n. 065607, p. 1-6, 2008.
- CUI, G.-H. X. et al. Multi-terminal transport measurements of MoSF₁ using a van der Waals heterostructure device platform. **Nature Nanotechnology**, v. 10, p. 534-540, 2015.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3.ed. New Jersey : Prentice Hall, 2001. 664p.
- DINGLE, R. et al. Electron mobilities in modulation-doped semiconductor heterojunction superlattices. **Applied Physics Letters**, v. 33, p. 665-667, 1978.
- DISLICH, H.; HUSSMANN, E. Amorphous and crystalline dip coatings obtained from organometallic solutions: Procedures, chemical processes and products. **Thin Solid Films**, v. 77, p. 129-140, 1981.
- DOBSON, T. W.; SCALVI, L. V. A.; WAGER, J. F. Transient decay of persistent photoconductivity in Al_{0.3}Ga_{0.7}As. **Journal of Applied Physics**, v. 68, n. 2, p. 601-605, 1990.
- DONG, C. J. et al. Valence band offset of Cu₂O/In₂O₃ heterojunction determined by X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 110, p. 073712-1 -073712-5, 2011.
- DORENBOS, P. The electronic structure of lanthanide impurities in TiO₂, ZnO, SnO₂, and related compounds. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, v. 3, p. R19-R24, 2014.
- DU, G. et al. Visual-infrared electroluminescence emission from ZnO/GaAs heterojunctions grown by metal-organic chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, v. 90, p. 243504-1 – 243504-3, 2007.

DU, Y. A.; SAKONG, S; KRATZER, P. As vacancies, Ga antisites, and Au impurities in zinc blend and wurtzite GaAs nanowire segments from first principles. **Physical Review B**, v. 87, p. 075308 (1-11), 2013.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. Rio de Janeiro : Editora Campus, 1979.

EL HADADI, B. et al. Structural and electrical properties of amorphous GaAs sputtered at high substrate temperature (220 and 400°C). **Vacuum**, v. 80, p. 272-283, 2005.

ELISEEVA, S. V.; BÜZNLI, J.-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 189-227, 2010.

FELDMAN, L. C.; MAYER, J. W. **Fundamentals of surface and thin films analysis**. New York : Elsevier Science Publishing, 1986. 352p.

FENNOUH, A. et al. Electrical characteristics of amorphous GaAs-n-crystalline Si heterojunctions. **Materials Science and Engineering: B**, v. 34, p. 27-31, 1995.

FIGUEROA, S. J. A. et al. Upgrade to the XAFSF1 beamline control system and to the endstation at the LNLS. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 712, p. 012022(4), 2016.

FLORIANO, E. A. **Uma contribuição para o estudo da estrutura de bandas de energia em filmes finos de SnO₂**. 2008. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2008.

FLORIANO, E. A. **Estrutura eletrônica e propriedades fotoinduzidas em filmes de SnO₂ com dopagem de Sb, e formação de heteroestruturas com TiO₂**. 2012. 137 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, 2012.

FLORIANO, E. A. et al. Evaluation of bulk and surfaces absorption edge energy of sol-gel-dip-coating SnO₂ thin films. **Materials Research**, v. 13, p. 437-443, 2010.

FLORIANO, E. A. et al. Decay of photo-induced conductivity in Sb-doped SnO₂ thin films, using monochromatic light of about bandgap energy. **Applied Surface Science**, v. 267, p. 164-168, 2013.

FLORIANO, E. A.; SCALVI, L. V. A.; AMBRANO, J. R. A theoretical analysis of Sb⁵⁺ incorporation in highly doped SnO₂ matrix. **Current Physical Chemistry**, v. 4, p. 15-20, 2014.

FOIS, E. et al. Structure, electronic properties, and defects of amorphous gallium arsenide. **Physical Review B**, v. 45, p. 13378-13382, 1992.

FRANCO JÚNIOR, A. et al. Magnetic properties of Co-doped ZnO nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 426, p. 347-350, 2017.

FU, X. et al. Synthesis and luminescent properties of SnO₂: Eu nanopowder via polyacrylamide gel method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, p. 603-607, 2005.

GAILLARD, C. et al. Europium(III) and its halides in anhydrous room-temperature imidazolium-based ionic liquids: a combined tres, exafs, and molecular dynamics study. **Inorganic Chemistry**, v. 44, p. 8355-8367, 2005.

- GERALDO, V. et al. EXAFS investigation on Sb incorporation effects to electrical transport in SnO₂ thin films deposited by sol–gel. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 4265-4268, 2007.
- GERALDO, V. et al. Structural characterization of nanocrystalline Sb-doped SnO₂ xerogels by multiedge X-ray absorption spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 19206-19213, 2010.
- GEHRING, P. et al. Thin-layer black phosphorus/GaAs heterojunction p-n diodes. **Applied Physics Letters**, v. 106, p. 233110 (1-5), 2015.
- GHEORGHIU, A. et al. Characterization of flash-evaporated amorphous GaAs, GaP and GaSb films as a function of deposition conditions. **Thin Solids Films**, v. 120, p. 191-204, 1984.
- GREGUSOVÁ et al., Properties of InGaAs/GaAs metal-oxide-semiconductor heterostructure field-effect transistors modified by surface treatment. **Applied Surface Science**, v. 395, p. 140-144, 2017.
- GUBBINS, M. A.; CASEY, V.; NEWCOMB, S. B. Nanostructural characterisation of SnO₂ thin films prepared by reactive r.f. magnetron sputtering of tin. **Thin Solids Films**, v. 405, p. 270-275, 2002.
- GUPTA, S. K. et al. Deciphering the role of charge compensator in optical properties of SrWO₄:Eu³⁺:A (A= Li⁺, Na⁺, K⁺): Spectroscopic insight using photoluminescence, positron annihilation and X-ray absorption. **Inorganic Chemistry**, v. 57, p. 821-831, 2018.
- GUI, T. et al. Structure and features of SnO₂ thin films prepared by RF reactive sputtering. **Chinese Optics Letters**, v. 8, p. 134-136, 2010.
- GÜRAKAR, S.; SERIN, T.; SERIN, N. Electrical and microstructural properties of (Cu, Al, In)-doped SnO₂ films deposited by spray pyrolysis. **Advanced Materials Letters**, v. 5, p. 309-314, 2014.
- HAHN, T. **International Tables for Crystallography: Volume A – Space Group Symmetry**. Denmark : Springer, 2005. 911p.
- HARRISON, W. A. **Solid State Theory**. New York : Dover, 1980. 554p.
- HORN, K. Electronic structure of semiconductor surfaces, cap. 7, in: HORN, K.; SCHEFFLER, M. **Handbook of Surface Science**, v. 2, Elsevier 2000.
- IOSAD, N. N. et al. Dielectric response of sputtered transition metal oxides. **Journal of Applied Physics**, v. 95, p. 8087-8091, 2004.
- ISHII, M.; KOMURO, S.; MORIKAWA, T. Study on atomic coordination around Er doped into anatase- and rutile- TiO₂: Er-O clustering dependent on the host crystal phase. **Journal of Applied Physics**, v. 94, p. 3823-3827, 2003.
- JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards/ International Center for Diffraction Data – ICDD, Powder Diffraction File, Pennsylvania: JCPDS/ICDD, 2003.
- Ji, X. L. et al. Luminescent properties of organic-inorganic hybrid monoliths containing rare-earth complexes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 275, p. 52-58, 2000.

KAR, A. et al. Facile synthesis of SnO₂-PbS nanocomposites with controlled structure for applications in photocatalysis. **Nanoscale**, v. 8, p. 2727-2739, 2016.

KARANJAI, M. K.; DASGUPTA, D. A simple and novel technique for the deposition of conducting tin dioxide films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 21, p. 356-358, 1988.

KIM, T. W.; LEE, D. U.; YOON, Y. S. Microstructural, electrical, and optical properties of SnO₂ nanocrystalline thin films grown on InP (100) substrates for applications as gas sensor devices. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 6, p. 3759-3761, 2000.

KLONKOWSKI, A. M. et al. Luminescence properties of materials with Eu(III) complexes: Role of ligand, coligand, anion, and matrix. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 656-663, 2003.

KOBAYASHI, H. et al. Electrochemical property of tin oxide thin film by photo-CVD process. **Journal of Power Sources**, v. 97-98, p. 229-231, 2001.

KOCEMBA, I.; PARYJCZAK, T. Metal films on a SnO₂ surface as selective gas sensors. **Thin Solid Films**, v. 272, p. 15-17, 1996.

KOIDARA, C. A. et al. Luminescence and energy transfer of the europium (III) tungstate obtained via the Pechini method. **Journal of Luminescence**, v. 101, p. 11-21, 2003.

KORTHOUT, K. et al. A XAS study of the luminescent Eu centers in thiosilicate phosphors. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, p. 8678-8683, 2013.

KURIKI, K.; KOIKE, Y.; OKAMOTO, Y. Plastic optical fiber lasers and amplifiers containing lanthanide complexes. **Chemical Reviews**, v. 102, p. 2347-2356, 2002.

LAUHON, L. J. et al. Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructures. **Nature**, v. 420, p. 57-61, 2002.

LEE, C. H. et al. Atomically thin p-n junctions with van der Waals heterointerfaces. **Nature Nanotechnology**, v. 9, p. 676-681, 2014.

LIU, N.; KUECH, T. F. Changes in interfacial bonding energies in the chemical activation of GaAs surfaces. **Journal of Electronic Materials**, v. 34, n. 7, p. 1010-1015, 2005.

LODHA, S.; JANES, D. B. Metal/molecule/p-type GaAs heterostructures devices. **Journal of Applied Physics**, n. 100, p. 024503-1 – 024503-8, 2006.

MACHADO, D. H. O.; SCALVI, L. V. A.; BUENO, C. F. Photoluminescence of rare-earth ions in the nanocrystalline GaAs/SnO₂ heterostructure and the photoinduced electrical properties related to the interface. **Condensed Matter**, v. 2, p. 9 (10), 2017.

MACIEL JUNIOR, J. L. B. et al. Growth of Al₂O₃ thin film by oxidation of resistively evaporated Al on top of SnO₂, and electrical properties of the heterojunction SnO₂/Al₂O₃. **Journal of Materials Science**, v. 46, p. 6627-6632, 2011.

MASTELARO, V. R. **A espectroscopia de absorção de raios-X aplicada ao estudo da estrutura atômica de materiais inorgânicos**. 2004. 153 f. Livre Docência – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

MATSUOKA, T.; TOHDA, T.; NITTA, T. The Low-Energy-Electron (LEE) Excitation of SnO₂:Eu Powder Phosphor; Fundamental Characteristics. **Journal of Electrochemical Society**, v.130, n.2, p.417-423, 1983.

MATSUOKA, T. et al. Electric resistance change mechanism of indium-tin oxide film during deposition of dielectric oxide films by RF magnetron sputtering. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 27, p. 1088-1091, 1988.

MCGEHEE, M. D. et al. Narrow bandwidth luminescence from blends with energy transfer from semiconducting conjugated polymers to europium complexes. **Advanced Materials**, v. 11, p. 1349-1354, 1999.

MEIER, J. et al. Complete microcrystalline pin solar cell – Crystalline or amorphous cell behavior? **Applied Physics Letters**, v. 65, p. 860-862, 1994.

MINAMI, T. New n-type transparent conducting oxides. **MRS Bulletin**, v. 25, p. 38-44, 2000.

MORAIS, E. A. **Fotoluminescência e transporte elétrico em SnO₂ dopado com os íons terras-raras Er³⁺ e Eu³⁺**. 2008. 121 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2008.

MORAIS, E. A. et al. Optical characteristics of Er³⁺- Yb³⁺ doped SnO₂ xerogels. **Journal of Alloys and Compounds**, v.344, n.1-2, p.217-220, 2002.

MORAIS, E. A. et al. Electro-optical properties of Er-doped SnO₂ thin films. **Journal of European Ceramic Society**, v. 24, p. 1857-1860, 2004.

MORAIS, E. A. et al. Poole-Frenkel effect in Er doped SnO₂ thin films deposited by sol-gel-dip-coating. **Physica Status Solidi (a)**, v. 202, p. 301-308, 2005.

MORAIS, E. A. et al. Photoluminescence of Eu³⁺ ion in SnO₂ obtained by sol-gel. **Journal of Materials Science**, v.43, p.345-349, 2008a.

MORAIS, E. A. et al. Rare earth centers properties and electron trapping in SnO₂ thin films produced by sol-gel route. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.354, p.4840-4845, 2008b.

MORAIS, E. A. et al. Optical and transport properties of rare-earth trivalent ions located at different sites in sol-gel SnO₂. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 249, p. 1-10 (012005), 2010.

MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A. Decay of photo-excited conductivity of Er-doped SnO₂ thin films. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 2216-2221, 2007a.

MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A. Electron trapping of laser-induced carriers in Er-doped SnO₂ thin films. **Journal of European Ceramic Society**, v. 27, p. 3803-3806, 2007b.

MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A.; RAVARO, L. P. Optical emission and electron capture of rare-earth trivalent ions located at distinct sites in SnO₂ thin films. **Physics Procedia**, v. 2, p. 353-364, 2009.

MOREAU, G. et al. Structural investigation of the aqueous Eu²⁺ ion: comparison with Sr²⁺ using the XAFS technique. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 106, p. 3034-3043, 2002.

MAROTTI, R. E.; GIORGI, P.; MACHADO, G.; DALCHIELE, E. A. Crystallite size dependence of band gap energy for electrodeposited ZnO grown at different temperatures. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 90, p. 2356-2361, 2006.

MRÁZEK, J. et al. Synthesis and crystallization mechanism of europium-titanate $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. **Journal of Crystal Growth**, v. 391, p. 25-32, 2014.

MULLER, G. Luminescent chiral lanthanide(III) complexes as potential molecular probes. **Dalton Transactions**, v. 44, p. 9692-9707, 2009.

NAKAMURA, K. et al. Enhanced lasing properties of dissymmetric Eu(III) complex with bidentate phosphine ligands. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, p. 3029-3037, 2007.

NIU, C.-G. et al. A novel bifunctional europium chelate applied in quantitative determination of human immunoglobulin G using time-resolved fluoroimmunoassay. **Analytical Biochemistry**, v. 409, p. 244-248, 2011.

O'REILLY, E. P.; ROBERTSON, J. Electronic structure of amorphous III-V and II-VI compound semiconductors and their defects. **Physical Review B**, v. 34, p. 8684-8695, 1986.

Oriel Corporation. **Filters 51350 and 59550**. Connecticut : Oriel Corporation.

PARK, K. K. et al. Ternary complex formation of Eu(III) with o-phthalate in aqueous solutions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 73, p. 615-621, 2009.

PEREA-LOPEZ, N.; GONZALEZ-ORTEGA, J. A.; HIRATA, G. A. Electroluminescence from Eu^{3+} doped Sr_2CeO_4 nanocrystalline thin films. **Optical Materials**, v. 29, p. 43-46, 2006.

PICOT, A. et al. Long-lived two-photon excited luminescence of water-soluble europium complex: Applications in biological imaging using two-photon scanning microscopy. **Journal of American Chemical Society**, v. 130, p. 1532-1533, 2008.

PINEIZ, T. F. **Matrizes semicondutoras GaAs e SnO_2 dopado com terras-raras Ce ou Eu: investigação do transporte elétrico**. 2009. 113 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2009.

PINEIZ, T. F. et al. Interface formation and electrical transport in $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/\text{GaAs}$ heterojunction deposited by sol-gel dip-coating and resistive evaporation. **Journal of Electronic Materials**, v. 39, n. 8, p. 1170-1176, 2010.

PINEIZ, T. F. et al. Interface formation of nanostructured heterojunction $\text{SnO}_2:\text{Eu}/\text{GaAs}$ and electronic transport properties. **Applied Surface Science**, v. 267, p. 200-205, 2013.

PINHEIRO, M. A. L. **Mecanismos de transporte elétrico excitados termicamente em SnO_2 dopado com Ce**. 2008. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2008.

PINHEIRO, M. A. L. et al. Schottky emission in nanoscopically crystallized Ce-doped SnO_2 thin films deposited by sol-gel-dip-coating. **Thin Solid Films**, v. 517, p. 976-981, 2008.

PISARSKI, W. A. et al. Rare earth-doped lead borate glasses and transparent glass-ceramics: Structure–property relationship. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 79, i. 4, p. 696-700, 2011.

PÖDÖR, B. Acceptor ionization energies in gallium nitride: chemical trends and electronegativities. **Semiconductor Science and Technology**, v. 11, p. 827-829, 1996.

PROUX, O. et al. High-energy resolution fluorescence detected X-ray absorption spectroscopy: a powerful new structural tool in environmental biogeochemistry sciences. **Journal of Environmental Quality**, v. 46, p. 1146-1157, 2017.

RADA, S. et al. Structural role of europium ions in lead-borate glasses inferred from spectroscopic and DFT studies. **Chemical Physics Letters**, v. 460, p. 196-199, 2008.

RADA, S. et al. The local structure of europium-lead-borate glass ceramics. **Journal of Molecular Structure**, v. 924-926, p. 89-92, 2009.

RAVARO, L. P. **Influência da acidez da suspensão coloidal para a geração de defeitos pontuais e emissão no infravermelho em SnO₂ dopado com Er**. 2013. 144 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2013.

RAVEL, B.; NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 12, p. 537-541, 2005.

RAY, S. C.; KARANJAI, M. K.; DASGUPTA, D. Tin dioxide based transparent semiconducting films deposited by the dip-coating technique. **Surface & Coatings Technology**, v.102, n.1-2, p.73-80, 1998.

REEMTS, J.; KITTEL, A. Persistent photoconductivity in highly porous ZnO films. **Journal of Applied Physics**, v. 101, p. 013709 (5), 2007.

RESZCZYNSKA, J. et al. Visible light activity of rare earth metal doped (Er³⁺, Yb³⁺ or Er³⁺/Yb³⁺) titania photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p. 40-49, 2015.

RIBEIRO, S. J. L.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. SnO₂-Eu nanocrystallites in SnO₂ monolithic xerogels. **Chemical Physics Letters**, v. 190, p. 64-66, 1992.

RONDA, C. R.; JÜSTEL, T. J.; NIKOL, H. Rare Earth phosphors: Fundamentals and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 275-277, p. 669-676, 1998.

SAAD, A. M.; VELICHKO, O. I. Simulation of silicon diffusion in GaAs. **Physica B**, 406, p. 1065-1069, 2011.

SANTHI, E. et al. Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films. **Journal of Applied Physics**, v. 51, p. 6243-6251, 1980.

SCALVI, L.V.A.; MINAMI, E. The energy barrier for electron trapping in Al_xGa_{1-x}As. **Physica Status Solidi A**, v. 139, p. 145-152, 1993.

SCHLEIFE, A. et al. Tin dioxide from first principle: quasiparticles electronic states and optical properties. **Physical Review B**, v. 83, p. 035116, 2011.

SEMENZATO, M. J. **Propriedades ópticas e elétricas em filmes epitaxiais de GaAs:Si crescidos na superfície (311)**. 2002. 115 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

SILVA, A. F. **Caracterização e determinação da ocupação catiônica de nanopartículas de magnetita dopadas com ítrio**. 2015. 77 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

SILVA, J. H. D. et al. Effect of desviation from stoichiometry and thermal annealing on amorphous gallium antimonide films. **Physical Review B**, v. 51, p.6272-6279, 1995.

SILVA, M. A. P. **Estudos estruturais em vidros e vitrocerâmicos contendo PbF₂-CdF₂**. 2000. 177 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2000.

SINCLAIR, N. et al. Properties of a rare-earth-ion-doped waveguide at sub-kelvin temperatures for quantum signal processing. **Physical Review Letters**, v. 118, p. 100504 (1-5), 2017.

SINGH, J. **Physics of Semiconductors and their Heterostructures**. McGraw-Hill, 1993.

SKIERBISZEWSKI, C. Experimental studies of the conduction-band structure of GaInNAs alloys. **Semiconductor Science and Technology**, v. 17, p. 803-814, 2002.

SZE, S. M. **Physics of Semiconductor Devices**. New York : John Wiley & Sons, 1981. 868p.

SZE, S. M.; NG, K. K. **Physics of Semiconductor Devices**. New York : John Wiley & Sons, 2007. 815p.

TAMURA, S. et al. Influence of UV light irradiation on film thickness distribution of tin oxide films by photochemical vapor deposition. **Applied Surface Science**, v. 169-170, p. 425-427, 2001.

TAN, S. T. et al. n-ZnO/n-GaAs heterostructured White light-emitting diode: Nanoscale interface analysis and electroluminescence studies. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 57, p. 129-133, 2010.

TAN, Z. et al. X-ray-absorption studies of cation ordering and valence in the T^{*}-Phase La_{2-x-y}R_xSr_yCuO₄ (R = Sm, Eu, Gd, Tb, and Dy). **Physical Review B**, v. 44, p. 7008-7017, 1991.

TANNER, P. A.; YAN, B.; ZHANG, H. J. Preparation and luminescence properties of sol-gel hybrid materials incorporated with europium complexes. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 4325-4328, 2000.

TERRIER, C. et al. Electrical and optical properties of Sb:SnO₂ thin films obtained by the sol-gel method. **Thin Solid Films**, v. 295, p. 95-100, 1997.

TIAN, W. et al. Flexible ultraviolet photodetectors with broad photoresponse based on branched ZnS-ZnO heterostructures nanofilms. **Advanced Materials**, v. 26, p. 3088-3093, 2014.

TSUDA, N. et al. **Electronics conduction in oxides**. Springer Series in Solid-State Sciences, 94. Springer, Berlin, Heidelberg, 1991. 325p.

UPADHYAY, J. P.; VISHWAKARMA, S. R.; PRASAD, H. C. Studies of electrical and optical properties of SnO₂:P films. **Thin Solid Films**, v. 169, p. 195-204, 1989.

VENKATRAMU, V.; BABU, P.; JAYASANKAR, C. K. Fluorescence properties ions doped borate and fluoroborate glasses containing lithium, zinc and led. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 63, p. 276-281, 2006.

- VIANA, E. R. et al. photoluminescence and high-temperature persistent photoconductivity experiments in SnO₂ nanobelts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 7844-7849, 2013.
- VON BARDELEBEN, H. J. et al. A study of defects in amorphous GaAs by electron paramagnetic resonance. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 77 & 78, p. 1297-1300, 1985.
- WANG, E. Y.; LEGGE, R. N. General properties of SnO₂-GaAs and SnO₂-Ge heterojunction photovoltaic cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 25, p. 800- 803, 1978.
- WANG, Y. et al. Structural and photoluminescence characters of SnO₂:Sb films deposited by RF magnetron sputtering. **Journal of Luminescence**, v.114, p. 71-76, 2005.
- WASTLBAUER, G.; BLAND, J. A. C. Structural and magnetic properties of ultrathin epitaxial Fe films on GaAs (001) and related semiconductor substrates. **Advances in Physics**, v.54, n.2, p. 137-219, 2005.
- WATANABE, K. et al. Hydrogen in tin dioxide films and bulk ceramics: an attempt to identify the most hidden impurity. **Applied Physics Letters**, v. 104, p. 042110-1 – 042110-4, 2014.
- WHITE, M. E. et al. Electron transport properties of antimony doped SnO₂ single crystalline thin films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. **Journal of Applied Physics**, v. 106, p. 093704-1 – 093704-6, 2009.
- WONG, K. L. et al. Green and red three-photon upconversion from polymeric lanthanide(III) complexes. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, p. 4659-4662, 2004.
- WORTMANN, G. Edge spectroscopy. **Hyperfine Interactions**, v. 47, p. 179-202, 1989.
- Wu, J. et al. Photoconductivity and trap-related decay in porous TiO₂/ZnO nanocomposites. **Journal of Applied Physics**, v. 110, p. 123513 (6), 2011.
- XU, C. et al. Environment-dependent surface structures and stabilities of SnO₂ from the first principles. **Journal of Applied Physics**, v. 111, p. 063504-9, 2012.
- YANG, Q. et al. Growth and annealing of zinc-blende CdSe thin films on GaAs (001) by molecular beam epitaxy. **Applied Surface Science**, v. 257, i. 21, p. 9038-9043, 2011.
- YANG, S. et al. Formation of high-quality perovskite thin film for planar heterojunction solar cells. **RSC Advances**, v.5, p. 69502-69508, 2015.
- YANG, Y. et al. Bidirectional electroluminescence from p-SnO₂/i-MgZnO/n-ZnO heterojunction light-emitting diodes. **Journal of Luminescence**, v. 186, p. 223-228, 2017.
- YOO, B. S. et al. Transverse mode characteristics of vertical-cavity surface-emitting lasers buried in amorphous GaAs antiguide layer. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 33, p. 1794-1800, 1997.
- YU, M. et al. Sol-gel synthesis and photoluminescent properties of LaPO₄:A (A - Eu³⁺, Ce³⁺, Tb³⁺) nanocrystalline thin films. **Journal Materials Chemistry**, v. 13, p. 1413- 1419, 2003.
- YU, H. Z.; THOMPSON, C. V. Grain growth and complex stress evolution during Volmer-Weber growth of polycrystalline thin films. **Acta Materialia**, v. 67, p. 189-198, 2014.

YU, P. Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties**. Berlin : Springer, 2001. 639p.

ZANATTA, A. R. 1540 nm light emission from Er-doped amorphous GaAsN films. **Applied Physics Letters**, v. 75, p. 3279-3281, 1999.

ZHANG, D. H.; MA, H. L. Scattering mechanisms of charge carriers in transparent conducting oxide films. **Applied Physics A – Materials Science & Processing**, v. 62, p. 487-492, 1996.

ZHANG, H. et al. Luminescence properties of Li⁺ doped nanosized SnO₂:Eu. **Journal of Luminescence**, v. 115, p. 7-12, 2005.

ZHANG, L. et al. Large scaled synthesis of heterostructured electrospun TiO₂/SnO₂ nanofibers with an enhanced photocatalytic activity. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 164, p. H651-H656, 2017.

ZHAO, H. et al. Controlling photoinduced electron transfer from PbS-CdS core-shell quantum dots to metal oxide nanostructured thin films. **Nanoscale**, v. 6, p. 7004-7011, 2014.

ZHAO, Z.-Y. et al. Optical absorption and photocurrent enhancement in semi-insulating gallium arsenide by femtosecond laser pulse surface microstructuring. **Optics Express**, v. 22, p. 11654-11659, 2014.

ZHENG, Y. C. et al. Thermal-induced Volmer-Weber growth behavior for planar heterojunction perovskites solar cells. **Chemistry of Materials**, v. 27, p. 5116-5121, 2015.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos publicados

BUENO, C. F.; SCALVI, L. V. A. Electron trapping in the photo-induced conductivity decay in GaAs/SnO₂ heterostructure. **Applied Physics A – Materials Science & Processing**, v. 124, p. 457 (12), 2018.

MACHADO, D. H. O.; SCALVI, L. V. A.; BUENO, C. F. Photoluminescence of rare-earth ions in the nanocrystalline GaAs/SnO₂ heterostructure and the photoinduced electrical properties related to the interface. **Condensed Matter**, v. 2, p. 9 (10), 2017.

BUENO, C. F.; SCALVI, L. V. A. On the electrical properties of distinct Eu³⁺ emission centers in the heterojunction GaAs/SnO₂. **Thin Solid Films**, v. 612, p. 303-309, 2016.

BUENO, C. F.; SCALVI, L. V. A.; SAEKI, M. J.; LI, M. S. Photoluminescence of the Eu-doped thin film heterojunction GaAs/SnO₂ and rare-earth doping distribution. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 76, p. 012006 (5), 2015.

BUENO, C. F.; SCALVI, L. V. A.; LI, M. S.; SAEKI, M. J. Luminescence of Eu³⁺ in the thin film heterojunction GaAs/SnO₂. **Optical Materials Express**, v. 5, p. 59-72, 2015.

BUENO, C. F.; MACHADO, D. H. O.; PINEIZ, T. F.; SCALVI, L. V. A. Photo-induced conductivity of heterojunction GaAs/rare-earth doped SnO₂. **Materials Research**, v. 16, p. 831-838, 2013.

PINEIZ, T. F.; MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A.; BUENO, C. F. Interface formation of nanostructured heterojunction SnO₂:Eu/GaAs and electronic transport properties. **Applied Surface Science**, v. 267, p. 200-205, 2013.

Artigo submetido para publicação

BUENO, C. F.; RAMOS, A. Y.; BAILLY, A.; MOSSANG, E.; SCALVI, L. V. A. XAFS structural investigation and electro-optical characteristics of GaAs/SnO₂ heterostructure. (Submetido para o **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**)

Artigos completos em anais de congresso

SCALVI, L. V. A.; FLORIANO, E. A.; MACHADO, D. H. O.; BUENO, C. F.; BORATTO, M. H. Heterojunções baseadas em filmes finos de SnO₂ obtidos via sol-gel, acoplados a camadas de materiais depositadas via evaporação resistiva. *In: 57° Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5° Congresso Iberoamericano de Cerâmica*. Natal-RN, 2013. (CD ROOM) p. 2590-2601.

BUENO, C. F.; SCALVI, L. V. A. Deposição e caracterização de filmes finos de GaAs, SnO₂ e da heterojunção GaAs/SnO₂ sem dopagem e com íons terras-raras. *In: XXIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP*. Bauru-SP, 2011.

Participação em congresso

BUENO, C. F.; SCALVI, L. V. A.; RAMOS, A. Y.; MOSSANG, E. Structural study of different doping of GaAs/SnO₂:at%Eu heterostructure and SnO₂:at%Eu xerogels and thin films. *In: Conférence Matériaux*. Strasbourg- França, 2018.

BUENO, C. F.; SCALVI, L. V. A.; RAMOS, A. Y.; MOSSANG, E. Photo-induced conductivity decay and XAFS structural study of GaAs/SnO₂:Eu heterostructure. *In: 23° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – Programa*. Foz do Iguaçu-PR, 2018

BUENO, C. F.; SCALVI, L. V. A.; RAMOS, A. Y.; MOSSANG, E. GaAs/SnO₂:Eu heterostructure structural study and photo-induced conductivity decay. *In: XVI Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica*. Santa Maria-RS, 2018.

BUENO, C. F.; SCALVI, L. V. A.; RAMOS, A. Y.; MOSSANG, E. XAFS structural study and electro-optical characteristics of GaAs/SnO₂ heterostructure. *In: 8th International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications*. Maresias-SP, 2018.

SCALVI, L. V. A.; BUENO, C. F.; MACHADO, D. H. O. Luminescence of rare Earth doping and interface related electrical transport properties of SnO₂ thin films based heterostructures. *In: 8th International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications*. Maresias-SP, 2018.

BUENO, C. F.; MACHADO, D. H. O.; SCALVI, L. V. A. Photoluminescence of rare-earth ions in nanocrystalline heterostructure GaAs/SnO₂ and thermal annealing influence. *In: 18th International Conference on Luminescence*. João Pessoa-PB, 2017.

MACHADO, D. H. O.; BUENO C. F.; SCALVI, L. V. A. Visible emission of rare-earth ions in nanocrystalline thin films of heterojunction GaAs/SnO₂ and photoinduced properties. *In: XV Brazilian MRS Meeting*. Campinas-SP, 2016.

BUENO, C. F.; SCALVI, L. V. A.; SAEKI, M. J.; LI, M. S. Distribution of Eu³⁺ on nanocrystalline surface particles of the heterojunction GaAs/SnO₂ leading to visible emission. *In: Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials*. Sitges-Espanha, 2015.

BUENO, C. F.; SCALVI, L. V. A. Photoluminescence associated with morphological characteristics of GaAs/SnO₂:2%Eu heterojunction. *In: XIV Encontro da SBPMat*. Rio de Janeiro-RJ, 2015.

BUENO, C. F.; SCALVI, L. V. A. Caracterização morfológica e óptica da heterojunção GaAs/SnO₂:2%Eu. *In: Workshop – A Pós-Graduação em Materiais na UNESP: evolução e tendências*. Bauru-SP, 2015