UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Diego Henrique de Oliveira Machado

INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS, MORFOLÓGICAS E ELÉTRICAS DA HETEROJUNÇÃO SnO_2: Ce^{3+}/ GaAs

Bauru

2016

Diego Henrique de Oliveira Machado

INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS, MORFOLÓGICAS E ELÉTRICAS DA HETEROJUNÇÃO SnO_2: Ce^{3+}/ GaAs

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – Programa de Pós – Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob Orientação do Prof. Dr. Luís Vicente de Andrade Scalvi.

Bauru
2016

Machado, Diego Henrique de Oliveira.
INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS, MORFOLÓGICAS E ELÉTRICAS DA HETEROJUNÇÃO SnO2: Ce3+/ GaAs/ Diego Henrique de Oliveira Machado, 2016
137f.
Orientador: Luis Vicente de Andrade Scalvi

Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia, Bauru, 2016

1. Dióxido de estanho. 2. terra-rara. 3. Cério. 4. Arseneto de gálio. 5. Heterojunção. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru

Faculdade de Ciências

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE DIEGO HENRIQUE DE OLIVEIRA MACHADO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS.

Aos 01 dias do mês de março do ano de 2016, às 10:00 horas, no(a) Sala 1 da Pós-graduação da Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, Profª. Drª. DAYSE IARA DOS SANTOS do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, Profª. Drª. ANDREA SIMONE STUCCHI DE CAMARGO do(a) Departamento de Física / Universidade de São Paulo, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de DIEGO HENRIQUE DE OLIVEIRA MACHADO, intitulada **Investigação das propriedades ópticas, morfológicas e elétricas da heterojunção SnO2: Ce3+/GaAs**. Após a exposição, o discente foi arguido 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

Profª. Drª. DAYSE IARA DOS SANTOS

Profª. Drª. ANDREA SIMONE STUCCHI DE CAMARGO

Dedico este trabalho a Deus e aos meus amados pais, José e Martha, na qual sempre me deram muito apoio e depositaram muita fé em mim.

"Se fui capaz de ver mais longe, é porque me apoiei em ombros de gigantes."

(Sir Isaac Newton)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e Jesus Cristo por sempre abrir as portas e deixa-las a meu critério das escolhas, pelas oportunidades e pelas conquistas.

Aos meu pais, por sempre terem me dado apoio, fé, carinho, atenção e amor. Por terem sido pais, amigos e companheiros e por nunca terem duvidado de minha capacidade.

Ao Professor Vicente pela oportunidade, atenção, amizade, paciência, confiança e orientação ao longo dos anos de minha formação.

Aos meus amigos Luiz, Caio, Marcel e Pedro pelo apoio e por ter compartilhado das minhas ideias e loucuras durante este período de minha vida.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Aos colegas do Laboratório de Experimentos Eletro-ópticos em Materiais que sempre auxiliaram meu trabalho e a mim ao longo dos anos.

Ao Prof. Adj. José Humberto Dias da Silva pelas amostras de GaAs depositadas por *sputtering*.

A Profª. Adj. Dayse Iara dos Santos pela coordenação do equipamento de Difração de raios-x, onde várias medidas aqui apresentadas foram feitas.

Aos professores Dr. Maximo Siu Li e Américo Sheitiro Tabata pelas medidas de fotoluminescência.

MACHADO, D. H. O. **Investigação das propriedades ópticas, morfológicas e elétricas da heterojunção SnO_2: Ce^{3+}/ GaAs**. 2016. 137f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2016.

RESUMO

Este trabalho apresenta o desenvolvimento e algumas conclusões do estudo da heterojunção de filmes finos de SnO_2 e GaAs. Os filmes de SnO_2, dopados com Ce^{3+}, foram depositados a partir do método *sol-gel* usando as técnicas de *dip* e *spin coating*; os filmes de GaAs foram depositados por evaporação resistiva e por *sputtering*. As heterojunçõesforam constituídas de filmes de SnO_2 sobre filmes de GaAs, e filmes de GaAs sobre filmes de SnO_2. Foram investigadas as propriedades ópticas, estruturais, morfológicas e elétricas de filmes finos constituintes das heterojunções e também a influência do dopante Ce^{3+}. Entre os experimentos realizados estão: transmitância óptica, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia óptica, microscopia de força atômica (AFM), fotoluminescência e medidas elétricas na presença de excitações com diferentes fontes de luz monocromáticas (quarto harmônico do laser Nd:YAG (266nm), laser He-Ne (628nm), LED InGaN (450nm)). Entre as principais conclusões, verificou-se: 1) em algumas situações, condutividade independente da temperatura, sugerindo a participação de um gás de elétrons bidimensional (2DEG) na interface SnO_2/GaAs; 2) o tamanho dos cristalitos, calculado a partir das análises de difração de raios X, fornece valores da ordem de 10nm tanto para filmes de SnO_2 como para filmes de GaAs; 3) a energia de *bandgap*, avaliada com base em dados de medidas de absorbância, fornece um valor máximo de 3,6 eV para filmes de dióxido de estanho e 1,6eV para filmes de GaAs; 4) MEV e microscopia óptica de para filmes de GaAs (depositado por evaporação resistiva e *sputtering*) apresentam sua superfície heterogênea, com partículas de variados tamanhos. Além disso, a aderência de filmes de SnO_2 sobre filmes de GaAs está relacionada com a técnica utilizada para depositar os filmes da camada de base, o melhor resultado foi obtido quando a camada é a de GaAs depositado por evaporação resistiva. Isto foi verificado utilizando microscopia de força atômica, onde ficou evidente que filmes de GaAs depositado por evaporação resistiva possuem grandes aglomerados enquanto filmes depositados por *sputtering* possuem uma superfície com material distribuído de maneira uniforme. Também foram realizadas medidas de fotoluminescência com excitação de um laser de Kr^+ sintonizado na linha de 350nm e também utilizando um laser de He-Cd na linha de 325nm, tanto em filmes como em pastilhas de SnO_2 dopado com 1at% Ce^{3+}e também em filmes da heterojunção SnO_2:Ce^{3+}/GaAs, sendo observadas pequenas bandas características do Ce^{3+}.

Palavras-chave: dióxido de estanho, terra-rara, cério, arseneto de gálio, heterojunção

MACHADO, D. H. O. **Investigation of optical, morphological and electrical properties of heterojunction SnO_2: Ce^{3+}/ GaAs.** 2016. 137f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2016.

ABSTRACT

The aim of this work is to present the development and the main conclusions, related the investigation of thin film SnO_2/GaAs heterojunction. Ce^{3+}- doped SnO_2 thin films were deposited by the sol-gel-dip and -spin coating techniques, whereas GaAs films were deposited by resistive evaporation and sputtering. Heterojunctions were deposited by SnO_2 layer growth on top of GaAs film, and in the opposite order: GaAs on top of SnO_2. Optical, structural, morphologic and electrical properties of heterojunction films were investigated, as well as the influence of Ce-doping in these measurements. Experiments carried out include: optical transmission, X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), optical microscopy, atomic force microscopy (AFM), photoluminescence and electrical measurements under optical excitation. In this last case the excitation sources are monochromatic light from the fourth harmonic of a Nd:YAG laser (266nm), a He-Ne laser (628nm) and a InGaN LED (450nm). Among the main conclusions, it was verified that: 1) in some situations, a temperature independent electrical resistivity was observed and attributed to the possible formation of a two-dimensional electron gas (2DEG) at SnO_2/GaAs interface; 2) crystallite size was calculated from X-ray diffraction data, being about 10 nm either for SnO_2 films as GaAs films; 3) bandgap energy, evaluated from absorbance data yield a maximum value of about 3.6eV for tin dioxide and 1.6eV for GaAs films; 4) SEM images, obtained for GaAs thin films deposited by resistive evaporation and for the heterojunction SnO_2/GaAs, and optical microscopy, for sputtering deposited GaAs films and heterojunction samples, show that GaAs films present an heterogeneous surface, with particles of several distinct sizes. Besides, the adherence of SnO_2 films on the GaAs layer is related to the used technique for depositing the base layer, being better in the case of resistive evaporation deposited GaAs. This was verified by atomic force microscopy, where it was evidenced that resistive evaporation deposited GaAs films present large agglomerates whereas sputtering deposited films present a surface with more uniformly distributed material. Photoluminescence data was also obtained with excitation by a Kr^+ laser tuned at 350nm as well as a He-Cd laser at 325nm, either in Ce 1at% doped SnO_2 pellets as SnO_2:Ce^{3+}/GaAs heterojunction, being observed small bands, characteristic of Ce^{3+}.

Keywords: tin dioxide**,** rare-earth, cerium, gallium arsenide, heterojunction

Lista de Ilustrações

Figura 1 – Representação para bandgaps do tipo indireto e direto respectivamente (adaptado SZE, 1985).....16

Figura 2 – Representação da estrutura cristalina do SnO_2 (adaptado de CASALI et. al., 2013) 17

Figura 3 - Diagrama de energia esquemático simplificado representando excitações e emissões para o Ce^{3+} no $Ba_9Sc_2Si_6O_{24}:Ce^{3+},Na^+$ (adaptado de BIAN et. al., 2013).....20

Figura 4 – Representação da estrutura do GaAs (adaptado de YARIV, 1984).....21

Figura 5 - Bandas de energia da estrutura genérica do GaAs plotada em função do vetor de onda, onde ΔG corresponde a energia de bandgap (adaptado de SMITH, 1995) 22

Figura 6 - Diagrama de bandas de energia para os semicondutores SnO_2 e GaAs (ambos separados).....24

Figura 7 - Diagrama de bandas de energia para os semicondutores SnO_2 e GaAs; quando unidos, ocorre a transferência de cargas até que a condição de equilíbrio seja alcançada. Detalhe: gás bidimensional gerado na região da interface onde os níveis são quantizados, sendo G o estado fundamental, E_1 o primeiro estado excitado e E_2 o segundo estado excitado. 25

Figura 8 – Representação simplificado dos principais fenômenos que podem ocorrer da interação da intensidade da radiação incidente (I_0) com o meio material, onde parte da radiação é refletida (I_r), parte é espalhada (I_e), parte é absorvida (I_a) e parte é transmitida (I_t).....27

Figura 9 - Montagem utilizada para medidas de fotoluminescência com laser de Kr^+ (figura cedida pelo Prof. Dr. Maximo Siu Li). 31

Figura 10 - Feixes difratados em planos de um cristal causando uma interferência: A) construtiva; B) destrutiva (adaptada de EMORI et. al., 20012). 32

Figura 11 - Representação esquemática dos modos de operação em AFM: (a) modo contato, (b) modo não-contato (FERREIRA; YAMANAKA, 2006).....36

Figura 12 – Fotografia do aparato experimental utilizado para a caracterização elétrica a baixas temperaturas contendo um criostato, uma bomba de vácuo, um controlador de temperatura, um eletrômetro e um compressor de hélio.....37

Figura 13–Curva do filtro passa-alto 51360 da Oriel Corporation.....38

Figura 14 - Alguns estágios que compõe a formação dos filmes finos por dip-coating (adaptado de WIKI).....44

Figura 15 - Fluxograma explicando a técnica de molhamento para a produção de filmes de SnO_2. 45

Figura 16 - Alguns estágios que compõe a formação dos filmes finos por spin-coating (adaptado de WIKI) 46

Figura 17 - Evaporadora utilizada para evaporação de GaAs. 49

Figura 18 - Representação da técnica de evaporação resistiva. 50

Figura 19 - Representação da seção lateral de uma amostra constituinte da heterojunção SnO_2:1%Ce^{3+} com contatos metálicos. 54

Figura 20 - Representação da vista lateral da amostra. 54

Figura 21 - Absorbância na região do UV-IV médio para o filme fino de SnO_2 dopado com 1% de Ce^{3+}, depositados sobre substratos de vidro (S500) e quartzo (S1000). No detalhe temos a transmitância para ambas amostras. 56

Figura 22 - Estimativa do bandgap para o filme fino de SnO_2 dopado com 1% de Ce^{3+}, depositado sobre substrato de vidro (amostra S500). 57

Figura 23 - Estimativa do bandgap para o filme fino de SnO_2 dopado com 1% de Ce^{3+}, depositado sobre substrato de quartzo (amostra S1000). 57

Figura 24 - Fotoluminescência para a amostra SnO_2 tratada a 500ºC. Medida realizada a temperatura ambiente. 58

Figura 25 - Deconvolução de medidas de Fotoluminescência sendo as bandas em azul relacionadas a emissões do Ce^{3+}. No detalhe: medidas de fotoluminescência para a amostra SnO_2 tratada a 1000ºC. Medida realizada a temperatura ambiente. 59

Figura 26 - Fotoluminescência para a amostra S1000 em diferentes temperaturas. No detalhe é apresentada a deconvolução para a medida em 10K, sendo as bandas em azul relacionadas a emissões do Ce^{3+}. 61

Figura 27 - Difratograma de Raios X para a amostra SnO_2 S500. 62

Figura 28 - Difratograma de Raios X para a amostra SnO_2 1000. 63

Figura 29 - Deconvolução de medidas de Fotoluminescência da pastilha de SnO_2. No detalhe: medidas de fotoluminescência para a pastilha de SnO_2 dopada com 1%Ce^{3+}. Medida realizada à temperatura ambiente. 65

Figura 30 - Difratograma de Raios X para o pó de SnO_2 dopado com 1% de Ce^{3+} sem tratamento térmico. 66

Figura 31 - Difratograma de Raios X para o pó de SnO_2 dopado com 1% de Ce^{3+} com tratamento térmico a 1000°C por cinco horas. 67

Figura 32 - Absorbância na região do UV-visível para a amostra GER1, e estimativa do bandgap (detalhe) 68

Figura 33 - Absorbância na região do UV-visível para o filme fino de GaAs, depositado sobre substratos de vidro. No detalhe temos a transmitância da amostra GER2 para medida numa varredura maior no espectro. 69

Figura 34 - Estimativa da Energia de bandgap para a amostra GER2 69

Figura 35 - transmitância da amostra GSP1 e do substrato silux 5 na região do UV-IV. 70

Figura 36 - Absorbância e estimativa do bandgap (detalhe) na região do UV-visível para a amostra GSP1. 71

Figura 37 - Absorbância e estimativa do bandgap (detalhe) na região do UV-visível para a amostra GSP2. 71

Figura 38 - Estimativa da espessura da amostra GSP1 através da microscopia de confocal, sendo observado o valor máximo de 0,1μm o máximo do filme e 0,18μm a região do substrato. 72

Figura 39 - Difratograma de Raios X para as amostras GER1 e GER2, ambas depositadas em substrato de vidro. 73

Figura 40 - Difratograma de Raios X para as amostras GSP1 e GSP2, ambas depositadas em substrato de silux5. 74

Figura 41 - Micrografias obtidas por MEV da: (A) superfície e (B) seção transversal do filme fino de GaAs depositado por evaporação resistiva, amostra GER1. 75

Figura 42 – Micrografias obtidas por AFM da amostra GER2, onde (a) é a topografia em 3D e (b) é a superfície em 2D. 77

Figura 43 – Micrografias obtidas por AFM representando a topografia da amostra GER2. ..78

Figura 44 - Micrografias obtidas por AFM da amostra GSP1, onde (a) é a topografia em 3D e (b) é a superfície em 2D. 79

Figura 45 - Absorbância Óptica na amostra SG1 da heterojunção SnO_2:1%Ce^{3+}/GaAs. 80

Figura 46 - Transmitância na região do UV-visível para o filme fino constituinte da heterojunção de GaAs/ SnO_2:1%Ce^{3+} (amostra GS1). No detalhe: espectros de absorbância. 81

Figura 47 – Absorbância na região do UV-IV para o filme fino constituinte da heterojunção de GaAs/ SnO_2:1%Ce^{3+} (amostra GS2). No detalhe: espectros de transmitância.....82

Figura 48 - Absorbância na região do UV-IV para o filme fino constituinte da heterojunção de GaAs/ SnO_2:1%Ce^{3+} (amostra GS3). No detalhe: espectros de transmitância.....83

Figura 49 - Medidas de fotoluminescência para a amostra da heterojunção GS2.A barra azul indica o valor de uma emissão da amostra coincidente com uma emissão do Ce^{3+}. Medidas realziadas à temperatura ambiente.....84

Figura 50 - Medidas de fotoluminescência para a amostra da heterojunção GS4. Medidas realziadas à temperatura ambiente.....84

Figura 51 - Medidas de fotoluminescência para a amostra da heterojunção GS4 para diferentes temperaturas. A seta e os círculos em azul representam possíveis fotoluminescências do Ce^{3+}. 86

Figura 52 - Medidas de fotoluminescência para o porta amostra do criostato e utilizando um substrato de Si (100).....86

Figura 53 - Difratograma de Raios X para a heterojunção SnO_2/GaAs (amostra SG1). Os picos identificados com a cor vermelha são picos característicos do material GaAs. Os picos identificados com a cor azul são característicos de SnO_2.....88

Figura 54 - Difratograma de Raios X para a heterojunção SnO_2/GaAs (amostra GS1). Os picos identificados com a cor vermelha são picos característicos do material GaAs. Os picos identificados com a cor azul são característicos de SnO_2.....89

Figura 55 - Difratograma de Raios X para as amostras da heterojunção SnO_2/GaAs (amostras GS2, GS3 e GS4). Os picos identificados com a cor vermelha são picos característicos do material GaAs. Os picos identificados com a cor azul são característicos de SnO_2.....90

Figura 56 - Micrografias obtidas por MEV da seção transversal da amostra SG1: (A) ampliação em 25.000x e (B) ampliação em 30.00x com uma estimativa da espessura dos filmes constituintes da heterojunção SnO_2:1%Ce^{3+}/GaAs. 92

Figura 57 - Micrografias obtidas por Microscopia Óptica da amostra GS2: (A) aumento de 25x, (B) 200x e (C) 500x.....93

Figura 58 - Micrografias obtidas por Microscopia Confocal da amostra GS2: (A) ampliação de100x da vista superficial e (B) topográfica. 94

Figura 59 - Estimativa da espessura do filme de SnO2 na amostra GS2, obtida a partir de Microscopia Confocal.....95

Figura 60 - Micrografias obtidas por Microscopia Óptica da amostra GS3: (A) aumento de 200x, (B) 500x e (C) 1000x.....96

Figura 61 - Micrografias obtidas por Microscopia Óptica da amostra GS4: (A) aumento de 100x, (B) 200x e (C) 500x.....97

Figura 62 - IxV da amostra de GaAs GER1, com contato de metálicos de In. No detalhe são apresentadas medidas de IxV para a temperatura de 90K. 99

Figura 63 - Resistividade em função da temperatura para a amostra GER1 de GaAs. 100

Figura 64 - Resistência em função da temperatura para a amostra SG1. As medidas foram realizadas no escuro, com uma tensão constante de um volt e sobre a incidência do laser de Nd: YAG. 101

Figura 65 - Resistividade em função da temperatura para a amostra GS1 de GaAs/SnO_2:1% Ce^{3+} com contatos de In. No detalhe: Gráfico de Arrhenius. 102

Figura 66 - Corrente em função da tensão para a amostra SG1 no escuro ou sob o efeito de diferentes fontes de luz: 1) quarto harmônico de um laser de Nd:YAG (de 266nm), 2) laser He-Ne (de 628nm) e 3) LED InGaN (440-460 nm) a temperatura de 70K.....103

Figura 67 - Corrente em função da tensão para a amostra SG1 no escuro e sobre o efeito de diferentes fontes de luz: 1) quarto harmônico de um laser de Nd:YAG (de 266nm), 2) laser He-Ne (de 628nm) e 3) LED InGaN (440-460 nm) a temperatura de 190K.....104

Figura 68 - (a) Íons de Ce^{3+} aprisionando elétrons do GaAs, (b) recombinação de elétrons do SnO_2 com buracos do GaAs, (c) diminuição do número de portadores. 105

Figura 69 - Corrente em função da tensão para a amostra GS4 no escuro e sob o efeito de diferentes fontes de luz: 1) quarto harmônico de um laser de Nd:YAG (de 266nm), 2) laser He-Ne (de 628nm) a temperatura de 70K. No detalhe são apresentadas as mesmas medidas, porém em escala linear. 106

Figura 70 - Corrente em função da tensão para a amostra GS4 no escuro e sob o efeito de diferentes fontes de luz: 1) quarto harmônico de um laser de Nd:YAG (de 266nm), 2) laser He-Ne (de 628nm) e 3) LED InGaN (440-460 nm) a temperatura de 190K. No detalhe são são apresentadas as mesmas medidas, porém em escala linear. 107

Figura 71 - Corrente em função da tensão para a amostra GS3 em condições ambiente.....108

Figura 72 - Medidas de resistência em função da temperatura para a amostra GS3 feitas no escuro e sob o efeito de diferentes fontes de luz: 1) LED InGaN (440-460 nm) e 2) Lâmpada de tungstênio-halogênio com filtro para comprimento de ondas maiores que 900nm.....109

Figura 73 - (a) Geração de pares elétron-buraco provenientes do GaAs, (b) elétrons se alojando no 2DEG, (c) recombinação de pares elétron-buraco, (d) elétrons aprisionados no 2DEG sendo principal responsável pelo transporte elétrico 111

Figura 74 - Corrente em função da tensão para a amostra GS1 em condições ambiente.....112

Figura 75 - Corrente em função da tensão para o filme constituinte da amostra GS1 em diferentes temperaturas: 1)297K; 2) 347K; 3)373K; 4) 398K; 5)423K e 6) 450K. 113

Figura 76 - Curvas de ln(J) x $E^{1/2}$ obtidas a partir dos dados da Figura 75 para a amostra GS1. 114

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Identificação das amostras de SnO_2 produzidas. 48

Tabela 2 – Identificação das amostras de GaAs produzidas tanto por evaporação resistiva (ER) como por *sputtering* (SP). 51

Tabela 3 – Identificação das amostras da heterojunção SnO_2/GaAs 53

Tabela 4 – Tamanho dos cristalitos a partir de dados de DRX usando a equação de Scherrer para as amostras de SnO_2: 1%Ce^{3+}. 64

Tabela 5 – Tamanho dos cristalitos a partir de dados de difração de raios X usando a equação de Scherrer para as amostras de GaAs. 75

Tabela 6 – Tamanho dos cristalitos a partir de dados de difração de raios X usando a equação de Scherrer para as amostras da heterojunção SnO_2/GaAs. 91

Tabela 7 – Altura da barreira de potencial (ϕ) e coeficiente de emissão Schottky (β_S) para a amostra GS1. 115

Lista de Abreviaturas e Símbolos

2DEG = *Two dimensional electron gas* (gás eletrônico bidimensional)

a = Coeficiente de absorção

A^* = Constante de proporcionalidade

A_R = Constante de Richardson

B = Alargamento da linha de difração medida à meia altura de sua intensidade máxima

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

d = Espaçamento interplanar entre os planos que causam interferência construtiva

D.O.= Densidade Óptica

DRX = Difração de raios X

E = campo elétrico

E_a = Energia de ativação

E_C = Energia da banda de condução

E_F = Energia do nível de Fermi

E_g = Energia do *bandgap*

E_V = Energia da banda de valência

h = Constante de Planck

hν = Energia do fóton incidente

I = Corrente

I_0 = Intensidade de luz incide

I_a = Intensidade de luz absorvida

I_r = Intensidade de luz é refletida

I_e = Intensidade de luz espalhada

I_t = Intensidade de luz transmitida

IV = Infravermelho

J = Densidade de corrente

k = constante de Boltzmann

K = Constante de proporcionalidade dependente da geometria da partícula

L= Espessura da amostra

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

m^*= Massa efetiva do elétron na banda de condução do SnO_2

m_0 = Massa efetiva do elétron

MBE = *Molecular bean epitaxy* (Epitaxia por feixe molecular)

MEV = Microscopia eletrônica de varredura

MOSFET = *Metal oxide semiconductor field effect transistors* (Transistor de efeito de campo metal - óxido – semicondutor)

n = Múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação

NIR = *Near infra-red* (infravermelho próximo)

PMT = *Photomultiplier* (fotomultiplicadora)

PVD = *Physical vapor deposition* (deposição por vapor químico)

q = carga do elétron em módulo

R = Resistência elétrica

S = Área de contato

t = Tamanho do cristalito;

T = Temperatura

TR = terras-raras

TT = Tratamento térmico

UV = Ultravioleta

V = Tensão aplicada

VIS = Luz visível

y = Número inteiro que define a transição do material

β_S = Coeficiente de emissão Schottky

Δ = Variação

θ = Ângulo de Bragg;

λ = Comprimento de onda da radiação eletromagnética

ν = Frequência

ν = Frequência da radiação incidente

ρ = Resistividade elétrica

ϕ = Altura da barreira de potencial

SUMÁRIO

1. APRESENTAÇÃO 12
2.OBJETIVOS 14
3.CONSIDERAÇÕES SOBRE OS MATERIAIS INVESTIGADOS 15
3.1.Dióxido de Estanho (SnO_2) 15
3.2.Terras Raras: Ce^{3+} 18
3.3.Arseneto de Gálio (GaAs) 21
3.4.Heterojunção SnO_2/GaAs 23
4.TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS 26
4.1. Caracterização Óptica 26
4.1.1. Absorção óptica e Transmitância 26
4.1.2.Fotoluminescência 29
4.2.Caracterização estrutural e morfológica 32
4.2.1 Difração de raios X 32
4.2.2 Caracterização microestrutural 34
4.3.Caracterização elétrica 36
4.3.1.Avaliação da resistividade 38
4.3.2.Emissão Schottky 39
5. PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS 42
5.2. Deposição de filmes de SnO_2 dopados com Ce^{3+} 42
5.3. Produção do pó de SnO_2 dopado com Ce^{3+} 47
5.4. Produção de filmes de GaAs 48
5.5. Produção da heterojunção SnO_2/GaAs, na forma de filmes finos 52
5.6. Deposição de contatos metálicos 53
6.RESULTADOS E DISCUSSÕES 55
6.1. Propriedades ópticas, estruturais e morfológicas 55
6.1.1.Filmes de SnO_2 dopados com 1,0% de Ce^{3+} 55
6.1.2.GaAs 67
6.1.3.Heterojunção GaAs/SnO_2:1%Ce^{3+} 80
6.2.Propriedades elétricas 98
6.2.1.GaAs 98
6.2.2.Heterojunção GaAs/SnO_2:1%Ce^{3+} 100

7.CONCLUSÕES.....116
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 120
PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....129

1. APRESENTAÇÃO

Ainda que a emissão do íon cério seja na região do azul e de interesse tecnológico, a luminescência do íon cério não é algo trivial de se conseguir nem mesmo com a tecnologia atual. Poucos trabalhos são encontrados na literatura relatando a obtenção de luminescência deste íon de terra-rara. Embora sejam inúmeros trabalhos reportando luminescência de outros terras-raras como o európio, o érbio e o térbio, poucos demostraram êxito com a emissão do cério.

Bueno et. al. (2015) reportaram luminescência de európio à temperatura ambiente na forma de filmes finos, quando o íon Eu^{3+} foi incorporado à camada de SnO_2 na heterojunção de GaAs e SnO_2. Contudo, ainda que a emissão de európio seja algo relativamente mais conhecida, a sua obtenção a partir de filmes finos torna-se novidade. O presente trabalho mostra a utilização desta mesma alternativa para observar a luminescência do íon cério, sendo ainda por meio da confecção de filmes de GaAs acoplados a filmes de SnO_2 dopados com Ce^{3+}. Assim, um dos principais objetivos é a obtenção da luminescência do cério a partir da heterojunção SnO_2:Ce^{3+}/GaAs. Aliado a isso, a heterojunção possibilita estudo da interface, que pode ser aplicada para transistores de alta mobilidade (SHUYAN et. al., 2015) além de futuras aplicações em dispositivos eletroluminescentes. Os experimentos realizados também permitiram o estudo comparativo entre os métodos de deposição e as interfaces.

O SnO_2 é um semicondutor óxido, com alta transparência no visível e condutividade natural do tipo-n, devido a presença de doadores de elétrons advindos da não-estequiometria. Ao dopar o SnO_2 com Ce^{3+}, esses íons terras-raras ocupam o sítio do Sn^{4+} na matriz. Em outras palavras, eles aprisionam elétrons livres do material naturalmente tipo-n, levando a uma alta compensação de cargas (MORAIS et. al., 2005).

Por outro lado, o arseneto de gálio é um semicondutor do tipo III-V que possui estrutura cristalina tetragonal do tipo *zincblend* (semelhante a blenda de zinco) em sua forma mais estável. Possui uma mobilidade eletrônica superior a muitos materiais semicondutores, inclusive do SnO_2, o que o torna muito desejado para a indústria da microeletrônica.

Acoplando esses dois materiais, suas bandas são vinculadas, o que leva a uma descontinuidade nos perfis das bandas de condução e valência, produzindo o encurvamento das bandas na região da interface. Os elétrons do SnO_2 ficam alojados nessa região e se tornam confinados, criando assim um poço quântico com um gás de portadores com alta mobilidade

eletrônica (2DEG) (WANG e LEGGE, 1978; PINEIZ et. al., 2010). Tal confinamento dos portadores de carga em poços quânticos altera a natureza do movimento dos mesmos, modificando assim os mecanismos de espalhamento e afetando as propriedades de transporte.

Aliado à formação da heterojunção entre esses dois materiais, espera-se que o transporte elétrico seja melhorado, além de proporcionar a possibilidade da fotoluminescência do terra-rara em estudo. Para que ocorra tal melhora, a interface entre os dois materiais deve apresentar boa aderência a acoplamento. Como os materiais possuem estruturas cristalinas diferentes, isto acaba por dificultar o acoplamento e crescimento da heteroestrutura. Lembrando que o transporte elétrico em semicondutores está relacionado com sua estequiometria e defeitos, sendo que o crescimento de um material influencia no crescimento do outro. Uma baixa qualidade na interface (muitos defeitos), pode levar a menor mobilidade, e consequentemente dificulta a formação e observação do gás eletrônico bidimensional (2DEG).

Assim, na próxima seção (2) são apresentados os principais objetivos deste trabalho. Na seção 3 são apresentadas as principais considerações com os materiais a serem estudados. Nelas estão incluídas informações sobre o dióxido de estanho, sobre o terra rara cério e sobre o arseneto de gálio, bem como a junção entre o dióxido de estanho e o arseneto de gálio. Na seção 4 são apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas para a investigação das propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e elétricas, tais como microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, microscopia óptica e confocal, fotoluminescência, absorção óptica e a descrição das medidas elétricas. Na seção 5 é relatada a produção de todas as amostras investigadas. No caso do dióxido de estanho dopado com cério, filmes e pó deste foram produzidos a partir do processo *sol-gel* e pela deposição por *dip-coating* e *spin-coating*. Filmes de arseneto de gálio foram depositados por dois métodos: evaporação resistiva e *sputtering*. Os principais resultados obtidos, bem como discussões correspondentes encontram-se na seção 6. Na seção 7 desta dissertação, são apresentadas algumas conclusões.

2.OBJETIVOS

O trabalho tem como objetivos a deposição de filmes finos de SnO_2 dopados com Ce^{3+} (cério) pelo processo *sol-gel* em junção com filmes de GaAs, produzidos por evaporação resistiva e *sputtering*. Também se destina a investigar as propriedades estruturais, morfológicas e elétricas das camadas que constituem a heterojunção SnO_2:1%Ce^{3+}/GaAs. O estudo da luminescência dos íons terras-raras é aliado à transparência da matriz SnO_2 e investigado através de caracterização elétrica e da fotoluminescência das amostras de SnO_2 dopadas com o terra-rara Ce^{3+} e do dispositivo SnO_2:Ce^{3+}/GaAs.

Além disso, foi realizado um estudo sobre as diferenças no processo de deposição dos filmes de SnO_2 sobre filmes de GaAs, quando este é depositado por evaporação resistiva ou *sputtering*.

A influência das camadas da heteroestrutura depositadas em diferentes ordens: GaAs sobre filmes de SnO_2 e filmes de SnO_2 sobre filmes de GaAs, também foi avaliada. Esta alteração teve como objetivo a investigação da região de confinamento do gás bidimensional de elétrons (2DEG), e através da análise da influência da luz monocromática, permitindo que a mesma atinja a região interfacial.

3.CONSIDERAÇÕES SOBRE OS MATERIAIS INVESTIGADOS

Materiais semicondutores possuem grande atrativo devido a sua aplicabilidade em diversas áreas. Desde 1870, período de sua descoberta, seu estudo tem sido aprofundado ao decorrer dos anos (SZE,1985). Comportam-se como isolantes a baixas temperaturas e como condutores a temperaturas mais elevadas, quando elétrons "saltam" da banda de valência para a banda de condução, criando pares elétron-buraco, pela simples ação térmica. São altamente sensíveis a presença de impurezas (dopantes) as quais modelam sua condutividade. Semicondutores são amplamente utilizados em componentes eletrônicos, como diodos, LEDs, transistores, e lasers, além de aplicações em células solares, entre outras.

Dentre os materiais óxidos semicondutores, o dióxido de estanho (SnO_2), possui alta transparência na região do ultravioleta-visível, tendo estrutura cristalina tetragonal do tipo rutilo, e cela unitária constituída de quatro átomos de oxigênio e oito átomos de estanho.

Vacâncias de oxigênio e átomos de estanho intersticiais, defeitos que são formados em seu processamento, atuam como doadores de elétrons. Com isso, o SnO_2 acaba se tornando um semicondutor naturalmente do tipo-n (MORAIS et. al., 2005; MACIEL; LONGO; LEITE, 2003; CASSIA-SANTOS et. al., 2001).

3.1.Dióxido de Estanho (SnO_2)

Dióxido de estranho (SnO_2) é um material semicondutor naturalmente do tipo-n (GUTIERREZ-BAEZ, R. et. al., 2004) de *bandgap* largo (3,6eV – 4,2eV) (JIA et. al., 2013; LEE et. al., 2004; MULVANEY et. al., 1990; FLORIANO et. al., 2010; GUTIERREZ-BAEZ, R. et. al., 2004; MELSHEIMER, J.; ZIEGLER, D.,1985) cuja magnitude pode variar de acordo com a síntese. Os parâmetros que podem influenciar são: método de deposição de filmes, estabilidade estrutural da amostra, sua estequiometria da superfície do óxido, da temperatura e atmosfera de calcinação, da alta área proveniente da baixa densificação e de um bom controle de defeitos (BUENO et. al., 2000). As manipulações destes parâmetros podem proporcionar alterações no arranjo atômico de curto alcance, e consequentemente, levar a uma estrutura eletrônica diferente.

Ainda há muitas controvérsias a respeito da natureza da transição da borda fundamental do SnO_2 e quanto a incerteza da natureza de seu *bandgap*. Alguns trabalhos indicam que são do tipo direto (WANG, et. al., 2014; MELSHEIMER; ZIEGLER, 1985), outros que são do tipo indireto (MELSHEIMER; ZIEGLER, 1985; SVANE apud FLORIANO,2008). Isso pode variar dependendo do método de cálculo utilizado, pois a estrutura de bandas deste material é muito complexa. Com isso, existe uma dificuldade em se determinar precisamente a natureza de transição do material (MELSHEIMER; ZIEGLER, 1985).

A transição eletrônica do tipo indireta envolve, além dos fótons, fônons no processo, pois aqui, o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução estão ligados a valores diferentes do momento do cristal (KITTEL, 2006). Já a transição do tipo direta, acontece quando o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução estão relacionados ao mesmo momento do cristal (KITTEL, 2006). Isso é mostrado na Figura 1.

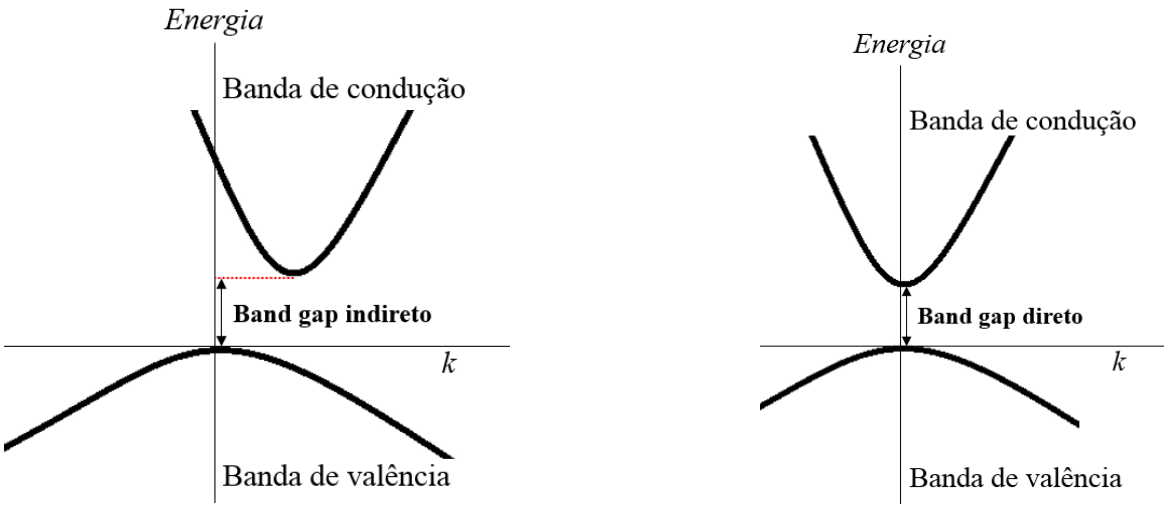


Figura 1 – Representação para *bandgaps* do tipo indireto e direto respectivamente (adaptado SZE, 1985)

O SnO_2 possui uma estrutura que se cristaliza normalmente como tetragonal do tipo rutilo (CASALI et. al., 2013), sua cela unitária é constituída de dois átomos de estanho e quatro átomos de oxigênio na cela unitária, com os seguintes parâmetros estruturais: $a=b=$ 4,7355*Å*, $c=$ 3,185*Å* seguindo a ficha JCPDS-ICDD 2003 nº 03-1116. Cada átomo de estanho está no centro de um octaedro regular de oxigênio, conforme a Figura 2.

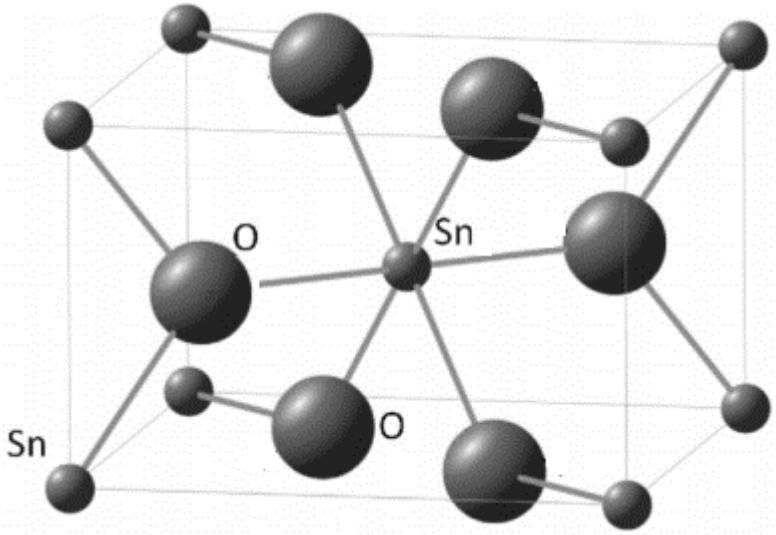


Figura 2 – Representação da estrutura cristalina do SnO_2 (adaptado de CASALI et. al., 2013)

Este semicondutor óxido possui elevada transparência na região do UV-visível (em torno de 90%) (GUTIERREZ-BAEZ, R. et al. 2004); TERRIER et al, 1997) e, de modo geral, quando na forma de filmes finos, apresenta razoável condutividade elétrica, sendo naturalmente um semicondutor do tipo-n devido a formação de vacâncias de oxigênio e incorporação de átomos de estanho intersticiais em seu processamento, que agem como doadores de elétrons na matriz (MORAIS et. al., 2005; MACIEL; LONGO; LEITE, 2003; CASSIA-SANTOS et. al., 2001; DA SILVA et. al. , 2009). Sua resistividade depende de inúmeros fatores, dentre eles, da temperatura, do tipo de substrato e do dopante presente na rede (SHANTHI et. al., 1980), e principalmente, as dimensões de suas unidades básicas, que podem ser nanocristalitos.

O SnO_2, por se tratar de um semicondutor com as características descritas acima, possui inúmeras aplicações, tais como: sensores de gás, células solares, baterias de íon de lítio (WEI et. al., 2015; HUANG et. al., 2015; BONU et. al., 2015; WANG, ROGACH, 2013), conversores fototérmicos de energia solar, transistores de efeito de campo, dispositivos transparentes (WANG et. al., 2014), sensores para detectar poluentes nas amostras de água com baixa concentrações (DREVET et. al., 2015), fotocatalisadores, dispositivos opto-eletrônicos (JIA et. al., 2013), bio-sensores, guias de onda ópticos, super-capacitores, fotocatalisadores, eletrodos transparentes (LIU et. al., 2014), dentre outras.

A principal razão para o SnO_2 ser usado em sensores de gás está ligada à exposição do sensor a um gás reativo, que interage com as espécies de oxigênio da superfície (no caso, com a superfície do filme de SnO_2), diminuindo sua concentração e liberando elétrons presos pela

adsorção de oxigênio. Isso faz com que seja aumentada a condutividade do material. A sensibilidade do sensor é bem conhecida e pode ser controlada pelo tamanho dos grãos e sua conectividade. Para grãos grandes, a resistência do sensor depende essencialmente da região do contorno de grão dentro do material. Esta relação demonstra que a condutividade do SnO_2 é totalmente dependente das vacâncias de oxigênio (SCOTT et. al., 2001).

Tal semicondutor óxido pode ser depositado na forma de filmes finos através dos seguintes métodos: evaporação, *sputtering*, pirólise, CVD (deposição por vapor químico) e *sol-gel* utilizando como método de deposição *dip-coating* ou *spin-coating*. (TERRIER et. al., 1997). A técnica utilizada neste trabalho foi a *sol-gel*, pois traz vantagens, como boa aderência na interface filme/substrato, bom controle de espessura, custo relativamente baixo e alta qualidade de filmes (TERRIER et al, 1997).

3.2.Terras Raras: Ce^{3+}

Os terras-raras (TR) são um grupo de 17 elementos químicos metálicos que estão distribuídos em toda crosta terrestre. Entre eles, temos o escândio (Sc), o ítrio (Y) e os 15 elementos da série dos lantanídeos. O cério (Ce) é o mais abundante dos elementos de TR e o 25º elemento mais abundante na crosta terrestre (ROCIO et. al., 2012).

O primeiro terra-rara descoberto foi o cério, em 1751 quando o mineralogista A. F. Cronstedt obteve um determinado mineral pesado: a cerita. Contudo, somente em 1907 é que todos os terras-raras naturais tornaram-se conhecidas (MARTINS; ISOLANI, 2005). Recentemente o cério tem inúmeras aplicações, sendo muito utilizado no craqueamento do petróleo, no tratamento de emissões automotivas, na fabricação de lâmpadas fluorescentes e materiais luminescentes, dentre outras aplicações (MARTINS; ISOLANI, 2005; ROCIO et. al., 2012).

Nos terras raras, as configurações eletrônicas de átomos neutros ocupam o nível $6s^2$ e uma ocupação que varia no nível 4f (exceção do lantânio) pois são mais favoráveis energeticamente. A configuração eletrônica desses elementos pode ser resumida em base da configuração do xenônio: [Xe] $4f^n$ $5s^2$ $5p^6$ $5d^{0-1}$ $6s^2$ (MARTINS; ISOLANI, 2005). Pode-se notar que os orbitais 4f estão protegidos do ambiente químico através dos orbitais 5s, 5p e 5d 6s. O estado trivalente (+3) é o estado de oxidação mais comum e característico que compõe a

maioria dos terras raras, sendo também o mais estável termodinamicamente. Este estado não depende apenas da configuração eletrônica, mas também de uma relação entre as energias de ionização, reticular, de ligação e da solvatação para o caso de soluções (MARTINS; ISOLANI, 2005).

As linhas finas de absorção de íons terras raras nas regiões do visível e infravermelho do espectro correspondem às transições dentro das configurações do tipo $4f^N$, e os chamados níveis extras têm a sua origem na interação de efeitos eletrônicos e vibracionais (JUDD, 1962). Já a configuração para o cério se dá da seguinte maneira: [Xe] $4f^1$ $5d^1$ $6s^2$ (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007). A configuração eletrônica do Ce^{3+} é: [Xe] $4f^1$ $5d^0$ $6s^0$ pois faltam três elétrons na sua camada de valência. Ou seja, O íon de Ce^{3+} apresenta configuração eletrônica $4f^1$ no estado fundamental e $5d^1$ no estado excitado (PINHEIRO et. al., 2008). Pela regra de Hund, tem-se que $S_{máx}$ = ½ (momento angular de spin) e $L_{máx}$ = 3 (momento angular orbital). Como só existe um elétron na camada 4f (menos que metade de sua capacidade), J = $J_{mín}$ = /$L_{máx}$ – $S_{máx}$/ = 5/2. O nível fundamental (nível de menor energia) será representado por $^2F_{5/2}$ seguido por mais um multipleto $^2F_{7/2}$ (VIANA, 2005; ROCIO et. al., 2012; VIANA; PAES, 2005).

A excitação do Ce^{3+} ocorre em 328, 283-337 e 307nm. As bandas de emissão ocorrem em torno de 350-420nm e 380-470nm, do nível 5d para o nível 4f (subnível $^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$ respectivamente). Muitos materiais são dopados com Ce^{3+} ultimamente e, cada um deles possuem determinados valores para as bandas de emissão do íon. Por isso, não é possível determinar um valor exato da emissão do cério, mas somente uma região do espectro que estaria de acordo com sua energia de emissão. De uma forma geral, trabalhos recentes sugerem que o Ce^{3+} possui bandas de emissão para o nível 5d→4f em torno de 350-420nm ($^2F_{5/2}$) e 380-470nm ($^2F_{7/2}$) (BIAN et. al., 2013; VIANA e PAES, 2005; OGAWA et. al., 2011; SUN et. al., 2011; FANG et. al., 2014). Essas transições podem ser melhor visualizadas na Figura 3, onde é apresentado o diagrama de energia do Ce^{3+} no $Ba_9Sc_2Si_6O_{24}$:Ce^{3+},Na^+.

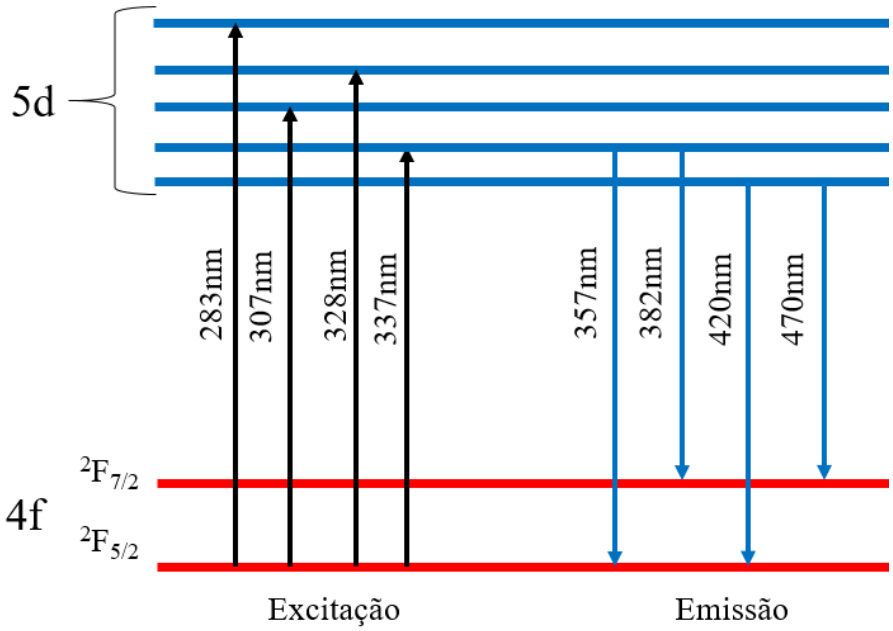


Figura 3 - Diagrama de energia esquemático simplificado representando excitações e emissões para o Ce^{3+} no $Ba_9Sc_2Si_6O_{24}$:Ce^{3+},Na^+ (adaptado de BIAN et. al., 2013).

A incorporação do Ce^{3+} na matriz do SnO_2 aumenta drasticamente sua resistividade quando comparado com filmes sem dopagem. Isto está relacionada com à natureza aceitadora do dopante. (PINHEIRO et. al., 2008). Como o SnO_2 é um semicondutor naturalmente do tipo-n, os átomos de Ce^{3+} que substituem o Sn^{4+}, agem como aceitadores e capturam os elétrons livres presentes no dióxido de estanho, promovendo a compensação de cargas. Outro fenômeno que ocorre devido à incorporação de Ce^{3+} é o aumento da densidade das barreiras de potencial intergranulares (MORAIS et. al., 2005), já que a dopagem diminui o tamanho dos cristalitos, causando a diminuição da mobilidade eletrônica no material (PINHEIRO et. al., 2008) e por consequência o aumento da resistividade.

3.3.Arseneto de Gálio (GaAs)

O Arseneto de Gálio (GaAs) é um semicondutor do tipo III-V, que possui uma estrutura cristalina tetragonal do tipo *zincblend*, que é constituída de quatro átomos de arsênio e quatro átomos de gálio, conforme ilustra a Figura 4. Possui parâmetros de rede com os valores de $a=b=c=$ 5,6538Å conforme a ficha JCPDS-ICDD 2003 nº 32-0389.Está é a estrutura mais estável na forma de bulk, porém, quando reduzido a volumes microscópicos como por exemplo na forma de nanofios, sua estrutura mais estável é a *wurtzita* (SPIRKOSKA et. al., 2009).

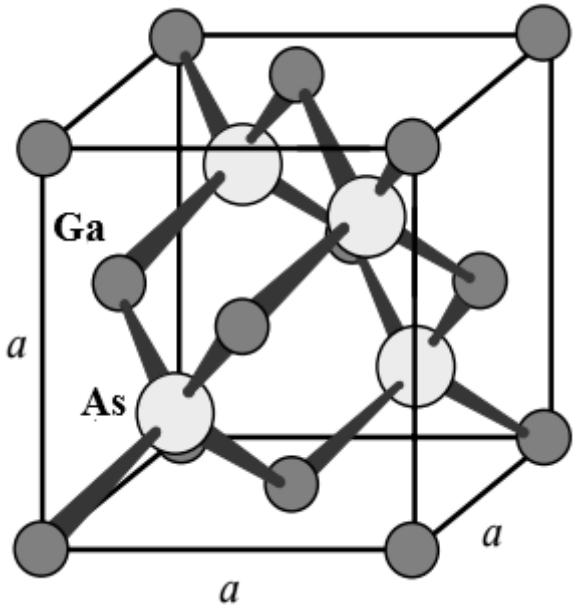


Figura 4 – Representação da estrutura do GaAs (adaptado de YARIV, 1984).

O GaAs é um semicondutor de *gap* direto (YUAN et. al., 2010) que em sua forma monocristalina tem um valor de 1,42eV à temperatura ambiente (SWART, 2004; ASPNES e STUDNA, 1983), pois a transição da banda de valência para a banda de condução não requer uma mudança no momento do cristal (KITTEL, 2006). Esta diferença entre as estruturas de banda direta e indireta é essencialmente importante para lasers semicondutores e diodos emissores de luz (SZE, 1985). Nesses dispositivos, é essencial a utilização de semicondutores de *bandgap* direto para geração eficiente de fótons.

O GaAs apresenta alta mobilidade eletrônica, pois sua transição direta entre bandas faz com que os elétrons de condução ocupem o vale de maior mobilidade (vale Γ) (SWART, 2004). A Figura 5 corresponde as bandas de energia da estrutura genérica do GaAs em função do vetor de onda *k*.

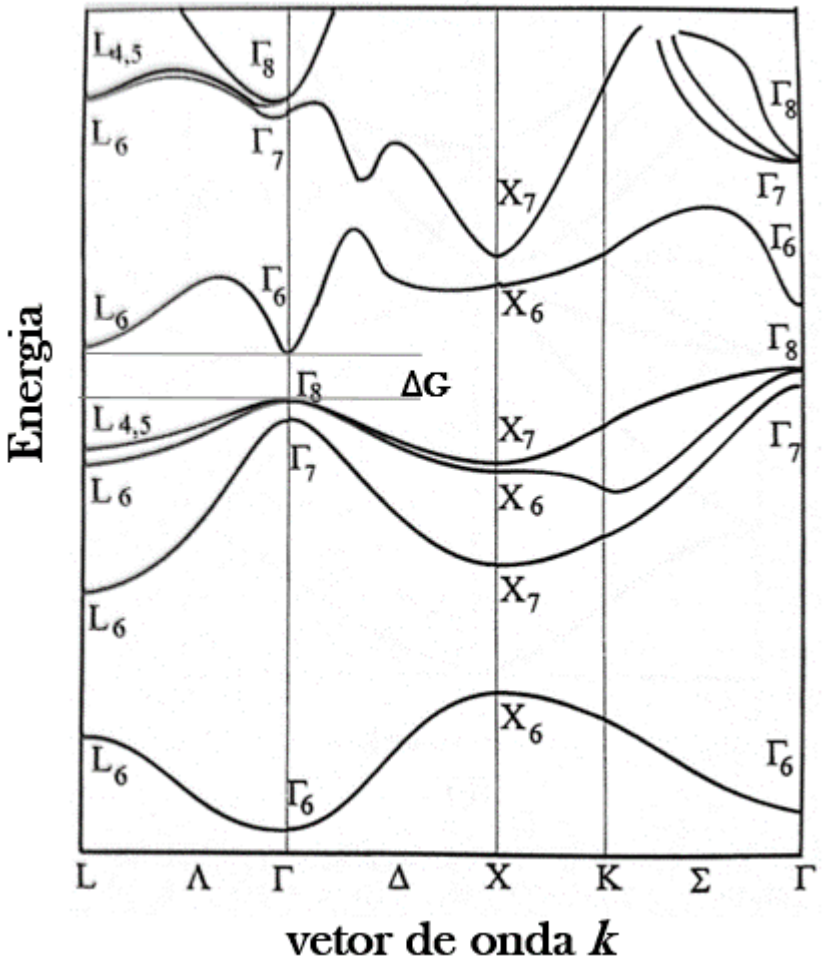


Figura 5 - Bandas de energia da estrutura genérica do GaAs plotada em função do vetor de onda, onde ΔG corresponde a energia de *bandgap* (adaptado de SMITH, 1995)

Nesse material há uma interação entre a luz e a eletricidade, o efeito fotovoltaico, ou seja, há geração de uma tensão elétrica ou uma corrente elétrica correspondente no material após sua exposição à luz. Diferente do efeito fotoelétrico, no efeito fotovoltaico os elétrons gerados são transferidos entre as bandas dentro do próprio material, o que resulta em uma corrente elétrica (HALLIDAY; RESNICK, 1990). Devido a tais propriedades, estes materiais vêm sendo amplamente estudados e aplicados em células solares (KIM et. al., 2015). Filmes de

GaAs podem também ser usados em heteroestruturas multifuncionais de lasers semicondutores (STREIT et. al., 1991), diodos emissores de luz (SZE, 1985; CHANG,1995), em transistor de efeito de campo metal - óxido - semicondutor (MOSFETs) (DALAPATI et. al., 2015).

O GaAs é um material desejável para atual microeletrônica devido às propriedades que incluem um baixo *bandgap*, alta mobilidade, boa estabilidade à excitação radioativa, boa taxa de resposta, e baixas perdas de energia nos dispositivos e circuitos integrados. No entanto, o uso extensivo de substratos de GaAs é muito caro, sendo mais viável e eficaz em termos de custos depositar camadas epitaxiais de GaAs sobre um substrato de menor custo (WONG et. al., 2011).

Filmes de GaAs podem ser depositados através de diversas técnicas, dentre elas: deposição de vapor químico, deposição de vapor químico metal-orgânico, epitaxia por feixe molecular (MBE), remoção por laser, arco vácuo termiônico, *sputtering* (SENAY et. al., 2015) e também por evaporação resistiva. Estas duas últimas foram utilizadas neste trabalho.

3.4.Heterojunção SnO_2/GaAs

A formação de heterojunções usando óxidos transparentes em conjunção com GaAs ou semicondutores semelhantes tem atraído uma grande atenção nos últimos anos, como uma estrutura promissora para a confecção de dispositivos para o desenvolvimento de diodos emissores de luz. Por exemplo, filmes de ZnO de alta qualidade foram obtidos por meio da deposição sobre um substrato de GaAs, formando assim uma heterojunção com retificação característica de um diodo, com a propriedade de emissão de eletroluminescência no infravermelho (à temperatura ambiente) (DU et. al., 2007; SOYLU et. Al., 2014,), no ultravioleta e também como fotodetectores (ZHANG et. al., 2014).

Camadas de ZnO foram depositadas sobre substratos de GaAs do tipo-p e exibiram alta condutividade após tratamento térmico. Esse aumento na condutividade foi atribuído à difusão de átomos de arsênio do substrato para filmes de ZnO. A superfície de filmes de ZnO possui propriedades elétricas e poderia desempenhar um papel crucial nas suas características elétricas em geral. O conhecimento sobre as propriedades elétricas da superfície do filme é, portanto, importante para a interpretação do comportamento elétrico do ZnO (LIU et. al., 2015). As características da região superfície/interface de GaAs desempenham um papel muito importante

na fabricação de dispositivos a base de GaAs, assim como dispositivos do tipo metal-óxido-semicondutor (MOS) (SHUYAN et. al., 2015).

A interface entre as camadas pode dominar as propriedades ópticas e elétricas nestas heterojunções. Em meados da década de 70 o conceito de heteroestrutura, a união de materiais diferentes, deu grande impulso a Física, de um modo geral, influenciando muito além da área de semicondutores, pois estes poderiam ter suas propriedades ópticas e elétricas rearranjadas através da configuração e combinação destes materiais, se diferenciando dos materiais volumétricos (LAURETO et. al., 2005; SZE, 1998).

Visando o aproveitamento de tais combinações e configurações, a incorporação de íons terras-raras Ce^{3+} em um semicondutor óxido transparente, acoplado com um semicondutor de alta mobilidade, a deposição de GaAs no topo de um filme fino de SnO_2 foi realizada neste trabalho, sendo que a camada de SnO_2 é dopada com Ce^{3+}.

Na Figura 6 são apresentados os diagramas das bandas de energia separadamente para os semicondutores utilizados neste trabalho, mostrando o SnO_2 e GaAs com seus respectivos *gaps* de energia e posição do nível de Fermi (deslocado para a metade superior no caso de SnO_2 – tipo n, e o nível intrínseco, no caso do GaAs).

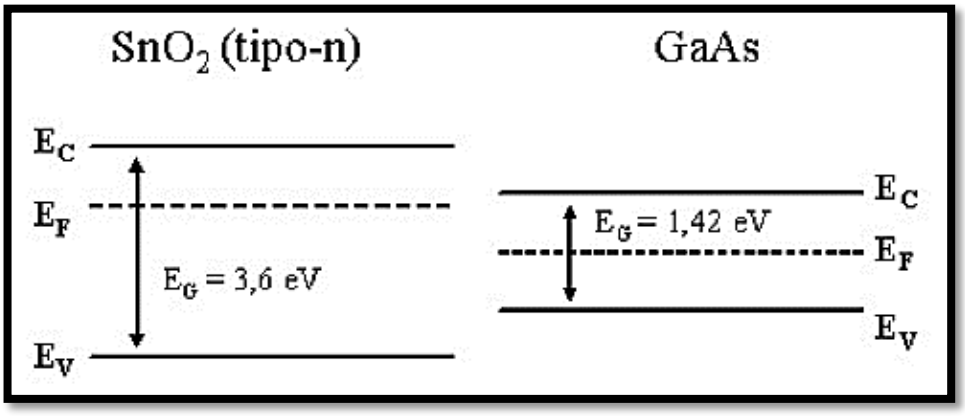


Figura 6 - Diagrama de bandas de energia para os semicondutores SnO_2 e GaAs (ambos separados)

A junção desses materiais leva a uma descontinuidade nos perfis das bandas de condução e valência até que haja igualdade no nível de Fermi em ambos os lados (condição de equilíbrio). Os elétrons fornecidos pela camada de SnO_2, deverão se alojar ao lado do GaAs,

produzindo assim o encurvamento das bandas na região da interface (WANG e LEGGE, 1978; PINEIZ, 2009; PINEIZ et. al., 2010), conforme apresenta a Figura 7.

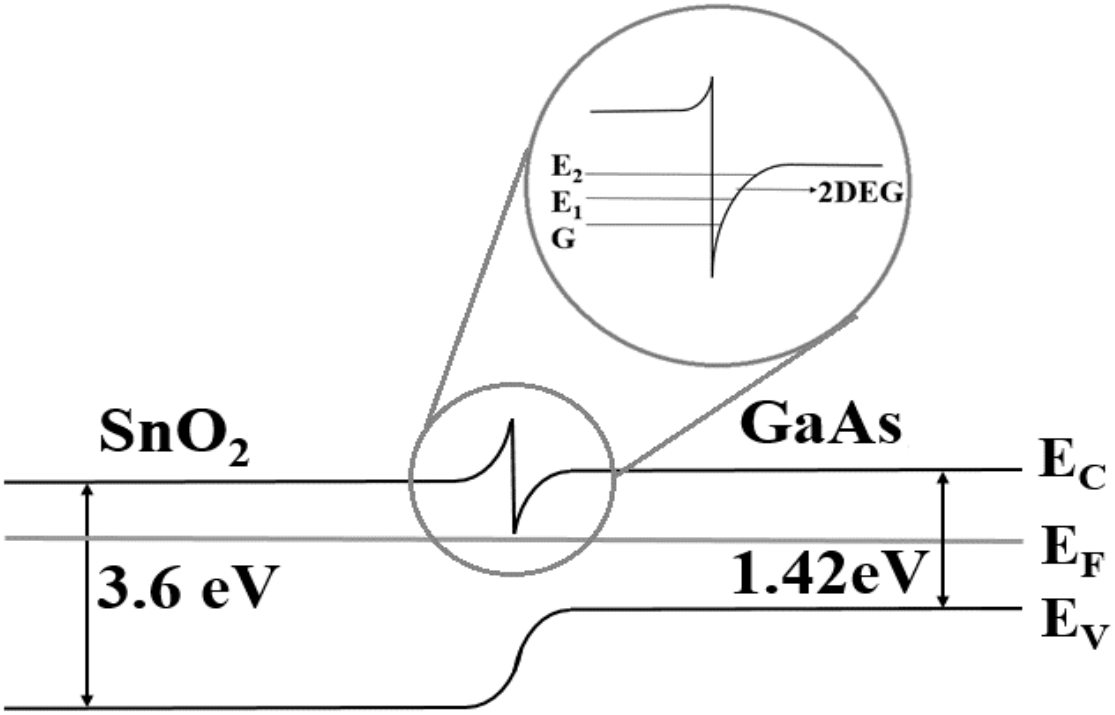


Figura 7 - Diagrama de bandas de energia para os semicondutores SnO_2 e GaAs; quando unidos, ocorre a transferência de cargas até que a condição de equilíbrio seja alcançada. Detalhe: gás bidimensional gerado na região da interface onde os níveis são quantizados, sendo G o estado fundamental, E_1 o primeiro estado excitado e E_2 o segundo estado excitado.

Essa região interfacial contém uma grande concentração de elétrons, onde os mesmos permanecem confinados. Com isso, há a formação de um campo elétrico não uniforme, criando assim um poço quântico com um gás de portadores com alta mobilidade eletrônica (2DEG) (WANG e LEGGE, 1978; PINEIZ, 2009; PINEIZ et. al., 2010). Isso pode ser melhor visualizado na ampliação da Figura 7. Esse confinamento dos portadores de carga em poços quânticos altera a natureza do movimento dos mesmos, modificando assim os mecanismos de espalhamento e afetando as propriedades de transporte (PINEIZ, 2009).

4.TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

4.1. Caracterização Óptica

4.1.1. Absorção óptica e Transmitância

Utilizando absorção da radiação eletromagnética por átomos, moléculas e materiais em geral, é possível caracterizar suas propriedades.

O que se deseja investigar por meio de medidas de absorção óptica e transmitância é a interação da radiação com o meio material onde causa excitação. Se a energia de um fóton incidente corresponde ao valor do *bandgap* do material, quando o elétron ganha energia é elevado da banda de valência para a banda de condução, formando um par elétron-buraco. Colocando uma amostra de um semicondutor na saída de um monocromador, acoplado a um espectrofotômetro, é possível interpretar através de medidas de absorbância as possíveis transições que um elétron pode sofrer, pois durante o processo de absorção, um fóton com determinada energia pode excitar um elétron de um estado de energia mais baixo para um estado mais alto. Além da absorção fundamental (banda de valência - banda de condução), pode-se também obter absorção para outros fenômenos, como as transições de caroço (*core transitions*), como ocorre em íons terras-raras, por exemplo (MULVANEY; GRIESER; MEISEL, 1990).

Quando um feixe de luz é incidido sob um material, muitos fenômenos podem ocorrer como reflexão, refração e absorção. No processo que a luz incide, inicialmente com intensidade I_0, parte da luz é refletida (I_r) e espalhada (I_e), outra parte é absorvida (I_a) e parte dela é transmitida (I_t), conforme pode ser observado no diagrama esquemático da Figura 8 (MULVANEY; GRIESER; MEISEL, 1990).

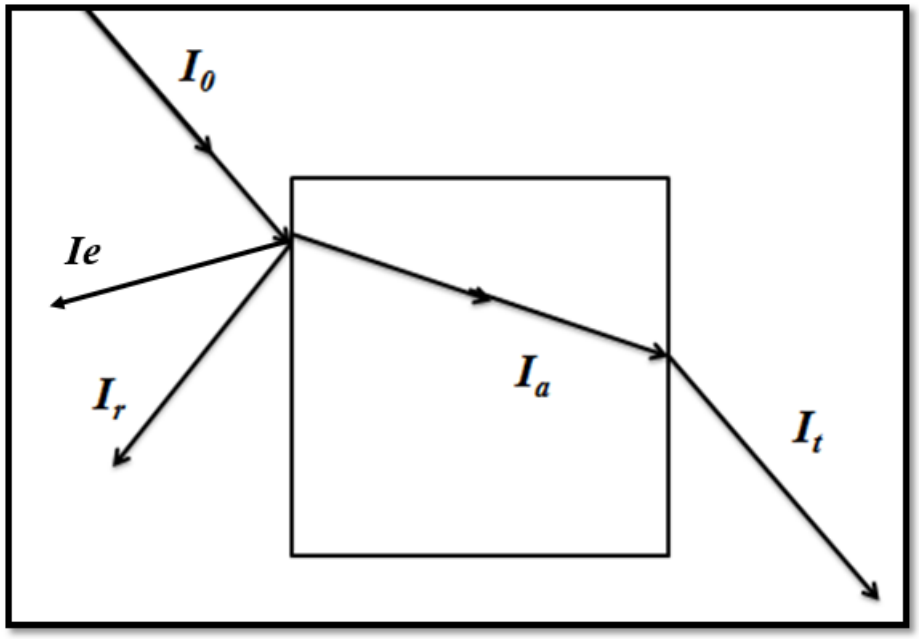


Figura 8 – Representação simplificado dos principais fenômenos que podem ocorrer da interação da intensidade da radiação incidente (I_0) com o meio material, onde parte da radiação é refletida (I_r), parte é espalhada (I_e), parte é absorvida (I_a) e parte é transmitida (I_t).

Neste trabalho foram realizadas medidas de transmitância e absorbância utilizando um espectrofotômetro, sendo que no seu interior o feixe de luz emitido pela lâmpada é guiado para um monocromador, sofrendo difração. No monocromador é selecionado determinado comprimento de onda a ser utilizado, operando nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho.

De posse dos dados de absorbância em função do comprimento de onda da luz incidente, é possível estimar o valor do *bandgap* da amostra, desde que alguns parâmetros tais como coeficiente de absorção e qual o tipo de transição do material, sejam conhecidos.

Para a estimativa do *bandgap*, utilizou-se o seguinte cálculo descrito na Equação 1(MULVANEY; GRIESER; MEISEL, 1990):

$$(\alpha h\nu)^{\frac{2}{\gamma}} = A^*(h\nu - E_g) \qquad \text{(Equação 1)}$$

Onde:

h= constante de Planck (eV.s);

v= frequência da radiação incidente (s^{-1});

y= número inteiro que define a transição do material, sendo que $y=1$ (transição direta) e $y=4$ (transição indireta);

E_g= Energia do *bandgap* (eV)*;*

A^*= é uma constante de proporcionalidade;

O valor de α que é o coeficiente de absorção, pode ser obtido através de dados de Densidade Óptica (D.O.), usando a Equação 2, desde que a espessura do filme (L) seja conhecida (MULVANEY; GRIESER; MEISEL, 1990):

$$\alpha = 2{,}03\left(\frac{D.O.}{L}\right) \qquad \text{(Equação 2)}$$

D.O.= Densidade Óptica (m^{-1});

L= espessura da amostra (m);

Construindo um gráfico de $(\alpha hv)^{2/y}$ em função de *hv*, pode-se obter uma estimativa da energia do *bandgap* (*Eg*) pela extrapolação linear da curva até para o valor da ordenada *hv* igual a zero. O valor do número inteiro que é definido pela transição do material (*y*) pode variar. Usualmente esse valor varia de 1 a 4, sendo 1 para transição do tipo direta e 4 para a indireta. Em outras palavras, o gráfico deve ser $(\alpha hv)^{1/2}$ para *bandgap* do tipo direto e $(\alpha hv)^2$ para *bandgap* do tipo indireto (MULVANEY; GRIESER; MEISEL, 1990).

As medidas de transmitância e absorbância foram realizadas em um espectrofotômetro modelo Lambda 1050 UV/VIS/NIR da Perkin Elmer na região UV-IV (ultravioleta e infravermelho), no intervalo de 200 a 3300nm, sendo realizadas no Laboratório de Filmes Semicondutores sob coordenação do Prof. Adj. José Humberto Dias da Silva. Também foram realizadas em um espectrofotômetro da Shimadzu, modelo UV-Mini-124 no Laboratório de Novos Materiais e Dispositivos sob coordenação do Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff.

4.1.2.Fotoluminescência

A fotoluminescência é a emissão de radiação eletromagnética (fótons) de um material, após este ter sido submetido a uma excitação luminosa. A frequência do fóton emitido pela amostra está diretamente relacionada com o material que a compõe, pois é resultante de uma transição eletrônica. O fenômeno de emissão envolve transições entre estados eletrônicos que são característicos de cada material e é, em primeira aproximação, independente da excitação, desde que a energia da excitação seja suficiente para promover a emissão. Em um sólido semicondutor o processo de fotoluminescência se dá através da absorção de um fóton da luz de excitação. Ocorre então a criação de um par elétron-buraco, que depois se recombina gerando um outro fóton (MANASREH, 2005; SMITH,1995). O fóton absorvido geralmente possui uma energia maior que a energia da banda proibida do semicondutor (*bandgap*), assim, os portadores são excitados a uma energia maior que o *bandgap*, e tendem a entrar em equilíbrio energético com a rede cristalina (termalização) até que os elétrons atinjam a energia mínima da banda de condução, isto é feito por meio da emissão de fônons. Após a termalização, o tempo de vida de um par elétron-buraco fora das condições de equilíbrio é relativamente grande, podendo se recombinar, emitindo, através de radiação eletromagnética, a diferença de energia entre os dois estados ocupados por ele. O elétron e/ou buraco também podem ser capturados por impurezas do cristal que em seguida se recombinam emitindo fótons com menor energia do que o resultante de uma transição direta. Os fótons emitidos têm de escapar de dentro do cristal e normalmente a energia desses fótons se encontra numa faixa em que a absorção do material varia bruscamente. Assim, esses fótons estão sujeitos a serem absorvidos dentro do próprio cristal. Dessa forma, somente a radiação gerada nas proximidades da região iluminada é que consegue escapar (MANASREH, 2005; SMITH,1995). Este fenômeno, a luminescência, não ocorre de maneira isolada dentro do cristal excitado, existindo vários outros processos de decaimento que podem ser radiativos ou não, entre estes pode-se citar a emissão de fônons e a recombinação de superfície. (MANASREH, 2005; SMITH,1995).

Nesta técnica de caracterização, a luz proveniente do laser é focalizada sobre a amostra através de um conjunto de lentes e filtros, e também de um diafragma que tem como função selecionar a parte central do feixe que é espectralmente mais pura. A radiação emitida pela amostra é coletada por um conjunto de lentes que a direciona para um monocromador, que faz

a varredura do espectro ao longo da faixa de comprimento de onda de interesse, sendo captada por um detector.

Para a análise desses espectros alguns fatores são levados especialmente em conta, como a energia do pico, a meia largura da banda de emissão e o comportamento com a dopagem. Cada um dos picos obtidos no espectro indica uma energia bem definida de transição dos excitons. A meia largura de banda (largura do pico a meia altura) tem relação direta com a pureza do cristal e quanto mais estreita for, menos impurezas terá o cristal analisado, permitindo a detecção de impurezas em pontos localizados dentro do material (LAURETO, et. al., 2005).

Devido a sua grande sensibilidade na detecção de impurezas rasas e na detecção de defeitos cristalográficos, a fotoluminescência é um método extremamente útil e largamente empregado na análise e caracterização de materiais semicondutores (SILVA, 2000). Como as medidas são feitas com uma radiação com penetração da ordem de 1μm dentro do material, isto torna o método ideal para o estudo de camadas epitaxiais, sendo insensível a contaminação na superfície do material e não existindo restrição quanto ao tamanho e espessura da amostra. Quando realizadas a baixas temperaturas, permitem que as bandas de emissão sejam mais intensas e melhor definidas.

Para este estudo foram utilizados dois sistemas: (1) um laser de Kr^+ Innova 200 da Coherent na linha de 350,7nm com potência de saída de aproximadamente 500mW, sendo que a potência que atinge a amostra fica em torno de 14mW após passagem do feixe por diversos componentes ópticos (um prisma, quatro espelhos, duas lentes, chopper de 138Hz e uma íris). A aquisição de dados é feita utilizando um PC com interface para comandar o motor de passo do monocromador e recebe sinal do Lock-in SR530 da Stanford Research Systems. O monocromador é da Thermo Jarrell Ash de 27cm com torre de três grades de difração e o detector para a região visível é uma fotomultiplicadora (PMT) modelo R955 da Hamamatsu operando a 500V, com filtro passa alta L37. Uma melhor visualização da montagem do sistema de fotoluminescência encontra-se na Figura 9. (2) um laser de He-Cd IK3202R-D na linha de 325,0nm da Kimmon Koha Co. Ltd. Um tubo fotomultiplicador R446 da Hamamatsu foi usado para a obtenção do sinal. Foi utilizado um criostato Janis ccs-150 de circuito fechado de He, utilizando um compressor 8200 da Cryogenics e controlador de temperatura da Lake Shore, um monocromador T-64000 da Jobin Yvon para recepção do sinal emitido e um detector de Ge.

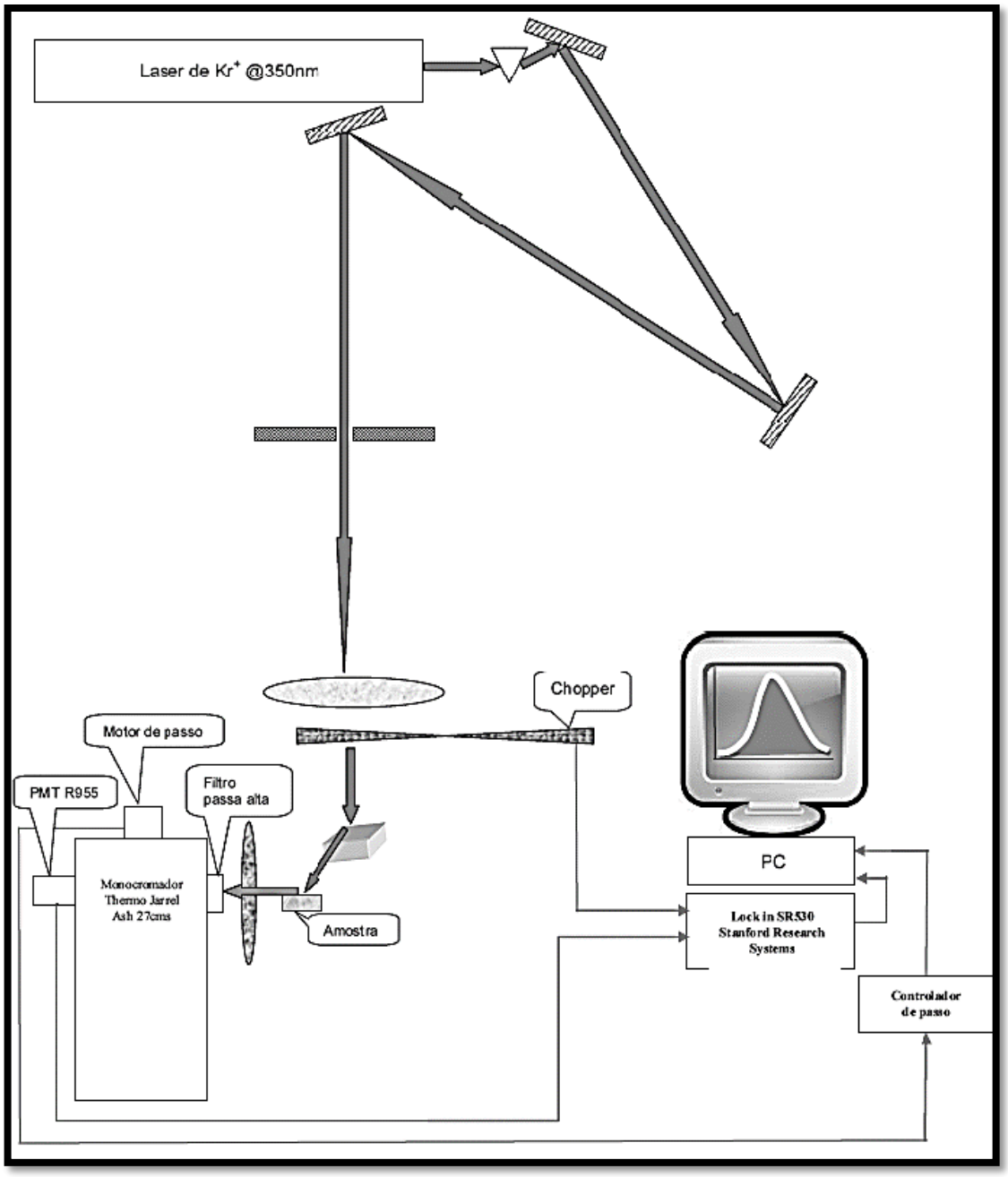


Figura 9 - Montagem utilizada para medidas de fotoluminescência com laser de Kr^+ (figura cedida pelo Prof. Dr. Maximo Siu Li).

Medidas de fotoluminescência (usando laser de Kr+) foram realizadas em colaboração com o Instituto de Física de São Carlos, no laboratório sob a coordenação e orientação do Prof. Dr. Maximo Siu Li. Também foi realizada fotoluminescência (usando laser de He-Cd) em colaboração do Laboratório de Caracterização Óptica da Faculdade de Ciências, sob a coordenação do Prof. Dr. Américo Sheitiro Tabata.

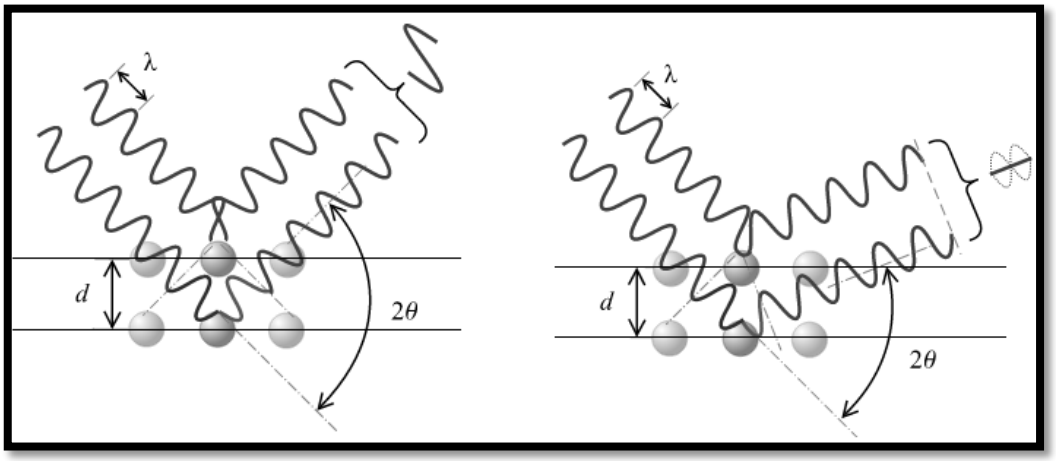
4.2.Caracterização estrutural e morfológica

4.2.1 Difração de raios X

Raios X são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem de 1,0Å. São produzidos no alvo de um tubo de raios X, quando um feixe de elétrons de alta energia, acelerado por uma grande diferença de potencial, é freado ao atingir um alvo metálico. Essa desaceleração dos elétrons no alvo causa a emissão de um espectro contínuo de radiação eletromagnética (BELTRÁN et. al., 2008), porém com alguns comprimentos de onda específicos de acordo com o material do alvo.

Um comprimento de onda selecionado pode ser usado para incidir num material que se está investigando. Bragg (MAGALHAES; PEREIRA; XIMENES, 2007) supôs que as ondas eletromagnéticas incidentes em um sólido cristalino são refletidas especularmente, ou seja, o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão, por planos paralelos de átomos no interior do cristal, onde cada plano reflete uma pequena parte da radiação.

Os feixes difratados são formados quando as reflexões provenientes dos planos paralelos de átomos produzem interferência construtiva e/ou destrutiva. Isso é mostrado esquematicamente na Figura 10 (EMORI et. al., 20012).



(A) (B)

Figura 10 - Feixes difratados em planos de um cristal causando uma interferência: A) construtiva; B) destrutiva (adaptada de EMORI et. al., 20012).

Então, pela lei de Bragg (Equação 3), se o comprimento de onda é conhecido (λ), já que foi selecionado a partir do material do alvo, o espaçamento entre os planos (*d*) pode ser determinado e assim sendo, os planos que causam a difração podem ser identificados. Com isso, a técnica de difração de raios X permite obter informações sobre a estrutura cristalina do material (CULLITY; STOCK, 2001).

$$n\lambda = 2d\ sen\theta \qquad \text{(Equação 3)}$$

Outro resultado importante que pode ser obtido através da difração de raios X é o tamanho médio dos cristalitos. Este pode ser estimado utilizando a equação de Scherrer (CULLITY, 2001), desde que os cristais tenham dimensões de até aproximadamente 0,1μm, usando a Equação 4 (CULLITY; STOCK, 2001).

$$t = \frac{K\lambda}{B cos\theta} \qquad \text{(Equação 4)}$$

Onde:

t= tamanho do cristalito (Å);

θ= ângulo de Bragg (graus);

B= largura do pico de difração medida à meia altura de sua intensidade máxima (em radianos);

K= constante de proporcionalidade que depende da forma do cristalito (foi utilizado 0,9 pois considerou-se que o cristalito possui um formato esférico);

λ= comprimento de onda dos raios X (1,5405 Å – radiação K_α do Cu);

Neste trabalho as medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro Rigaku modelo D/MAX – 2100/PC equipado com uma fonte de radiação de Cu (K_α = 1,5405 Å) e um filtro de Ni, usado para remover a radiação referente à linha K_β, estando sob coordenação da Profª. Adj. Dayse Iara dos Santos na Faculdade de Ciências, Unesp de Bauru. Foram utilizadas amostras em forma de pó e de filme fino (neste último caso utilizando o método do ângulo rasante), onde o próprio substrato contendo o filme foi colocado no suporte do equipamento. Os intervalos das medidas para filmes foram de 20º a 80º com uma velocidade de varredura de 1º/min e um passo de 0,02º. Após a realização das medidas, foi feito o tratamento dos dados utilizando os itens suavização (*smoothing*), usado para atenuação dos ruídos de fundo (*background*). Foi realizada uma medida de difração para uma amostra de pó de SnO_2 com intervalo da medida de 10° a 100° (geometria dois Theta-Theta) com uma velocidade de varredura de 1°/min e um passo de 0,02°.

4.2.2 Caracterização microestrutural

Ferramentas muito úteis em análises microestruturais são as microscopias, sejam elas ópticas ou eletrônicas.

Na microscopia óptica, a luz é proveniente de uma fonte de excitação que ilumina a amostra e com uma série de lentes é possível analisar grandes e pequenas estruturas quando comparado com a visualização a olho nu. De maneira similar funciona o microscópio confocal, que nada mais é que um microscópio capaz de fazer o seccionamento óptico, o que permite um mapeamento e reconstrução em 3D da superfície da amostra. Medidas de microscopia óptica e confocal foram realizadas respectivamente em um microscópio óptico da Olympus, modelo Bx51m no Laboratório de Relaxações Anelásticas sob coordenação do Prof. Tit. Dr. Carlos Roberto Grandini e em um Confocal da Leica modelo DCM 3D no Laboratório de Materiais Avançados sob coordenação do Prof. Adj. Paulo Noronha Lisboa Filho.

Por outro lado, em um MEV (microscópio eletrônico de varredura), tem-se um canhão (fonte) com um filamento que emite um feixe de elétrons com pequeno diâmetro. O feixe eletrônico passa através de um ânodo e de lentes condensadoras, bobinas de varredura e lente objetiva afim de “afinar” o feixe que em seguida é incidido na amostra. Após a incidência na superfície da amostra, é coletado um sinal de retorno no detector que é convertida em uma

imagem da superfície da amostra bem como suas características (WILLIAMS; CARTER, 2009). No caso de MEV, as amostras foram fixadas em um *stub* (porta-amostra) com tinta de prata condutora. Após a secagem da tinta, foi realizada a metalização através de evaporação de uma fina camada de ouro. As medidas de MEV foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura da Carl Zeeiss, modelo LS15 no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura sob coordenação do Prof. Tit. Dr. Carlos Roberto Grandini na Unesp de Bauru.

No caso de um AFM (Atomic Force Microscopy), este consiste em medir forças ou interações entre uma ponta (isolante ou não) criada em uma varredura pela proximidade da superfície da amostra a ser analisada ((FERREIRA; YAMANAKA, 2006; MEYER, 1992; BINNIG; QUATE; GERBER, 1986). Uma das maiores vantagens em se realizar medidas de AFM, é que as amostras não necessitam de preparação especial. O equipamento caracteriza a morfologia das amostras com informações quantitativas sobre as propriedades, tais como as distribuições de rugosidade ou altura. Amostras de diversos tipos podem ser caracterizadas, como materiais orgânicos, macromoléculas biológicas, polímeros, cerâmicas, vidros, entre outros (MEYER, 1992).

Na obtenção de imagens topográficas, é empregada uma sonda constituída de uma ponteira acoplada em um *cantilever*. A deflexão do *cantilever* é devido à resposta das forças de interações atômicas entre a ponteira e a amostra. As forças de interações entre as moléculas da superfície da amostra com as moléculas imobilizadas na ponteira faz com que o *cantilever* se aproxime ou se afaste e essa deflexão é proporcional à força de interação (FERREIRA; YAMANAKA, 2006).

Basicamente, dois principais regimes de força podem ser operados: modo contato e modo não-contato (FERREIRA; YAMANAKA, 2006), ambos foram utilizados neste trabalho. Na Figura 11, temos que: (a) No modo contato, o *cantilever* é mantido a poucos ângstrons da superfície da amostra e a força interatômica entre a ponta e a amostra é repulsiva. Neste modo a ponteira faz um pequeno “contato físico” com a superfície da amostra produzindo imagens com alta resolução, todavia, forças geradas entre a ponteira e a superfície podem causar danos na amostra, sendo prejudiciais às amostras biológicas que são sensíveis e nem sempre são bem aderidas ao substrato. (b) Já no modo de não-contato, o *cantilever* é mantido a algumas dezenas ou centenas de ângstrons da superfície da amostra e a força interatômica entre a ponta e a amostra é atrativa. Tal modo não causa os efeitos do atrito sobre a amostra gerada pela ponta, conforme ocorre no modo contato, logo, não há chances danificar a amostra (FERREIRA; YAMANAKA, 2006).

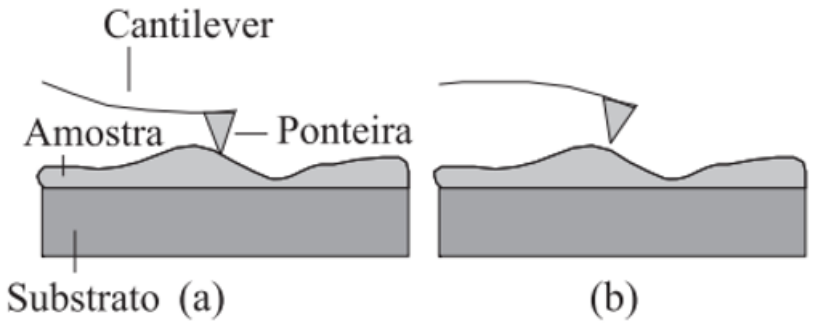


Figura 11 - Representação esquemática dos modos de operação em AFM: (a) modo contato, (b) modo não-contato (FERREIRA; YAMANAKA, 2006)

Medidas de AFM foram realizadas em um microscópio de força atômica da Park Systems, modelo XE7 nas amostras de GaAs. No caso da amostra depositada por evaporação resistiva, o sistema foi operado no modo não-contato, e na amostra depositada por *sputtering* foi operado no modo contato.

4.3.Caracterização elétrica

Para as medidas de corrente em função da tensão em temperaturas diferentes, as amostras foram colocadas em um criostato com um circuito fechado de He da APD, modelo HC-2 e um controlador de temperatura da LakeShore, modelo 330. Também foi utilizado outro criostato de circuito fechado de He da CTI – Cryogenics e um controlador de temperatura da LakeShore, modelo 331.

A montagem do criostato está na Figura 12. Nele, são apresentados os seguintes componentes: Compressor de He da CTI – Cryogenics, controlador de temperatura modelo 331 da LakeShore, eletrômetro modelo 6517A da KEITHLEY, bomba de vácuo da EDWARDS.

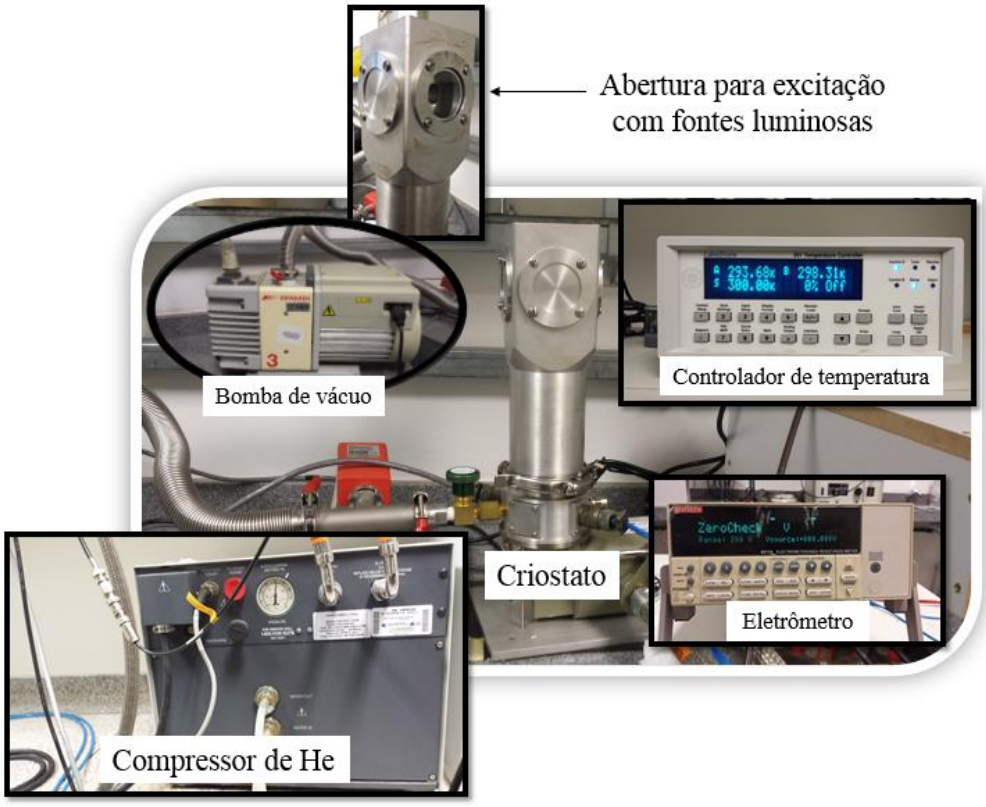


Figura 12 – Fotografia do aparato experimental utilizado para a caracterização elétrica a baixas temperaturas contendo um criostato, uma bomba de vácuo, um controlador de temperatura, um eletrômetro e um compressor de hélio.

As análises foram realizadas tanto no escuro como sob incidência de luz monocromática, de corrente em função da tensão aplicada, em temperaturas diferentes. Também foram realizadas medidas de resistência em função da temperatura. Em ambos os casos, a excitação foi feita com diferentes fontes de luz: 1) quarto harmônico de um laser de Nd:YAG (de 266nm), 2) laser He-Ne (de 628nm) e 3) LED InGaN (440-460 nm). Para essas medidas, incidiu-se a fonte de luz na amostra durante seis minutos antes de iniciar as medidas.

Como alternativa, também foi utilizada uma lâmpada de W-halogênio (Oriel) com potência máxima de 250W acoplada a um filtro passa-alto (Oriel) que impede a transmissão de comprimentos de onda menores que 900nm. Em outras palavras, só são transmitidas energia inferiores a aproximadamente 1,38eV (comprimentos de onda maior que 900nm), que é justamente uma energia pouco maior que o *bandgap* do GaAs e menor que a energia do *bandgap* do SnO_2. Naturalmente, pela natureza do filtro, essa excitação também abrange energias menores que essa. O espectro de transmitância do filtro utilizado se encontra na Figura

13. O tempo de excitação foi o mesmo para as outras fontes de luz excitadas anteriormente, ou seja, seis minutos, tempo para o qual a corrente se encontrava praticamente saturada.

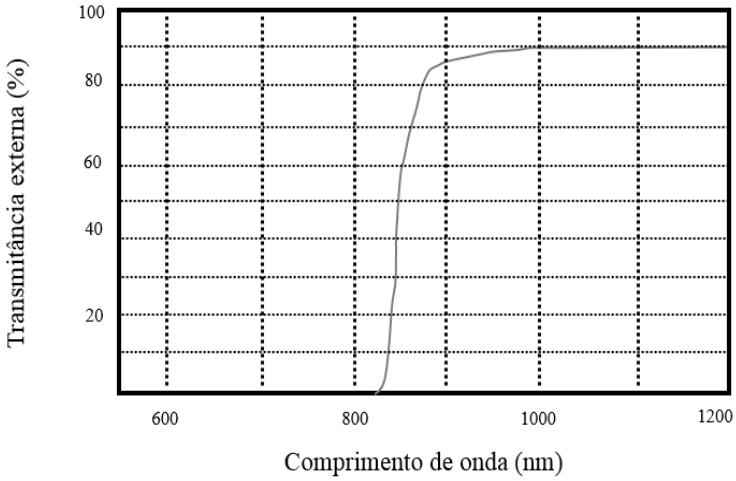


Figura 13–Curva do filtro passa-alto 51360 da Oriel Corporation.

4.3.1.Avaliação da resistividade

Foram caracterizados eletricamente filmes finos de GaAs e da heterojunção SnO_2/GaAs. Não foram caracterizados filmes de SnO_2, considerando que isso já vem sendo estudado e caracterizado pelo grupo ao decorrer dos últimos anos. Com isso, o estudo foi focado na análise de filmes finos de GaAs e amostras da heterojunção.

Inicialmente, foram realizadas medidas de resistência em função da temperatura. Com isso foi possível construir um gráfico da resistividade em função da temperatura, usando os valores de resistência medidos e as dimensões das amostras, que eram conhecidas. Neste caso assume-se que toda a largura da amostra faz parte do canal de condução.

A energia de ativação pode ser obtida através do gráfico de Arrhenius dos dados de resistência em função da temperatura, ou seja, representando graficamente $ln(1/qR)$ em função de $(1000/T)$ para um pequeno intervalo de temperatura, pode-se obter uma reta cujo coeficiente angular é $(-E_a/k)$.

Ou seja:

$$E = -tg\alpha . 10^3 . k \qquad \text{(Equação 5)}$$

Onde:

E_a= valor da energia de ativação (eV)

k= constante de Boltzmann (eV/K)

q= carga do elétron (C).

Para as medidas de resistência em função da temperatura, foram usados os mesmos equipamentos utilizados para medidas de corrente em função da tensão, ou seja, as amostras foram colocadas em um criostato com um circuito fechado de He da APD, modelo HC-2 e um controlador de temperatura da Lake Shore, modelo 330.

Medidas de resistência em função da temperatura foram feitas com o decréscimo da temperatura em vácuo nos criostatos, até que a temperatura atingisse 30 K nas amostras de GaAs e aproximadamente 18K na amostra da heterojunção SnO_2:1%Ce^{3+}/GaAs. Feito isso, a temperatura foi elevada até 300K com uma taxa de 5 K/min, usando um eletrômetro Keithley, modelo 617 para a leitura da corrente para as temperaturas correspondentes. Através dos valores de correntes, medidas em função da tensão aplicada, é possível encontrar o valor da resistência para cada temperatura.

4.3.2.Emissão Schottky

Emissão termoiônica Schottky é caracterizada por uma diminuição da barreira de potencial na junção entre o metal e um semicondutor. Os elétrons na superfície do metal ou do semicondutor transitam sobre essa barreira atenuada. A origem dessa diminuição na barreira ou efeito Schottky acontece quando um campo elétrico suficiente é aplicado, o que permite que os elétrons se movimentem através da barreira, levando a um aumento do transporte elétrico (SCALVI et. al., 2011; CHANG apud PINHEIRO, 2008). No caso de materiais semicondutores nanocristalinos essa barreira de potencial pode ser vista como aquela localizada no contorno entre grãos (SCALVI; MORAES; SCALVI, 2012, p.155). Neste caso, o efeito Schottky pode

ser considerado como responsável por uma diminuição da barreira de potencial formada entre grãos adjacentes, e há condução dos elétrons com energia superior à barreira de potencial. Segundo essa análise, a densidade de corrente (*J*) é expressa de acordo com a Equação 6, conhecida como equação de Richardson-Schottky (SIMMONS apud PINHEIRO, 2008).

$$J = A_R T^2 exp \frac{-(\emptyset - \beta_S E^{1/2})}{kT} \qquad \text{(Equação 6)}$$

J= densidade de corrente (A/m^2) = I/S, onde I é a corrente medida e S é a área do contato

A_R= Constante de Richardson

T=Temperatura (K)

ϕ= altura da barreira de potencial (eV)

β_S= coeficiente de emissão Schottky ($eV.m^{1/2}.V^{-1/2}$)

E= campo elétrico aplicado (N/C)

k= constante de Boltzmann (eV/K)

A constante de Richardson (A_R) é dada por:

$$A_R = \frac{4\pi m^* q k^2}{h^3} \qquad \text{(Equação 7)}$$

Onde:

$m^*=0,3m_0$= massa efetiva do elétron na banda de condução do SnO_2 (BATZILL et al., 2005)

q= carga do elétron (C)

h= constante de Planck (eV.s)

Portanto A_R=360520,922433 A.m^{-2}.K^{-2}

Da Equação 6, considerando que o mecanismo dominante de condução é a emissão Schottky, pode-se construir um gráfico de ln(J) x E$^{1/2}$, o qual apresentará um comportamento linear. Ao estimar a tangente da região linear, é possível calcular a altura da barreira de potencial (ϕ) e o coeficiente de emissão Schottky (β_S) pelas equações 9 e 10 respectivamente. Neste trabalho foi feita uma avaliação da heterojunção GaAs/SnO_2:1%Ce^{3+}, usando este formalismo:

$$lnJ = ln(A_R T^2) - \frac{\emptyset}{kT} - \frac{\beta_S}{kT} E^{1/2} \qquad \text{(Equação 8)}$$

Onde:

$$coef.linear = ln(A_R T^2) - \frac{\emptyset}{kT} \qquad \text{(Equação 9)}$$

$$coef.angular = \frac{\beta_S}{kT} \qquad \text{(Equação 10)}$$

5. PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS

5.1. Limpeza dos substratos

Antes do preparo de qualquer filme, foi feita a limpeza dos substratos, tanto de vidro soda-lime como de quartzo, utilizando detergente Extran neutro. Os substratos foram colocados em molho em uma solução constituída de 90% de água deionizada e 10% de detergente, por 24 horas. Em seguida, limpou-se em água corrente e consecutivamente em água ionizada, secando-os com o soprador serigráfico, com o intuito de não deixar nenhuma marca d'água.

Outra alternativa empregada foi a utilização de solução piranha. Esta mostrou-se mais eficiente em retirar sujeiras e manchas da superfície do substrato, além de proporcionar melhor aderência dos materiais a serem depositados. A solução é feita da seguinte maneira: mistura-se 70% de ácido sulfúrico em 30% de água oxigenada em um becker parcialmente submerso em água gelada, pois a mistura é exotérmica. Após a solução esfriar, o substrato é imerso dentro da mesma e posto de molho por duas horas, entretanto este tempo pode mudar dependendo da viscosidade da solução, pois esta solução melhora a aderência ao substrato tornando a deposição mais simples. Em seguida, o substrato foi limpo três vezes com água deionizada e lavado com acetona. Em seguida, foram secos utilizando um soprador serigráfico. Este método de limpeza foi utilizado em uma situação específica, para averiguar melhor aderência do filme de SnO_2 sobre o filme de GaAs.

5.2. Deposição de filmes de SnO_2 dopados com Ce^{3+}

O *sol-gel* é um processo de grande importância, sendo utilizado em uma grande variedade de aplicações em diferentes áreas do conhecimento, atuando como precursores em uma série de materiais, como fibras, filmes finos e vidros que podem ser preparados utilizando-se esta técnica. Filmes finos de SnO_2 têm atraído muita a atenção devido à formação de poros em sua estrutura, podendo originar membranas seletivas e sensores químicos, como é o caso do SnO_2. Ao se trabalhar com o método *sol-gel*, é possível obter filmes ou fibras, utilizando-se das

técnicas como *dip-coating*, *spin-coating* ou *spray-drying*. O processo *sol*-gel permite a síntese de materiais com alta pureza em temperaturas próximas do ambiente e com diferentes composições e microestruturas. Materiais com aplicações ópticas podem ser produzidos com uma alta qualidade óptica e índice de refração adequado por um baixo custo quando comparado a outras técnicas de deposição (NASSAR et. al., 2003).

A síntese da solução de SnO_2 dopada com Ce^{3+} foi realizada partindo-se dos precursores: tetracloreto de estanho penta-hidratado ($SnCl_4.5H_2O$) e nitrato de cério hexa-hidratado [$Ce(NO_3)_3.6H_2O$]. Preparou-se uma solução aquosa com 0,5 de $SnCl_4.5H_2O$ e adicionou-se a esta solução uma quantidade suficiente de $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ sendo possível obter uma concentração final de 1% em mol do dopante em relação ao dióxido de estanho.

A esta solução, foi adicionado NH_4OH concentrado até que o pH fosse elevado para 11, sob a ação de um agitador magnético. Em seguida, colocou-se a suspensão em membranas permeáveis (“saquinhos” de diálise). Esta suspensão foi submetida à diálise contra água destilada por aproximadamente dez dias, com a finalidade de eliminar íons de Cl^- e NH_4^+.

Para finalizar, concentrou-se a solução em 70% em relação ao seu volume inicial. A solução foi colocada em um béquer e foi submetida à agitação magnética e aquecida a 100ºC, permanecendo nesta temperatura durante o processo. Após a concentração, o precursor estava pronto para ser utilizado na deposição.

Uma das técnicas utilizadas para a deposição de SnO_2 foi a de *dip-coating*, que consiste na imersão do substrato em um meio com consistência de gel, seguida da emersão do substrato, e ao final é feita a drenagem gravitacional e evaporação do solvente acompanhada da reação de condensação, resultando na formação de um filme, como ilustrado na Figura 14. Os substratos foram submetidos à técnica de molhamento com velocidade de imersão/emersão de 10cm/min.

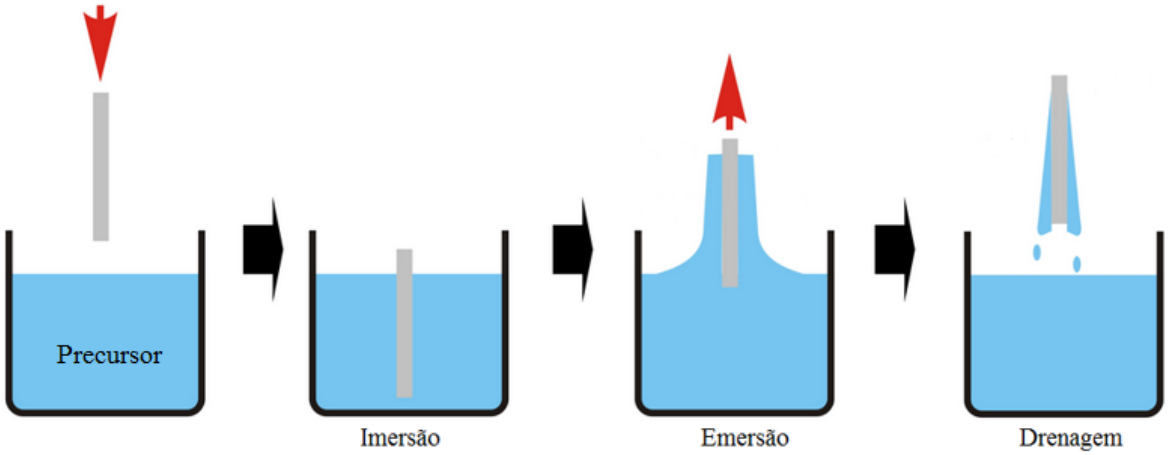


Figura 14 - Alguns estágios que compõe a formação dos filmes finos por *dip-coating* (adaptado de WIKI)

Em seguida, as camadas depositadas sobre o substrato foram gelificadas em ar por 20 min e calcinados em ar à 400ºC por 10min. Esse procedimento foi repetido até que se formassem o número de camadas desejadas. Em seguida cada amostra foi submetida a um tratamento térmico final. No fluxograma da Figura 15 o processo de deposição é melhor descrito.

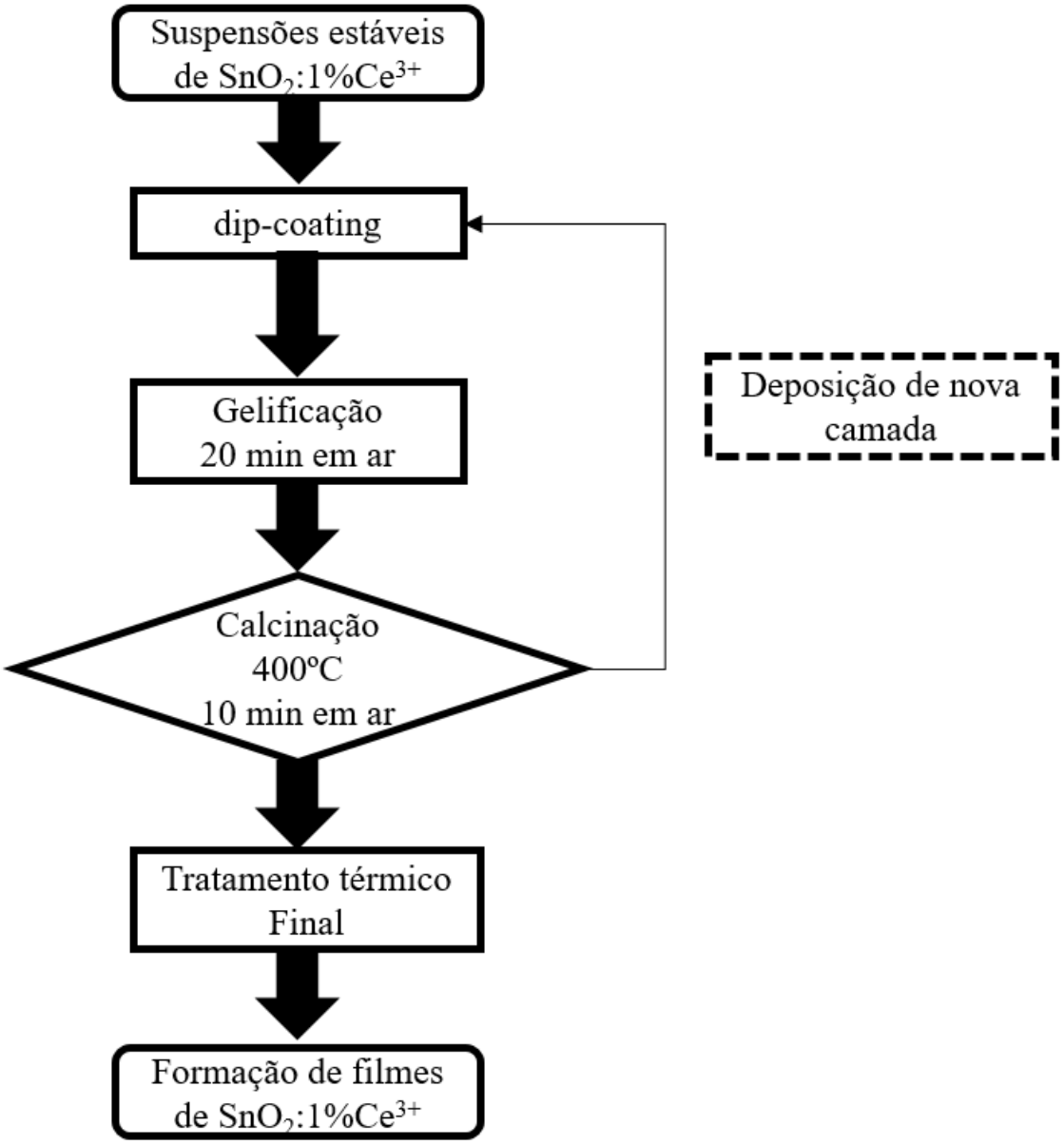


Figura 15 - Fluxograma explicando a técnica de molhamento para a produção de filmes de SnO_2.

Esta técnica para produção de filmes finos apresenta algumas vantagens, como uma excelente homogeneidade, bom controle da espessura do filme, habilidade para revestir formas grandes e complexas, requer menos equipamentos e é potencialmente mais barato quando comparado a outras técnicas de deposição. A maior vantagem em utilizar o método de deposição *sol-gel* em relação a outros métodos de deposição é sua capacidade de adaptar a microestrutura do filme depositado (BRINKER et. al., 1991).

Alguns fatores influenciam a espessura do filme, tais como viscosidade, tamanho da partícula, estrutura, taxas relativas de condensação e de evaporação, relação da tensão superficial entre o líquido e a superfície do substrato, velocidade de imersão e emersão. Através destes controles, é possível adaptar o diâmetro dos poros, a área superficial e consequentemente o índice de refração do filme depositado. (NASSAR et. al., 2003; BRINKER et. al., 1991).

Outra técnica utilizada foi a de *spin-coating*. Esta técnica consiste em depositar gotas da solução inicial sobre um substrato. Este substrato é submetido a um movimento de rotação, conforme a Figura 16. A evaporação dos solventes mais voláteis no momento da deposição permite acelerar os processos de hidrólise e condensação iniciados com o contato da umidade presente no ar (NASSAR et. al., 2003).

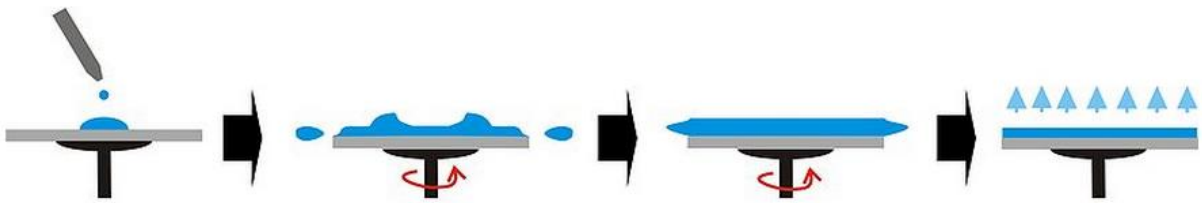


Figura 16 - Alguns estágios que compõe a formação dos filmes finos por *spin-coating* (adaptado de WIKI)

O procedimento de deposição foi muito semelhante ao do *dip-coating* (conforme a Figura 14), diferindo somente na calcinação, onde nesse caso, não fora utilizada. Sendo assim, após a gelificação em ar por 20 minutos, foi depositada outra camada, até obter o número de camadas desejadas para em seguida ser feito o tratamento térmico final, na temperatura de 150ºC.

A deposição de filmes finos de SnO_2 sobre filmes de GaAs foi realizada por um spin coater modelo PWM32-PS-R790, fabricado pela Headway Research INC., disponível no Laboratório de Materiais Eletrônicos sob a coordenação do Prof. Dr. Adj. Paulo Noronha de Lisboa Filho.

5.3. Produção do pó de SnO_2 dopado com Ce^{3+}

O material na forma de pó de SnO_2 dopado com 1% de cério também foi produzido, visando a realização de medidas complementares. Para a produção do pó, foi utilizada a mesma solução usada anteriormente para produzir filmes finos via *dip-coating*. Para isso, 100ml da solução de SnO_2 com 1%Ce^{3+} foi aquecido em uma temperatura de aproximadamente 90°C até que toda água fosse evaporada e restassem somente partículas do material. Em seguida, usando um almofariz com pisto, os grãos foram triturados para diminuição da granulação do pó. Feito isso, procedeu-se a um tratamento térmico a 1000°C por cinco horas para que o material tivesse uma melhor cristalização.

O material em forma de pó foi também utilizado para confecção de uma pastilha quando se aplicou uma carga de 10 ton/cm^2 por três minutos. Vale deixar claro que para que o pastilhador não enferruje, este é lubrificado com óleo mineral e durante o pastilhamento, parte deste óleo acaba sendo inserido na amostra. Devido a isso, foi feito outro tratamento térmico de 1000°C por 30 minutos com a finalidade de eliminar o óleo que escorreu do pastilhador. As pastilhas foram feitas no Laboratório de Materiais Supercondutores e Nanoestruturados (LMSCN) sob coordenação da Profª. Adj. Dayse Iara dos Santos na Unesp de Bauru.

A identificação da nomenclatura dada a cada amostra de SnO_2, bem como sua composição e suas respectivas características, estão na Tabela 1.

Tabela 1 - Identificação das amostras de SnO_2 produzidas.

Amostra	**Composição***	**Características**
S500	SnO_2:1%Ce^{3+}	SnO_2 dopado com 1%Ce^{3+} Tratado a 500ºC/1h Com 15 camadas por *dip-coating* sobre substrato de vidro soda-lime
S1000	SnO_2:1%Ce^{3+}	SnO_2 dopado com 1%Ce^{3+} Tratado a 1000ºC/1h Com 15 camadas por *dip-coating* sobre substrato de vidro soda-lime
SnO_2 pó	SnO_2:1%Ce^{3+}	SnO_2 dopado com 1%Ce^{3+} Tratado a 1000ºC/5h Pastilhado a uma carga de dez toneladas/cm^2 por três minutos Tratado termicamente a 1000ºC por 30 minutos

5.4. Produção de filmes de GaAs

Um dos tipos de deposição de filmes finos de GaAs foi a técnica de evaporação resistiva, onde o GaAs na forma de pó foi colocado em cadinho de Tungstênio, em uma evaporadora EDWARDS Auto 500, a qual é mostrada Figura 17.



Figura 17 - Evaporadora utilizada para evaporação de GaAs.

A pressão interna na câmara durante o procedimento de evaporação de GaAs foi da ordem de 10^{-6}mbar. A corrente elétrica aplicada ao cadinho foi aumentada gradativamente, até que o cadinho ficasse totalmente incandescente e o GaAs em pó fundisse e em seguida fosse completamente evaporado. Para que as amostras tivessem a mesma espessura e uma melhor homogeneidade, a evaporadora possui um sistema de rotação, girando o suporte em que os substratos ficam fixos. Uma representação da técnica de evaporação resistiva utilizada encontra-se na Figura 18. A espessura do filme pôde ser avaliada devido a um sensor de quartzo que mede a taxa de evaporação do material, sendo calibrado com as propriedades físicas do material que se deseja evaporar. O sensor mede a taxa de deposição através de um oscilador de quartzo cristalino. Este possui a frequência de oscilação pré-determinada pela massa do material que será depositada em sua superfície. Com isso é possível avaliar a espessura do filme depositado.

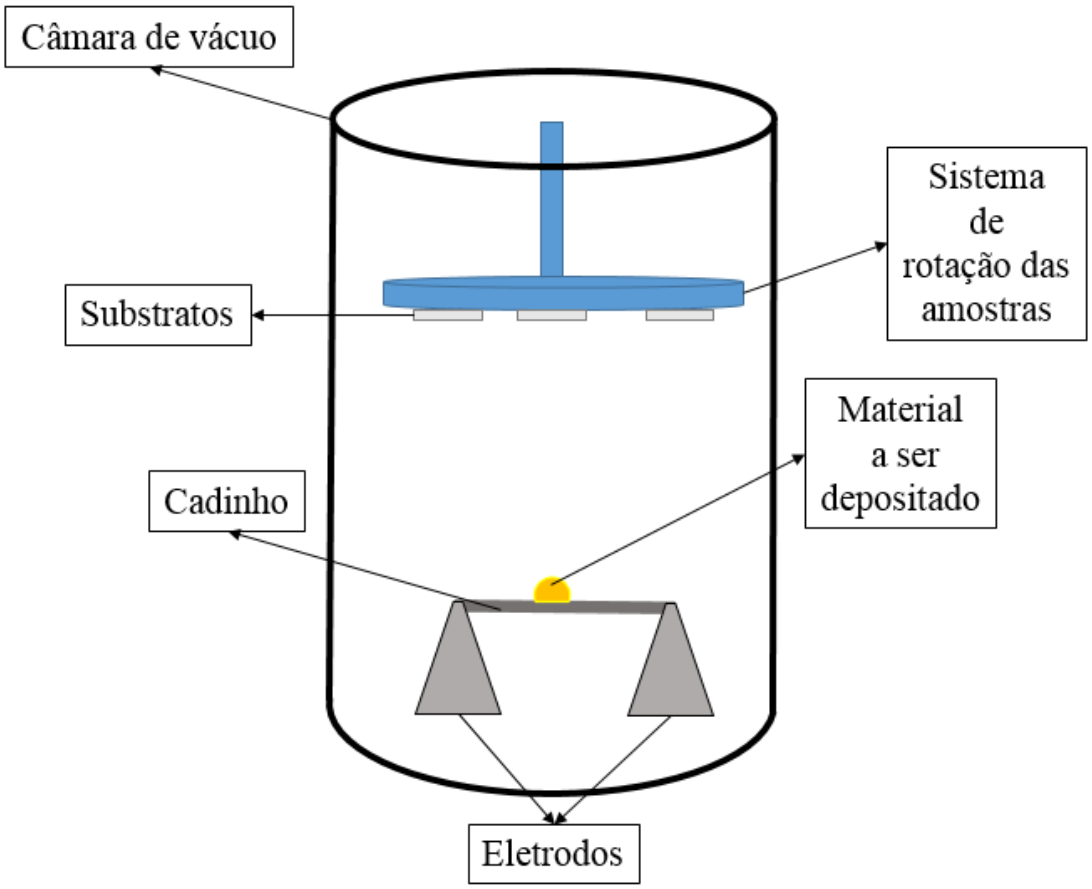


Figura 18 - Representação da técnica de evaporação resistiva.

A deposição de GaAs foi feita sobre substratos de vidro soda-lime, para se estudar as propriedades deste material, ou sobre amostras de SnO_2: 1,0% Ce^{3+}, com intuito de se construir uma heterojunção. Em seguida, foi feito um tratamento térmico final nos filmes finos de GaAs à 150ºC por uma hora.

Outra técnica de deposição de GaAs utilizada nesse trabalho foi o *sputtering*, sendo uma técnica de deposição física de vapor (PVD). Esta técnica consiste em gerar um plasma através de uma diferença de potencial em um gás e acelerar os íons positivos para o alvo (no caso o cátodo). Com isso, há a ejeção átomos do alvo, que é dada pela transferência do momento linear das partículas do gás, causando a difusão de átomos que são ejetados através do gás. Com isso, os átomos ejetados são direcionados ao substrato, onde ocorre a deposição e formação dos filmes. A técnica de *sputtering* possui muitas vantagens, pois é possível obter filmes com multicamadas de alta qualidade e é possível depositar qualquer material a baixas temperaturas de substrato. O *sputtering* é umas das técnicas mais simples de deposição, assim como

evaporação resistiva, entretanto é utilizada energia elétrica em vez de térmica, possibilitando a deposição de sólidos à baixa temperatura média (SMITH, 1995).

Foram cedidas amostras de GaAs depositadas por *sputtering*, pelo Prof. Adj. José Humberto Dias da Silva depositadas em substrato de Silux5 (A-SiO_2) e em substrato de Si (100).

Todas as amostras foram tratadas a 150ºC por 30 minutos. Não foi possível realizar um tratamento superior a esse valor pois o GaAs era evaporado dos substratos e a amostra era perdida.

Na Tabela 2 temos a identificação de cada amostra de GaAs produzida tanto por evaporação resistiva como por *sputtering*.

Tabela 2 - Identificação das amostras de GaAs produzidas tanto por evaporação resistiva (ER) como por *sputtering* (SP).

Amostra	**Composição**	**Características**
GER1	GaAs	Depositado por evaporação resistiva (substrato de vidro soda-lime) Espessura de 250nm Tratado a 150ºC/30min
GER2	GaAs	Depositado por evaporação resistiva (substrato de vidro soda-lime) Espessura de 380nm Tratado a 150ºC/30min
GSP1	GaAs	Depositado por *sputtering* (substrato de silux 5) Espessura de 300nm Tratado a 150ºC/30min
GSP2	GaAs	Depositado por *sputtering* (substrato de silux 5) Espessura de 100nm Tratado a 150ºC/30min

5.5. Produção da heterojunção SnO_2/GaAs, na forma de filmes finos

Conforme proposta de estudo, foram produzidos filmes finos de SnO_2 e sobre eles foram depositados filme de GaAs a fim de investigar as propriedades estruturais, ópticas e elétricas da heterojunção. Também foram feitas deposições de filmes de SnO_2 sobre filmes de GaAs, ou seja, a ordem inversa também foi testada. A ordem de deposição pode levar a uma melhor aderência de um filme no outro. Outro fator que foi observado é que filmes de GaAs quando depositados sobre filmes de SnO_2 acabam atuando como um escudo contra a irradiação de luz, o que impede que a camada de SnO_2 bem como a região interfacial sejam excitadas (BUENO et. al., 2013; PINEIZ et. al., 2010). Por isso a ordem inversa de deposição foi também utilizada.

Na Tabela 3, estão numeradas as amostras utilizadas, bem como sua técnica de deposição.

Tabela 3 – Identificação das amostras da heterojunção SnO_2/GaAs

Amostra	Composição*	Características
SG1	SnO_2:1%Ce^{3+} GaAs	SnO_2 dopado com 1%Ce^{3+} (10 camadas) Vidro soda-lime 500ºC/1h GaAs evaporação resistiva sobre o filme de SnO_2 TT final de 150ºC/30min
GS1	GaAs SnO_2:1%Ce^{3+}	GaAs por *sputtering* (Silux5) 10 camadas de SnO_2 dopado com 1%Ce^{3+} depositado por *dip-coating* sobre o filme de GaAs TT final de 150ºC/30min
GS2	GaAs SnO_2:1%Ce^{3+}	GaAs por *sputtering* (Silux5) Número de camadas de SnO_2 dopado com 1%Ce^{3+}: 10 camadas de *spin-coating* mais 25 camadas de *dip-coating* sobre o filme de GaAs TT final de 150ºC/30min
GS3	GaAs SnO_2:1%Ce^{3+}	GaAs por *sputtering* (Si 100) 10 camadas de *spin-coating* de SnO_2 dopado com 1%Ce^{3+}: TT final de 150ºC/30min
GS4	GaAs SnO_2:1%Ce^{3+}	GaAs depositado por evaporação resistiva SnO_2 sobre o filme de GaAs (cinco camadas depositado por *dip-coating*) TT final de 150ºC/30min

* As letras S e G indicam qual filme foi depositado primeiro

5.6. Deposição de contatos metálicos

Para a produção do dispositivo metal-semicondutor, foi feita a evaporação de contatos metálicos sobre a superfície dos filmes. O método de deposição foi o de evaporação resistiva de Índio (In) metálico, usando um cadinho de Tungstênio. A pressão na câmara durante o procedimento de evaporação do metal foi da ordem de 10^{-6} mbar. O contato metálico foi

evaporado em formato retangular e disposto paralelamente na superfície do filme, utilizando-se uma “máscara de sombra”, permitindo a padronização em todos os filmes, ou seja, o mesmo formato e a mesma distância entre os contatos. Isso é ilustrado na Figura 19. A espessura dos contatos de índio foi de aproximadamente 250 nm, conforme medido pelo sensor da evaporadora.

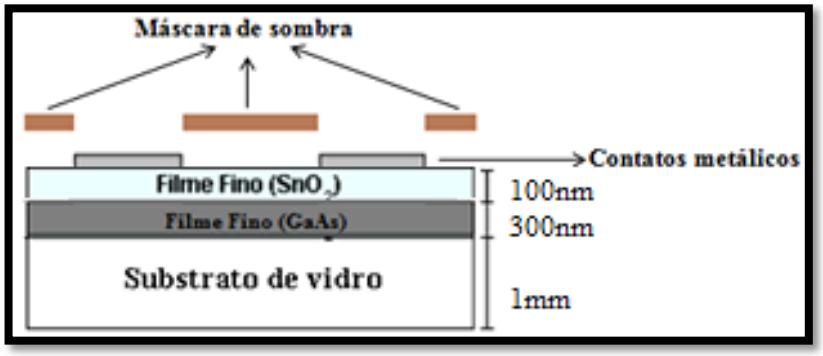


Figura 19 - Representação da seção lateral de uma amostra constituinte da heterojunção SnO_2:1%Ce^{3+} com contatos metálicos.

Na colocação da amostra no criostato, a conexão elétrica com o exterior foi feita fixando com tinta de prata fios finos de cobre nos contatos (Figura 20).



Figura 20 - Representação da vista lateral da amostra.

6.RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Propriedades ópticas, estruturais e morfológicas

Nesta seção são apresentados resultados referentes à caracterização das propriedades ópticas, estruturais e morfológicas das amostras de SnO_2 dopados com 1%Ce^{3+}, de GaAs e da heterojunção SnO_2:Ce^{3+}/GaAs.

Para propriedades ópticas, são apresentados dados de absorbância e transmitância no intervalo de 200 a 3300nm (região do UV até o IV médio). Com base em tais dados, foi possível estimar o valor do *bandgap* para filmes de SnO_2 dopados com 1% de Ce^{3+}, assumindo a natureza do *bandgap* como de transição indireta, e o valor do *gap* para filmes de GaAs, assumindo *bandgap* com transição direta.

Com relação à caracterização estrutural, são apresentadas análises de difração de raios-X, em conjunto com a estimativa do tamanho dos cristalitos para filmes e pó de SnO_2 dopados com 1%Ce^{3+} e filmes de GaAs, bem como das heterojunções SnO_2:Ce^{3+}/GaAs. Para essas amostras são também apresentadas imagens de microscopia óptica, confocal, eletrônica de varredura (MEV) e de força atômica (AFM), que ajudam na interpretação das propriedades morfológicas.

Também serão apresentados os resultados das medidas de fotoluminescência para filmes de SnO_2 dopado com 1% de Ce^{3+}, filmes finos de GaAs e da heterojunção.

6.1.1.Filmes de SnO_2 dopados com 1,0% de Ce^{3+}

A Figura 21 mostra a absorbância no UV-visível da amostra S500 tratada termicamente a 500ºC por 1 hora para o substrato de vidro e a amostra S1000 a 1000ºC, também por 1 hora para o substrato de quartzo. No detalhe da figura são apresentados os espectros de transmitância para as mesmas amostras.

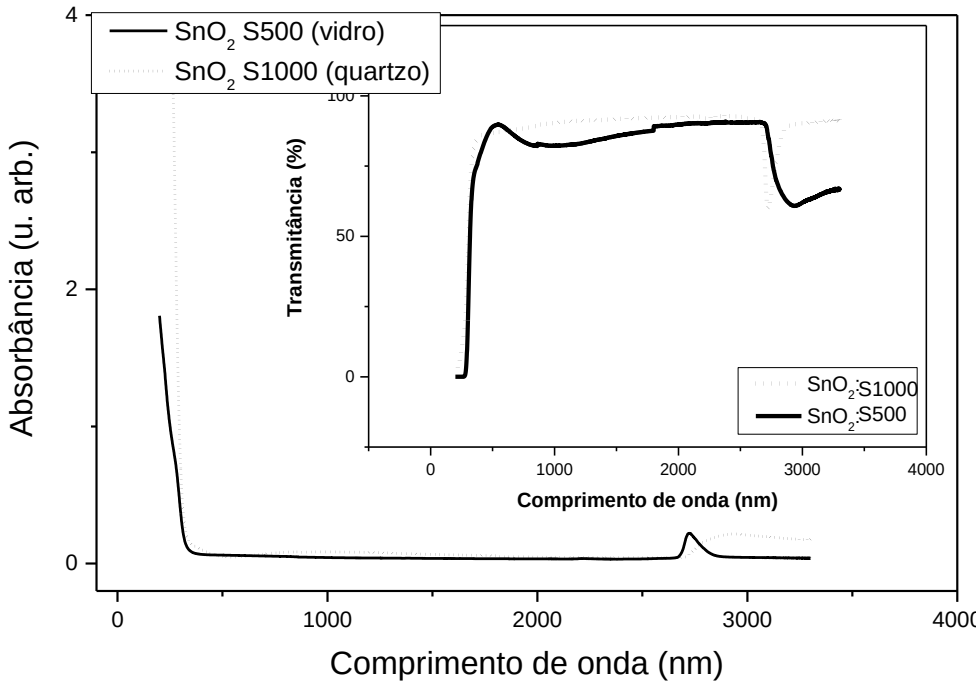


Figura 21 - Absorbância na região do UV-IV médio para o filme fino de SnO_2 dopado com 1% de Ce^{3+}, depositados sobre substratos de vidro (S500) e quartzo (S1000). No detalhe temos a transmitância para ambas amostras.

Observando-se as curvas de transmitância no UV-IV médio para filmes de SnO_2 dopados com 1,0%Ce^{3+}, tratados termicamente a 500 e a 1000ºC, verifica-se que os mesmos apresentam transparência bem próxima a 90% na região do visível, o que está de acordo com o esperado para amostras de SnO_2 (RAY; KARANJAI; DASGUPTA, 1998). Na faixa de 320 a 2640nm, há uma pequena diferença de transmitância entre as amostras. A amostra S1000 que possui um tratamento térmico em temperatura maior, possui uma melhor cristalinidade e consequentemente, há menos dispersão quando um feixe é incidido na amostra durante as realizações das medidas, o efeito observado é uma maior transmitância para esse filme.

As Figuras 22 e 23 apresentam os gráficos com as estimativas do valor do *bandgap* para cada amostra assumindo *bandgap* indireto.

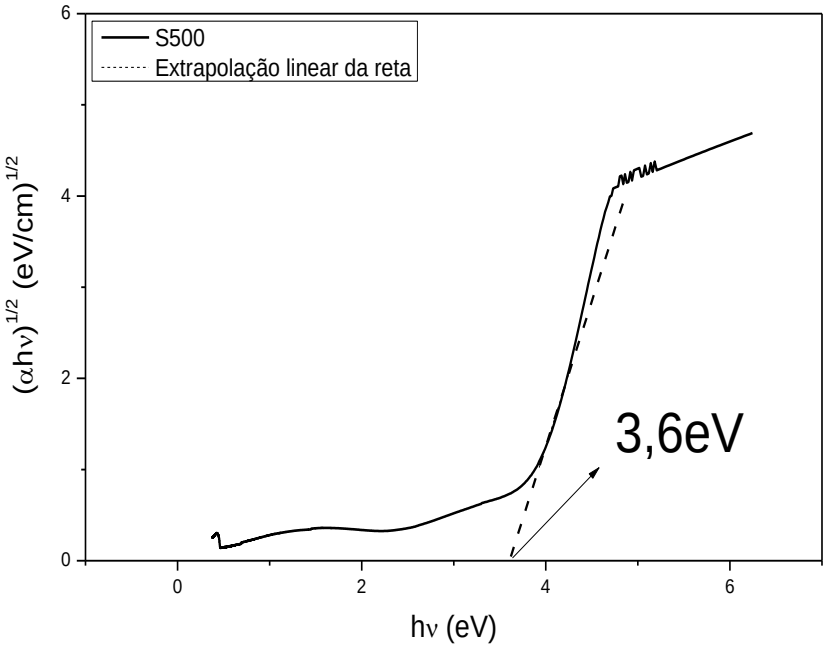


Figura 22 - Estimativa do *bandgap* para o filme fino de SnO_2 dopado com 1% de Ce^{3+}, depositado sobre substrato de vidro (amostra S500).

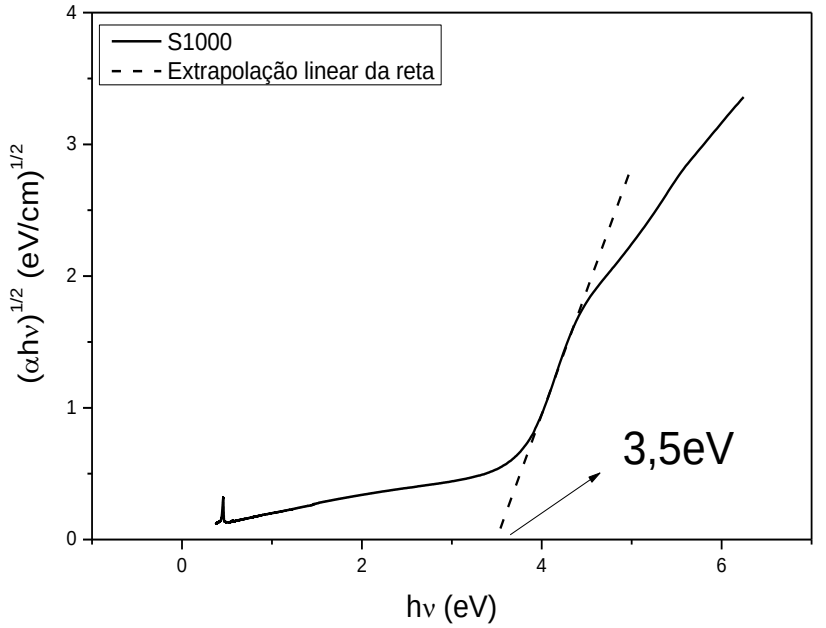


Figura 23 - Estimativa do *bandgap* para o filme fino de SnO_2 dopado com 1% de Ce^{3+}, depositado sobre substrato de quartzo (amostra S1000).

Analisando os gráficos de absorbância no UV-IV médio para os filmes finos de SnO_2 dopados com 1,0% Ce^{3+}, tratados termicamente a 500 e a 1000ºC, apresentadas nas Figuras 22 e 23, foi possível estimar a energia do *gap* que é um fator importante para estudo e interpretação

nos materiais semicondutores. Observa-se que o *gap* do dióxido de estanho apresentado neste trabalho está na faixa de 3,5eV a 3,6eV, assumindo *gap* indireto e estando de acordo com o esperado (3,6-4,0eV) (JIA et. al., 2013; LEE et. al., 2004; MULVANEY et. al., 1990; FLORIANO et. al., 2010; GUTIERREZ-BAEZ, R. et. al., 2004; MELSHEIMER, J.; ZIEGLER, D.,1985). Conforme observado por MELSHEIMER e ZIEGLER (1985), existem controvérsias quanto à natureza do *bandgap* do material (LEE et. al., 2004; MULVANEY et. al., 1990; FLORIANO et. al., 2010; GUTIERREZ-BAEZ, R. et. al., 2004; MELSHEIMER, J.; ZIEGLER, D., 1985), porém as estimativas apresentadas fornecem valores de acordo com a literatura quando o *gap* é assumido como indireto.

As Figuras 24 e 25 neste trabalho apresentam os resultados das medidas de fotoluminescência para as mesmas amostras de SnO_2 (S500 e S1000), juntamente com a fotoluminescência dos substratos de cada amostra (vidro e quartzo respectivamente). Nestas medidas foi usada a fonte de Kr^+ na linha de 350,7nm. Para a amostra S1000 foi feita a deconvolução do espectro de fotoluminescência, estando a luminescência no detalhe da Figura 25.

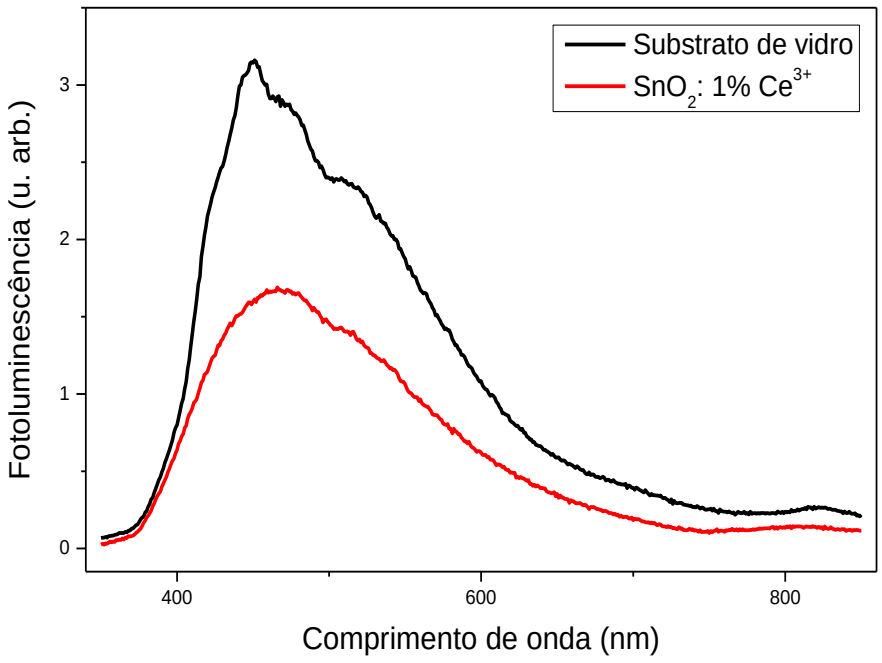


Figura 24 - Fotoluminescência para a amostra SnO_2 tratada a 500ºC. Medida realizada a temperatura ambiente.

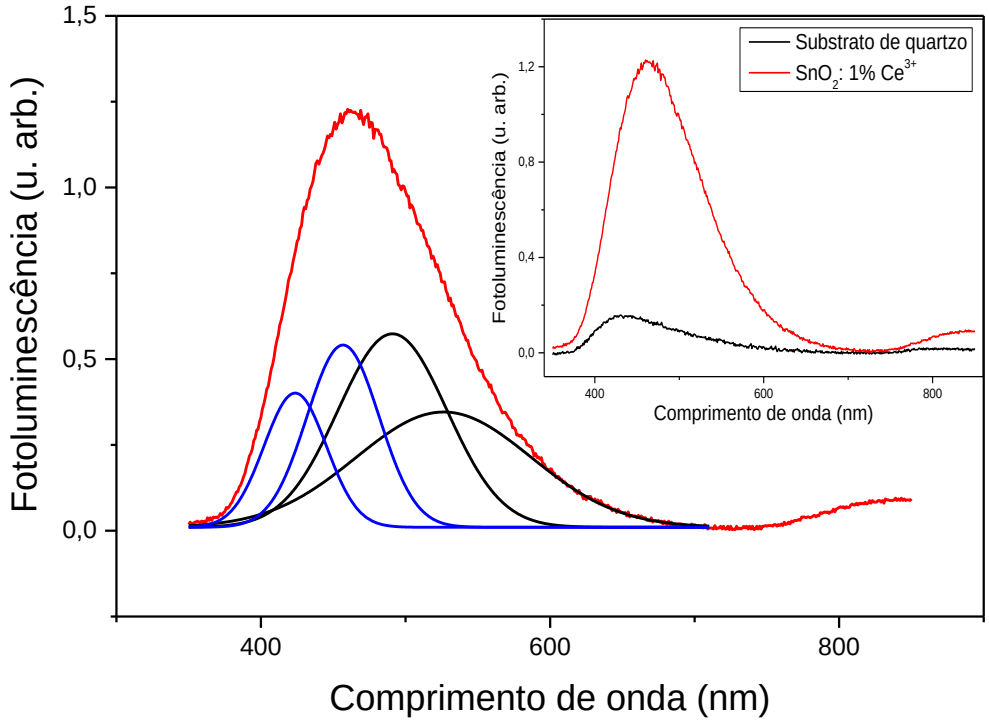


Figura 25 - Deconvolução de medidas de Fotoluminescência sendo as bandas em azul relacionadas a emissões do Ce^{3+}, as bandas em preto provavelmente são referentes a matriz de SnO_2. No detalhe: medidas de fotoluminescência para a amostra SnO_2 tratada a 1000ºC. Medida realizada a temperatura ambiente.

Na amostra S500 (Figura 24), fica evidente que o filme de SnO_2 apresenta um efeito simples, ou seja, diminui a luminescência do substrato de vidro soda-lime, atuando como um escudo. Enquanto que para a amostra S1000 (Figura 25), pode ser visualizada uma banda de fotoluminescência com pico máximo em torno de 460nm. São apresentados os principais picos da análise por deconvolução (de modo simples, pode-se dizer que a deconvolução é a "separação" de duas ou mais funções que foram superpostas em uma). Sendo que foi realizada de forma que utilizasse o menor número de gaussianas possíveis (quatro, no caso da Figura 25). Nos espectros de luminescência apresentados aqui, a deconvolução foi feita decompondo a curva experimental em gaussianas; desse espectro onde se observa que algumas bandas referentes aos comprimentos de onda de 423nm e 457nm, que correspondem justamente ao intervalo da energia de transição do Ce^{3+} do nível 5d para o nível 4f ($^2F_{7/2}$) (VIANA e PAES, 2005; BIAN et. al., 2013) e do nível 5d para o4f ($^2F_{5/2}$) (BIAN et. al., 2013), respectivamente.

Quando o Ce^{3+} é incorporado em um local específico da rede, sua propriedade espectroscópica é influenciada pelo ambiente de coordenação. O aumento da dopagem no SnO_2 leva a um aumento da intensidade de emissão e a um alargamento dos picos ao longo do

intervalo de comprimento de onda, ou seja, diferentes concentrações de dopagem induzem diferentes padrões. Isso confirma que existem mais de um centro luminescente na amostra (BIAN et al., 2013). VIANA e PAES (2005) perceberam que o aumento na concentração do dopante leva a um aumento da emissão.

Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o íon Ce^{3+} pode oxidar-se para Ce^{4+}. Foi observado por Scalvi et. al. (2011) que para temperaturas de tratamento a 1000ºC a porção de Ce^{3+}/Ce^{4+} é de aproximadamente 60/40. Acredita-se que algo similar deva ocorrer para os filmes tratados a 500ºC (como é o caso da amostra S500), porém a proporção de Ce^{4+} é menor (SCALVI et. al.,2011).

Não foi possível determinar banda de emissão para o Ce^{4+} pois essa se situa em torno de 220-400nm, que equivale à energia de transição do estado *f* para o t_{1g} (TAIKAR; JOSHI; MOHARIL, 2015; HOU; LIU; MA, 2015) e seria necessária uma energia de excitação maior do que 350nm.

Em seguida, na Figura 26, são apresentados os espectros de fotoluminescência para a amostra S1000 em diferentes temperaturas. Neste caso é usado um laser de He-Cd na linha de 325,0nm. Nesta medida, foi utilizado um substrato de Si em preto para impedir a emissão do cobre que vinha do criostato. No detalhe é mostrada a deconvolução para a emissão em 10K, que possui maior intensidade e maior definição.

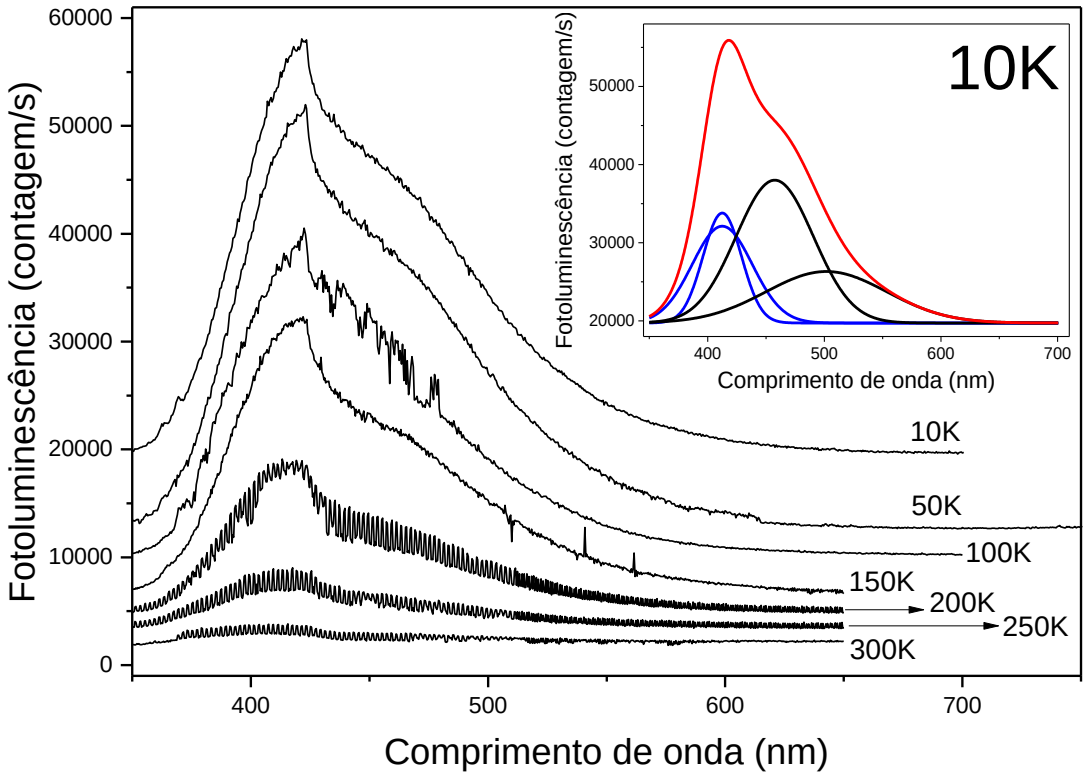


Figura 26 - Fotoluminescência para a amostra S1000 em diferentes temperaturas. No detalhe é apresentada a deconvolução para a medida em 10K, sendo as bandas em azul relacionadas a emissões do Ce^{3+}, as bandas em preto provavelmente são referentes a matriz de SnO_2.

Nos espectros de fotoluminescência em função da temperatura da Figura 26, é possível observar uma banda larga entre 375 e 500nm aproximadamente, com máximo em torno de 420nm. Novamente tal emissão pode ser associada à emissão do íon cério (Ce^{3+}), do nível 5d para o nível 4f, subnível $^2F_{5/2}$(BIAN et. al., 2013; VIANA e PAES, 2005). Tal emissão começa a se tornar mais evidente em 250K e tem maior intensidade em 10K. Conforme a temperatura é reduzida, observa-

Comparando com as medidas da Figura 25, observa-se que há uma emissão muito semelhante para o mesmo intervalo; analogamente, é esperado que duas emissões do cério sejam responsáveis pela formação desta banda larga, sendo elas do nível 5d para o nível 4f tanto para o subnível $^2F_{7/2}$ quanto para o $^2F_{5/2}$ (VIANA e PAES, 2005; BIAN et. al., 2013).

Vale ressaltar que apesar dos lasers serem diferentes (um de Kr^+ e o outro de He-Cd) ambos emitem em valores de energia muito próximos, ou seja, na região do azul/ultravioleta, e com isso, ambos conseguem excitar a mesma região, onde ocorre a emissão do cério.

No detalhe da Figura 26 é apresentada a deconvolução para a emissão da amostra em 10K, onde é possível observar quatro bandas. Duas das bandas possuem intensidade máxima em 410nm, valor próximo a emissão do cério que é em 420nm; uma banda com máximo em 457nm e a outra com máximo em 502nm. Tais valores estão de acordo com as bandas da deconvolução apresentada na Figura 25, ou seja, a emissão do Ce^{3+} do nível 5d para o nível 4f ($^2F_{7/2}$ e $^2F_{5/2}$) (VIANA e PAES, 2005; BIAN et. al., 2013).

As Figuras 27 e 28 mostram os difratogramas de raios X para as amostras S500 e S1000 respectivamente. Neles são identificados os picos mais intensos, de acordo com os dados das fichas padrão 03-1116 (JCPDS, 2003), para SnO_2 de estrutura tetragonal do tipo rutilo.

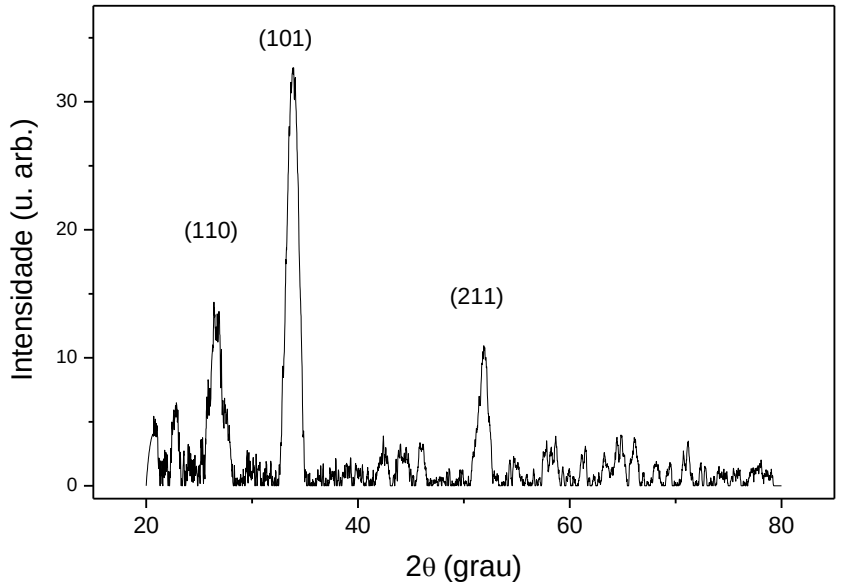


Figura 27 - Difratograma de Raios X para a amostra SnO_2 S500.

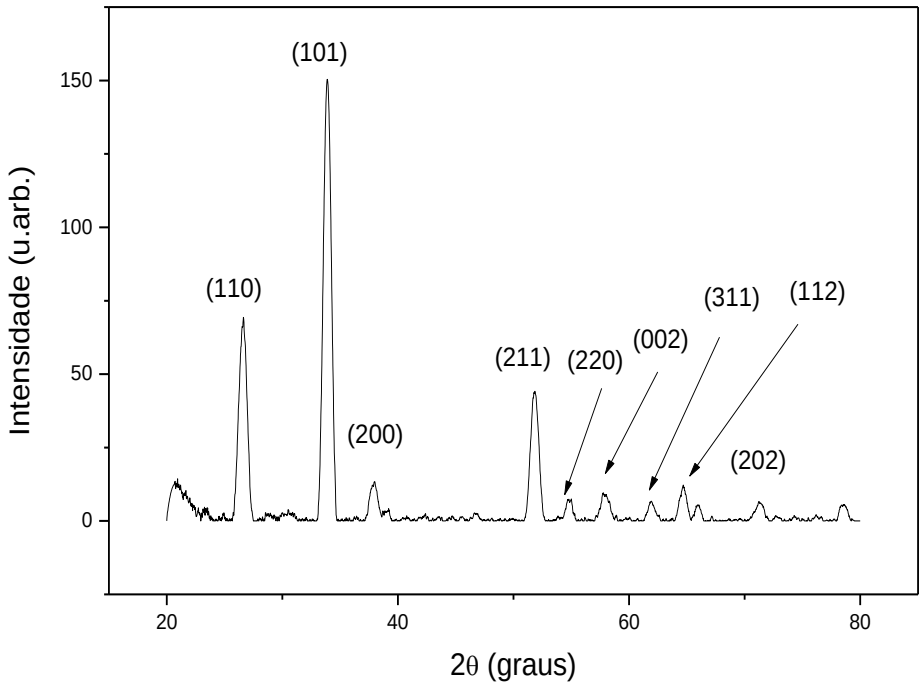


Figura 28 - Difratograma de Raios X para a amostra SnO_2 1000.

A partir dos difratogramas apresentados para as amostras S500 e S1000 de filmes de SnO_2 dopadas com 1%Ce^{3+}, foi possível identificar três picos para a amostra S500 e nove picos para a amostra S1000. Estas direções estão de acordo com as direções encontradas na ficha padrão JCPDS – 03-0014, estrutura rutilo.

Foi possível determinar as dimensões dos cristalitos utilizando a equação de Scherrer, conforme mostrada na seção 4.2.1. Os planos utilizados para o cálculo se encontram na Tabela 4, juntamente com as posições dos picos.

Tabela 4 – Tamanho dos cristalitos a partir de dados de DRX usando a equação de Scherrer para as amostras de SnO_2: 1%Ce^{3+}.

Amostra	Ângulo	Plano	Tamanho do cristalito (Å)
S500	26,61	(110)	62
	33,96	(101)	62
	51,96	(211)	89
S1000	26,61	(110)	98
	33,96	(101)	104
	37,97	(200)	104
	51,96	(211)	105
	54,99	(220)	137
	58,01	(002)	107
	61,86	(311)	137
	64,29	(112)	132
	71,47	(202)	121

O difratograma da amostra S500 apresenta picos com menores intensidades quando comparados com a amostra S1000. É possível observar que o tratamento térmico tem forte influência quanto à cristalinidade do filme. A amostra S1000 possui um tratamento térmico a uma temperatura de 1000ºC, temperatura superior a amostra S500 que foi tratada a 500ºC, mais picos são observados em seu difratograma, com maior intensidade.

Observa-se na Tabela 4 que para a amostra S500, com temperatura de tratamento térmico menor, os cristalitos possuem um valor médio na ordem de 7 nm, portanto, menor que da amostra S1000 (aproximadamente 12 nm). Assim, verifica-se que com o aumento da temperatura de tratamento térmico, há um aumento no tamanho dos cristalitos.

Conforme descrito anteriormente (seção 5.2.), foi utilizado uma solução de SnO_2 dopado com Ce^{3+} para se obter o pó deste material. Foi feita uma pastilha a partir do pó de SnO_2 dopado com 1%Ce^{3+} e com essas amostras foi possível realizar medidas de fotoluminescência, usando como fonte de excitação o laser de Kr^+ na linha de 350,7nm cujo resultados são apresentados na Figura 29. Na amostra SnO_2 pó, foi feita a suavização (*smoothing*) e

deconvolução do espectro de fotoluminescência, estando o resultado da luminescência no detalhe da figura.

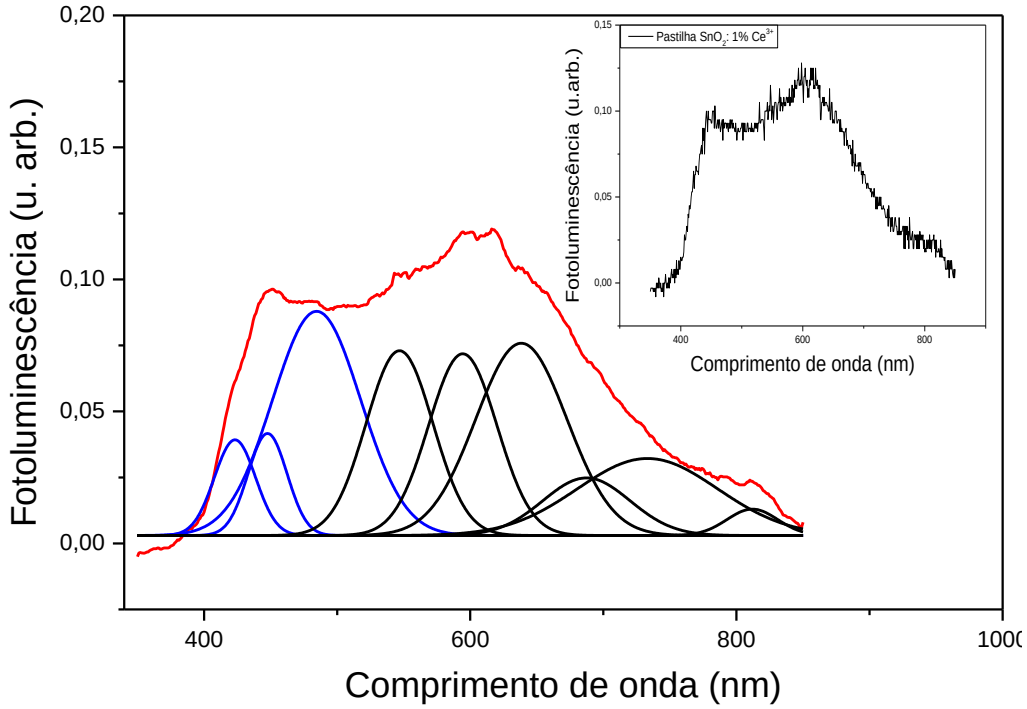


Figura 29 - Deconvolução de medidas de Fotoluminescência da pastilha de SnO_2. No detalhe: medidas de fotoluminescência para a pastilha de SnO_2 dopada com 1%Ce^{3+}. Medida realizada à temperatura ambiente.

No detalhe da Figura 29 é possível observar que a amostra emitiu um sinal fotoluminescente muito baixo e, consequentemente, seu espectro possui muito ruído. Pode-se notar que os principais picos de emissões são em 450 e 600nm. Devido ao sinal ser bem ruidoso, foi feito uma suavização (*smoothing*) e em seguida uma deconvolução do espectro. É possível observar três picos referentes às emissões de Ce^{3+}. As gaussianas em 423 e 442nm correspondem a energias características de transições do Ce^{3+} do nível 5d para o nível 4f ($^2F_{7/2}$). Já em 480nm ocorre a transição do nível 5d para o 4f ($^2F_{5/2}$) (BIAN et. al., 2013;VIANA e PAES, 2005).

Vale ressaltar que foram realizadas medidas de difração de raios X para o pó antes e após do pastilhamento, permitindo observar a influência do tratamento térmico realizado. As figuras 30 e 31 apresentam os difratogramas de raios X para a amostra de pó de SnO_2 com 1% de Ce^{3+}, sendo que o difratograma da Figura 30 foi feito para o pó sem um tratamento térmico

e a Figura 31 corresponde a amostra com tratamento térmico de 1000°C por cinco horas. Na Figura 31 são identificados os planos cristalográficos referentes aos picos mais intensos apresentados, com base nos dados das fichas padrão 03-1116 para o SnO_2 e 03-065-2334 para o Ce da biblioteca JCPDS ICDD 2003. A idéia da comparação com a ficha-padrão para o elemento cério era para caso houvesse aglomerados deste elemento na matriz.

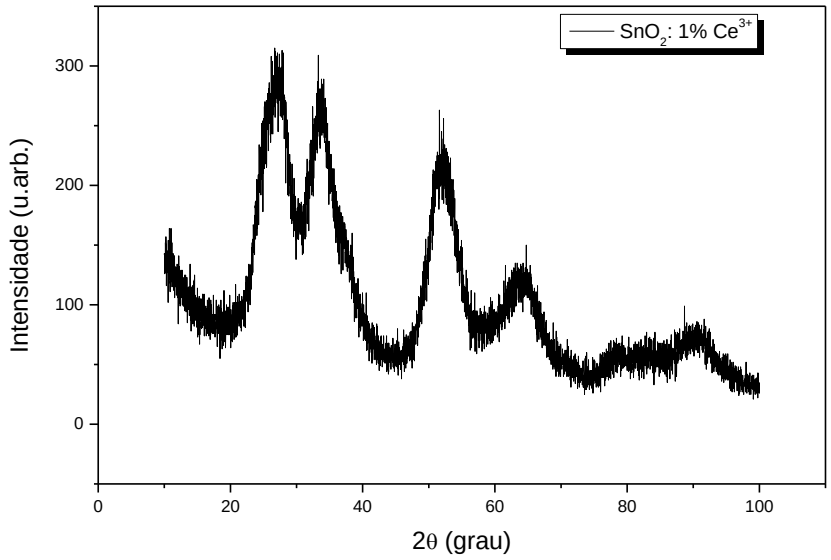


Figura 30 - Difratograma de Raios X para o pó de SnO_2 dopado com 1% de Ce^{3+} sem tratamento térmico.

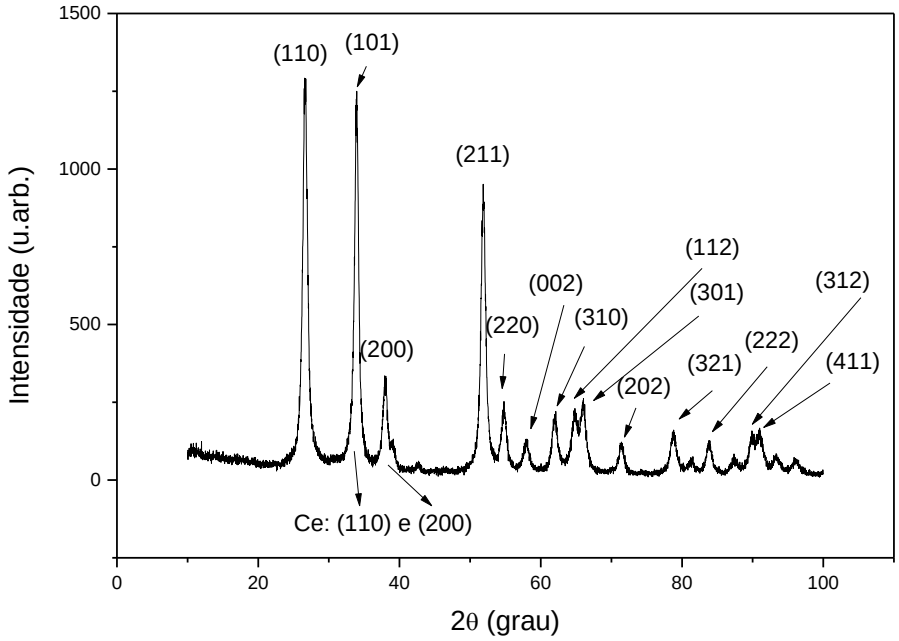


Figura 31 - Difratograma de Raios X para o pó de SnO_2 dopado com 1% de Ce^{3+} com tratamento térmico a 1000°C por cinco horas.

Foi possível identificar planos cristalográficos característicos de SnO_2, que correspondem a estrutura tetragonal do tipo rutilo. Já para o material Ce, existe a possibilidade de ter picos para os seguintes planos com os índices de Miller: (110) e (200) (ficha nº 03-065-2334), porém, estes se encontram muito próximos aos planos (101) e (200) do SnO_2, e então não é possível afirmar que estes são picos relacionados como Ce metálico, afinal, a dopagem no material é pequena.

6.1.2.GaAs

A Figura 32 apresenta a absorbância no UV-visível na amostra GER1 (depositada por evaporação resistiva com 250nm de espessura). No detalhe da figura é mostrada uma estimativa do *bandgap* de energia para o filme fino de GaAs, assumindo *gap* direto, que é o caso do GaAs monocristalino.

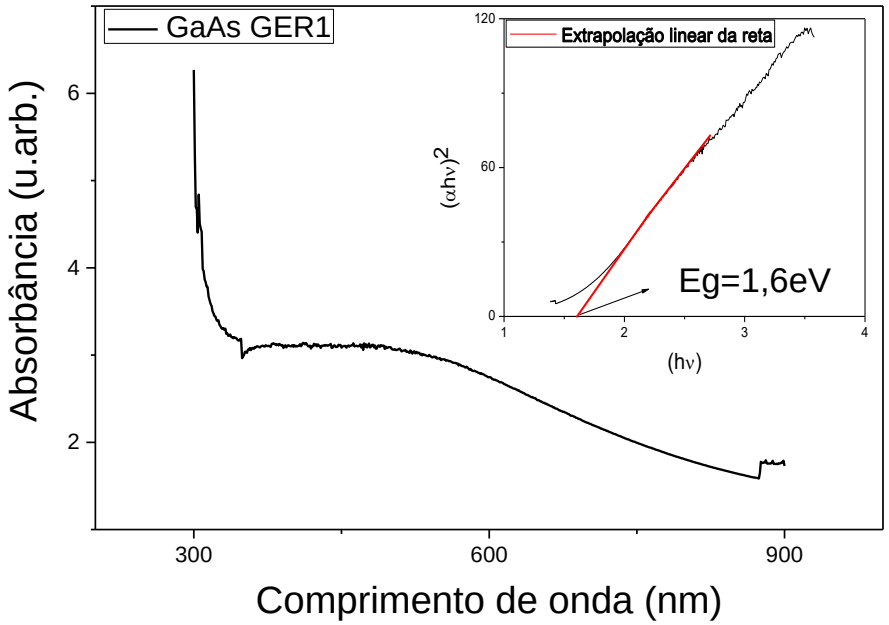


Figura 32 - Absorbância na região do UV-visível para a amostra GER1, e estimativa do *bandgap* (detalhe)

A Figura 33 mostra a absorbância no UV-visível na amostra GER2 (depositada por evaporação resistiva com 380nm de espessura). No detalhe da figura é mostrada a transmitância da mesma amostra. Na Figura 34 tem-se a estimativa do *bandgap* de energia para o mesmo filme fino de GaAs, novamente, assumindo *gap* direto.

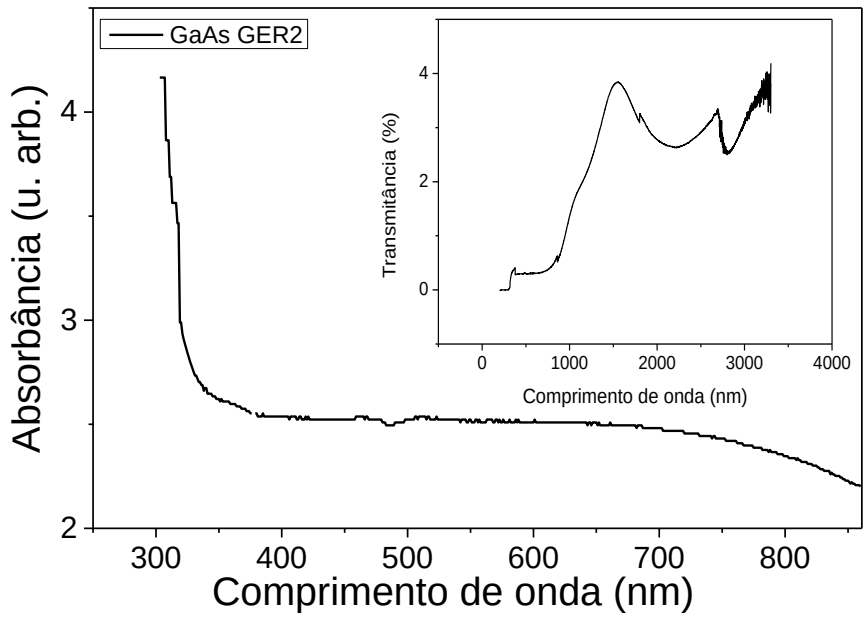


Figura 33 - Absorbância na região do UV-visível para o filme fino de GaAs, depositado sobre substratos de vidro. No detalhe temos a transmitância da amostra GER2 para medida numa varredura maior no espectro.

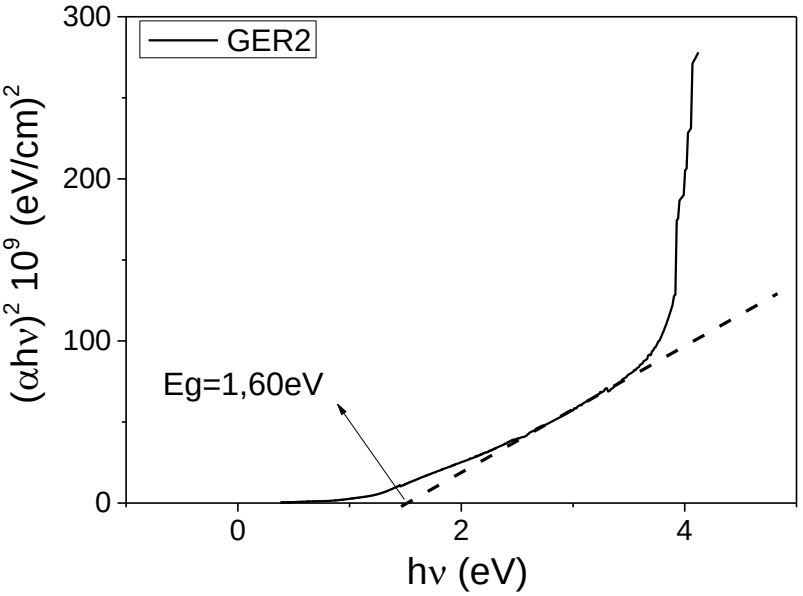


Figura 34 - Estimativa da Energia de *bandgap* para a amostra GER2

Através das Figuras 32 e 33, é possível notar que ambos filmes de GaAs depositados por evaporação resistiva possuem alta absorbância e baixa transmitância, principalmente na região do UV-visível.

Nas curvas de absorbância no UV-visível para filmes de GaAs, foi possível estimar a energia do *bandgap*, onde os valores obtidos foram da ordem de 1,6 eV para ambas as amostras; um valor relativamente próximo a 1,42eV (com desvio máximo de 12,7%) que é o valor do *bandgap* para GaAs monocristalino. Contudo, devido ao método de deposição usado neste trabalho, espera-se que o material apresente uma estrutura amorfa, ou pelo menos policristalina, o que justificaria o desvio no valor.

A Figura 35 apresenta a transmitância no UV-IV para a amostra GSP1 (depositada por *sputtering*, com espessura de 300nm). Nas Figuras 36 e 37 tem-se a absorbância das amostras GSP1 e GSP2 respectivamente. No detalhe de cada figura tem-se a estimativa do *bandgap* de energia para os filmes finos de GaAs considerando transição do tipo direta.

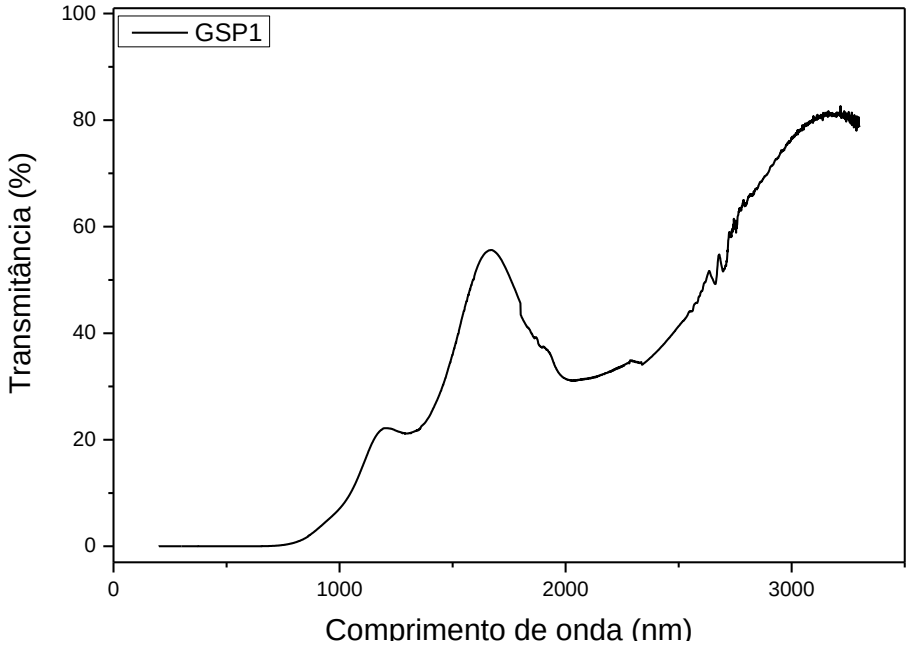


Figura 35 - transmitância da amostra GSP1 e do substrato silux 5 na região do UV-IV.

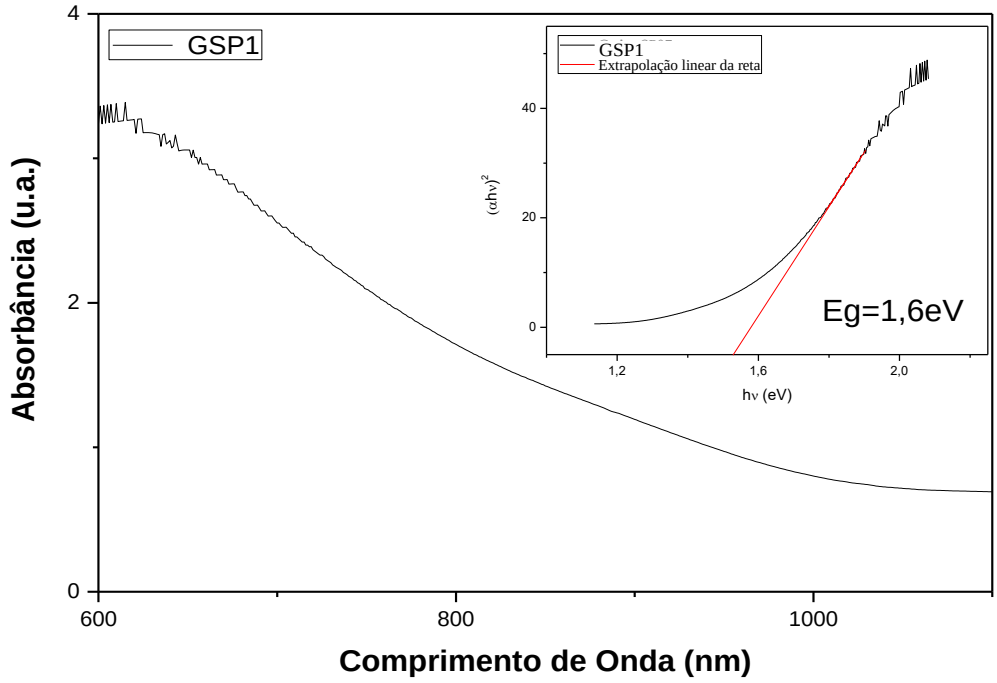


Figura 36 - Absorbância e estimativa do *bandgap* (detalhe) na região do UV-visível para a amostra GSP1.

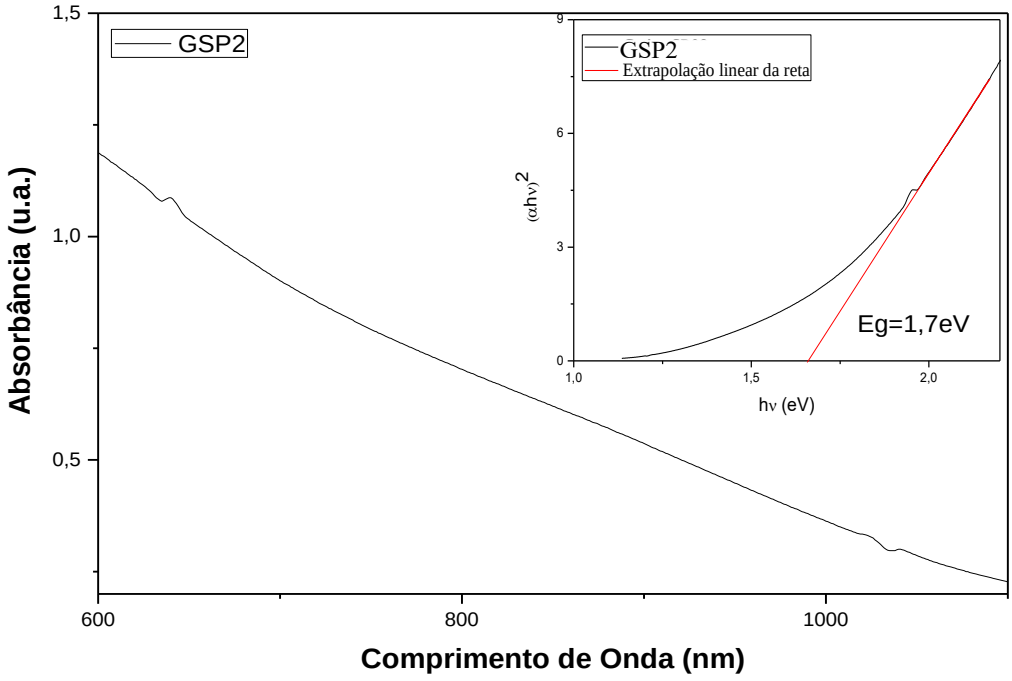


Figura 37 - Absorbância e estimativa do *bandgap* (detalhe) na região do UV-visível para a amostra GSP2.

Comparando as Figuras 33 e 35 observa-se que a absorbância para a amostra GSP1 possui uma mesma banda que a absorbância da amostra GER1 (detalhe da Figura 33) em torno de 1700nm. Porém, de modo geral, a transmitância é maior para a amostra GSP1, indicando que o filme depositado por *sputtering* é mais fino que o filme depositado por evaporação resistiva.

Nas curvas de absorbância no UV-visível para filmes de GaAs depositados por *sputtering*, foi possível estimar o *gap* de energia, onde os valores encontrados foram de 1,6 a 1,7eV, com desvio máximo de 16,2%. Lembrando que, conforme discutido anteriormente, o valor de 1,42 eV é o obtido para GaAs monocristalino.

Para se averiguar a espessura do filme depositado por *sputtering*, foi feita uma medida de Microscopia Confocal, onde foi possível verificar a espessura do filme para a amostra GSP1, o que é mostrado na Figura 38. Nesta figura, o eixo *x* representa a dimensão lateral da amostra e o eixo *y* representa a diferença de altura entre o substrato e a largura máxima do filme, ou seja, essa distância representa a dimensão da espessura do filme.

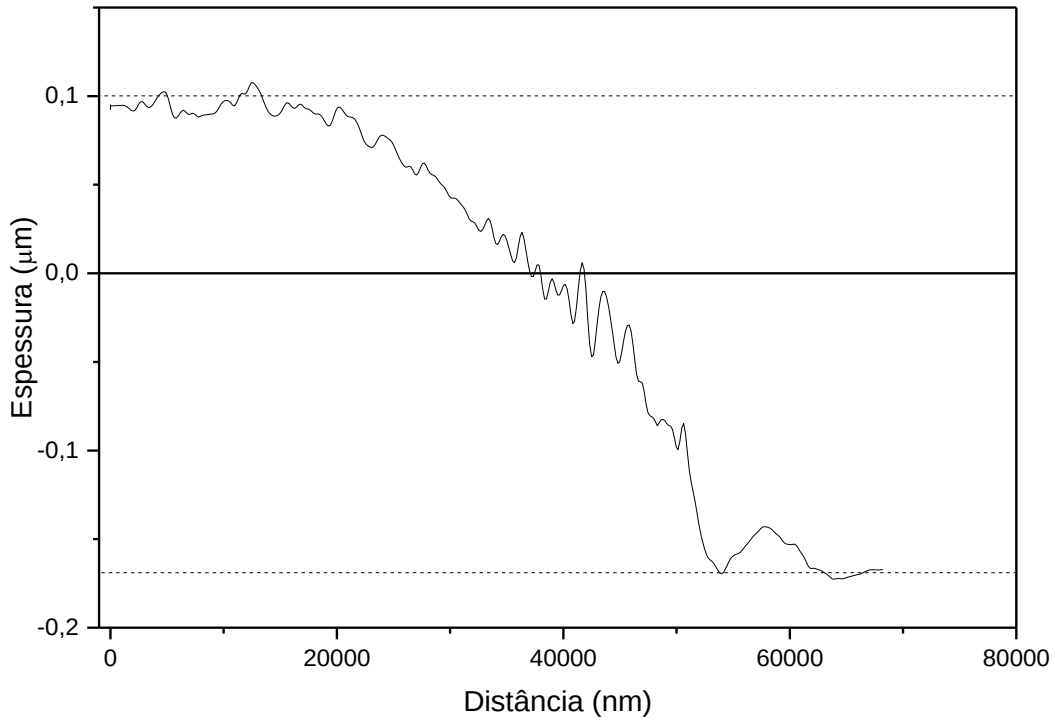


Figura 38 - Estimativa da espessura da amostra GSP1 através da microscopia de confocal, sendo observado o valor máximo de 0,1μm o máximo do filme e 0,18μm a região do substrato.

Através da Figura 38, foi possível estimar a espessura média do filme de GaAs depositado por *sputtering*, que é em torno de 280nm, sendo que, na Figura 38 a superfície do filme corresponde à linha pontilhada situada em aproximadamente 0,1μm acima da linha central, e a superfície do substrato (sem filme) está em torno de 0,16μm (linha pontilhada) abaixo da linha central.

As Figuras 39 e 40 mostram difratogramas de raios X para os filmes finos de GaAs depositadas por evaporação resistiva e por *sputtering* respectivamente, em que são identificados os picos mais intensos apresentados, com base nos dados das fichas padrão GaAs JCPDS ICDD 2003 nº 32-0389. Os difratogramas foram normalizados para se ter uma melhor comparação entre sinais de cada amostra.

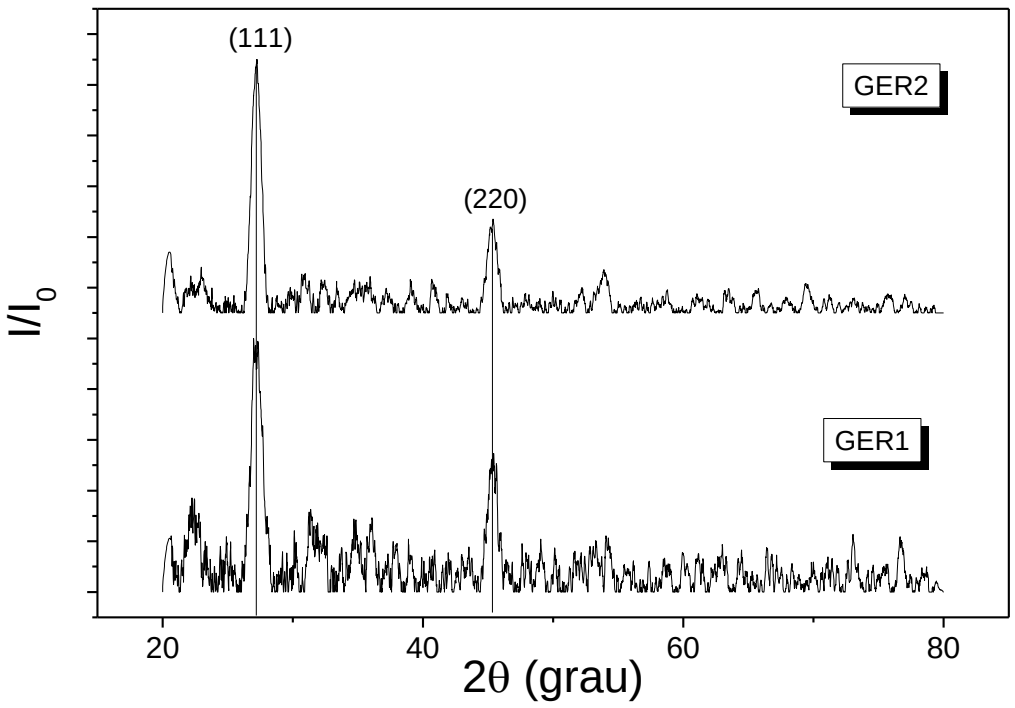


Figura 39 - Difratograma de Raios X para as amostras GER1 e GER2, ambas depositadas em substrato de vidro.

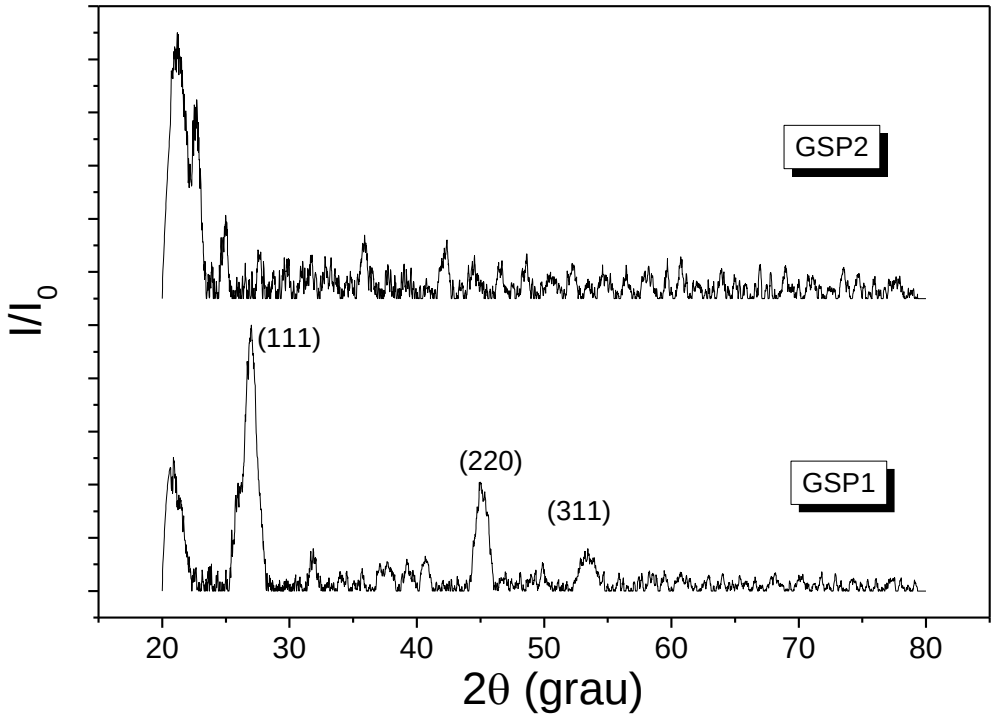


Figura 40 - Difratograma de Raios X para as amostras GSP1 e GSP2, ambas depositadas em substrato de silux5.

As Figuras 39 e 40 apresentam difratogramas para quatro amostras de GaAs (GER1, GER2, GSP1 e GSP2 conforme apresentados na Tabela 2). Todos os picos identificados nessas figuras estão de acordo com os planos cristalográficos encontrados na ficha padrão 32-0389 (JCPDS,2003). As amostras GER1 e GER2 apresentam dois picos intensos e bem definidos que são característicos do material, referentes aos planos (111) e (220), sendo de maior intensidade para a primeira amostra. Não foi possível identificar mais nenhum pico devido ao difratograma apresentar um nível de ruído elevado (*background*).

A amostra GSP1 apresenta três picos característicos do material, referentes aos planos (111), (220) e (331). Enquanto para a amostra GSP2, não foi possível identificar picos referentes ao material GaAs por apresentar um grande ruído de fundo. Isso pode ter ocorrido devido ao filme apresentar uma espessura muito fina (100nm).

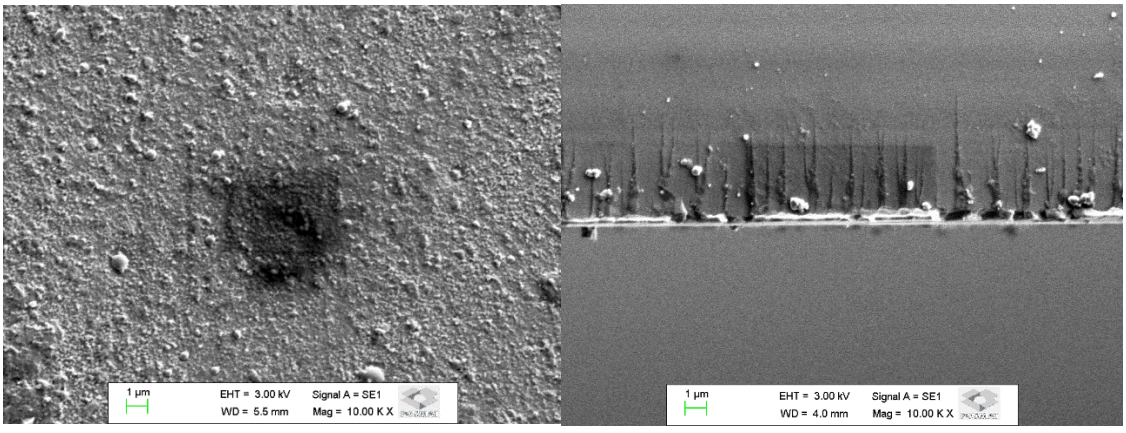
O tamanho dos cristalitos pode ser determinado usando a equação de Scherrer, conforme relatado na seção 4.2 1. Os planos utilizados para o cálculo se encontram na Tabela 5, juntamente com o ângulo de cada pico identificado e a estimativa dos tamanhos dos cristalitos. É apresentada também uma média dos tamanhos avaliados.

Tabela 5 – Tamanho dos cristalitos a partir de dados de difração de raios X usando a equação de Scherrer para as amostras de GaAs.

Amostra	Ângulo	Plano	Tamanho do cristalito (Å)
GER1	27,29	(111)	94
	45,33	(220)	97
GER2	27,29	(111)	92
	45,33	(220)	84
GSP1	27,29	(111)	78
	45,33	(220)	76
	53,78	(311)	65

Com base na tabela 6, observa-se que os cristalitos dos filmes depositados por evaporação resistiva tendem a ser maiores que os depositados por *sputtering*.

A Figura 41mostra imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da: (A) superfície e (B) seção transversal de um filme fino de GaAs (amostra GER1) depositado por evaporação resistiva. As barras de escala estão mostradas na base de cada figura, sendo de 1μm para (A) e (B). Lembrando que o filme de GaAs foi depositado sobre vidro soda–lime.



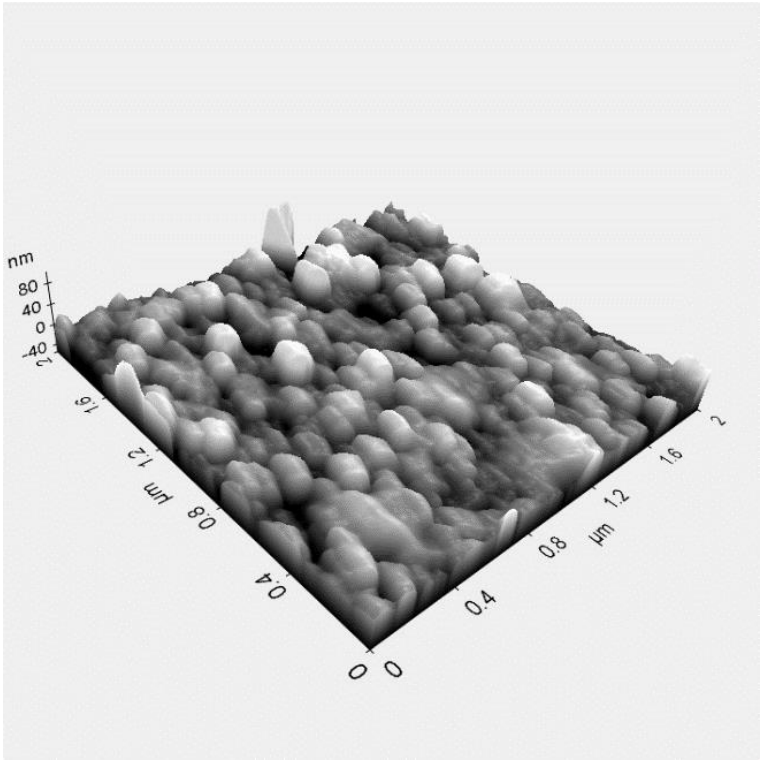
(A) (B)

Figura 41 - Micrografias obtidas por MEV da: (A) superfície e (B) seção transversal do filme fino de GaAs depositado por evaporação resistiva, amostra GER1.

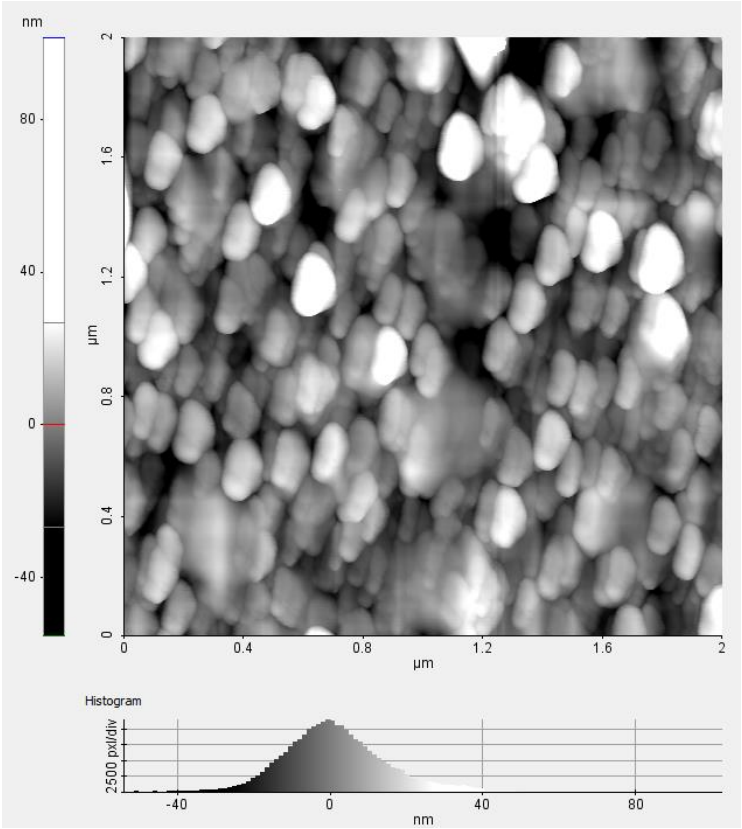
Ainda que a qualidade das micrografias não seja muito alta, analisando a Figura 41, observa-se que superfície da amostra de GaAs, se apresenta bem heterogênea, com partículas de diferentes tamanhos, comprovando que o material não é um monocristal, apresentando grãos circulares e da ordem de alguns nanômetros.

A baixa qualidade das imagens, principalmente da seção transversal, deve estar relacionada à resolução conseguida na operação, além da possível influência do corte transversal realizado na amostra. Supõe-se que seria melhor utilizar um microscópio eletrônico de varredura que possui uma fonte de emissão por campo ou emissão Schottky, pois o de fonte termoiônica (que foi utilizada para realizar as medidas) possui menor resolução que estes.

Na Figura 42 são apresentadas micrografias obtidas por AFM para a amostra GER2. Em (a) tem-se a representação da topografia em 3D e em (b) tem-se a superfície bidimensional, sendo possível identificar as dimensões dos grãos. Na Figura 43, também é apresentada a superfície em 2D, porém, devido a formação de um aglomerado de dimensões bem maiores que os demais, não foi possível simular a topografia em 3D. Tais medidas foram realizadas no modo não-contato.



(a)



(b)

Figura 42 – Micrografias obtidas por AFM da amostra GER2, onde (a) é a topografia em 3D e (b) é a superfície em 2D.

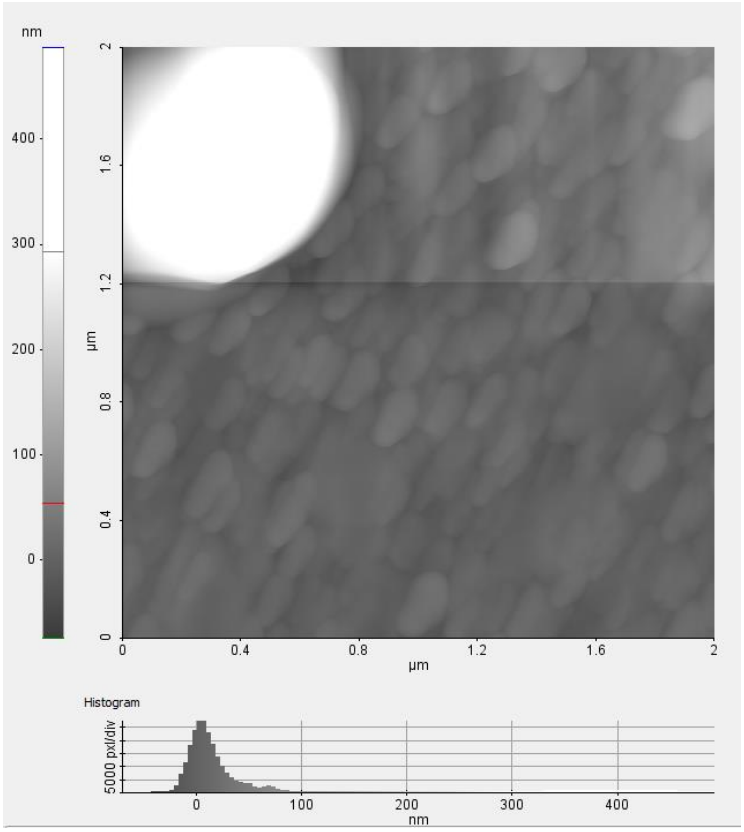
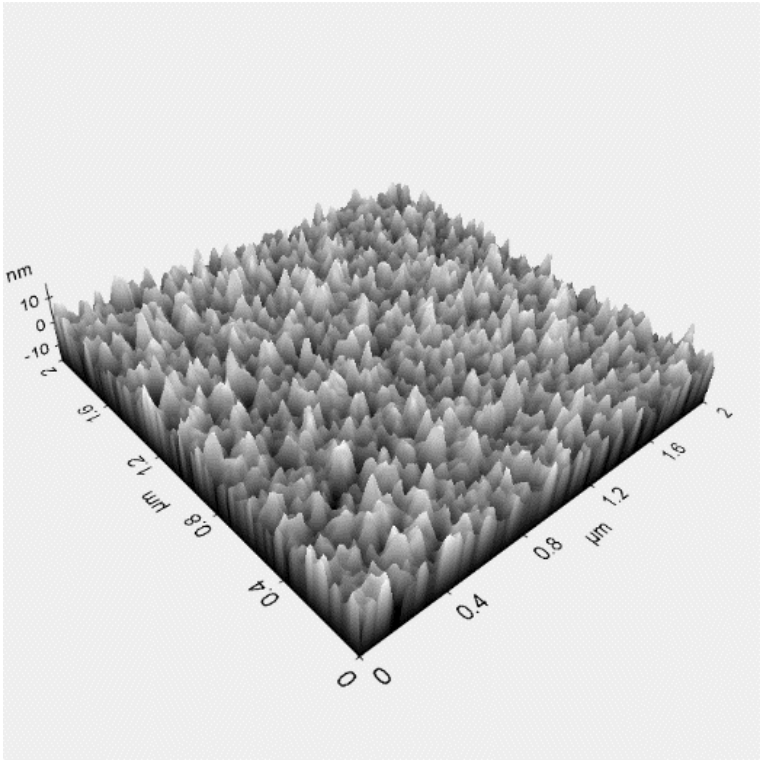


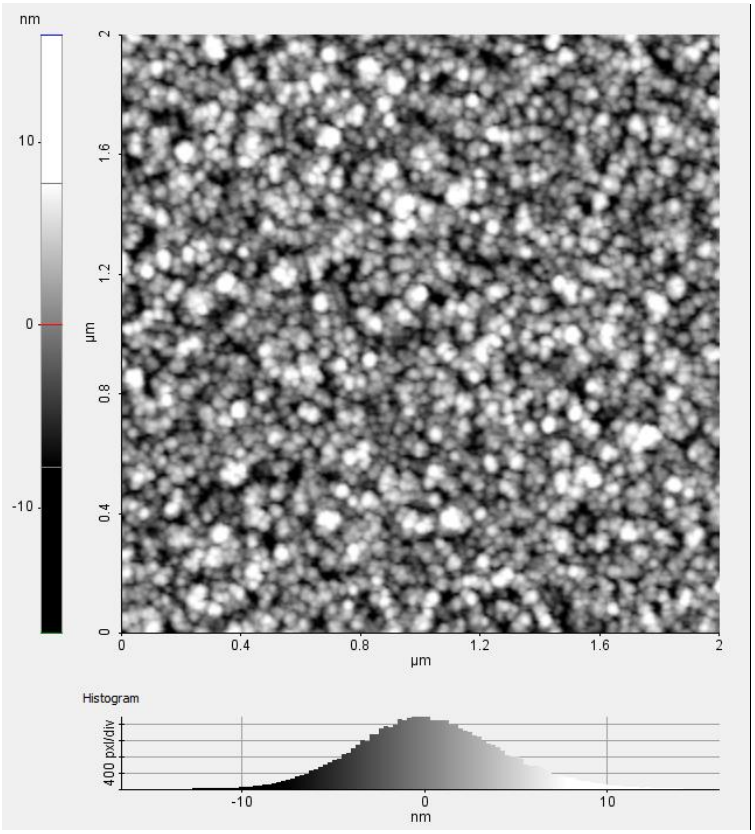
Figura 43 – Micrografias obtidas por AFM representando a topografia da amostra GER2.

É possível observar nas figuras 42 e 43, que há grãos arredondados com dimensões bem variadas, mas principalmente da ordem de grandeza de 0,2µm, e com uma "altura" da ordem de 40-80nm. Na Figura 43, é válido ressaltar que há um grande aglomerado com diâmetro de 0,8µm e com uma "altura" de aproximadamente 200nm.

Na Figura 44, a seguir, é apresentada a micrografia de AFM para a amostra GSP1, onde novamente temos que (a) é a representação da topografia em 3D e em (b) da superfície bidimensional, lembrando que na operação do sistema de medida foi utilizado o modo contato.



(a)



(b)

Figura 44 - Micrografias obtidas por AFM da amostra GSP1, onde (a) é a topografia em 3D e (b) é a superfície em 2D.

Nas micrografias da Figura 44, fica evidente que a superfície apresenta grãos de menores dimensões quando comparados com a amostra GER2 (Figura 42). Tais grãos são mais pontiagudos e com uma "altura" na ordem de 10nm, sugerindo que o filmes depositados por *sputtering* são mais irregulares do que os filmes depositados por evaporação resistiva. Tal superfície pode influenciar na aderência do SnO_2, como será discutido a seguir.

6.1.3.Heterojunção GaAs/SnO_2:1%Ce^{3+}

A Figura 45 apresenta um gráfico de absorbância em função do comprimento de onda (UV-visível) para a amostra SG1 da heterojunção SnO_2:1%Ce^{3+}/GaAs.

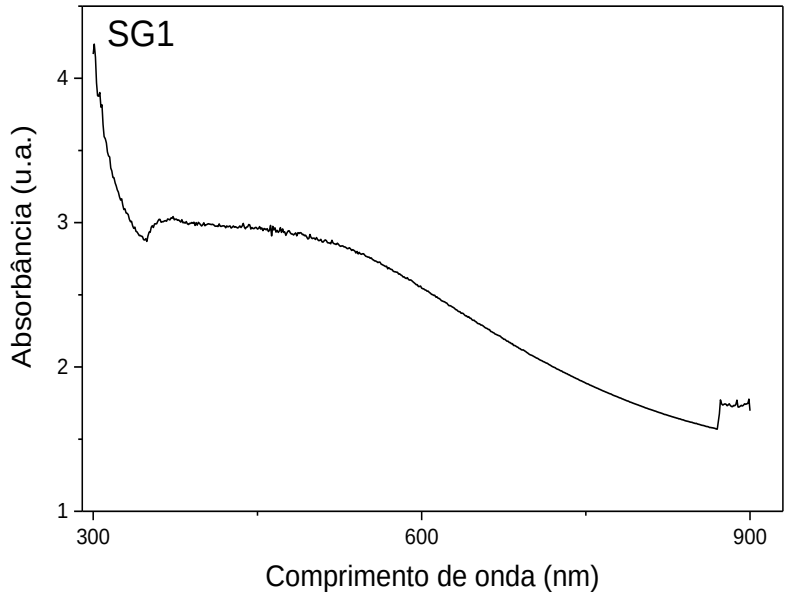


Figura 45 - Absorbância Óptica na amostra SG1 da heterojunção SnO_2:1%Ce^{3+}/GaAs.

Quando comparado com a amostra GER1 (Figura 32), observa-se que o espectro de transmitância mostrado na Figura 45 é dominado por GaAs, sendo este o que tem maior absorção.

A Figura 46 mostra dados de transmitância no UV-visível para amostra GS1 da heterojunção GaAs/SnO_2:1%Ce^{3+}. O detalhe da figura traz o espectro de absorbância deste filme, onde se observa que a amostra possui uma alta absorção na região de 400nm (região do ultravioleta).

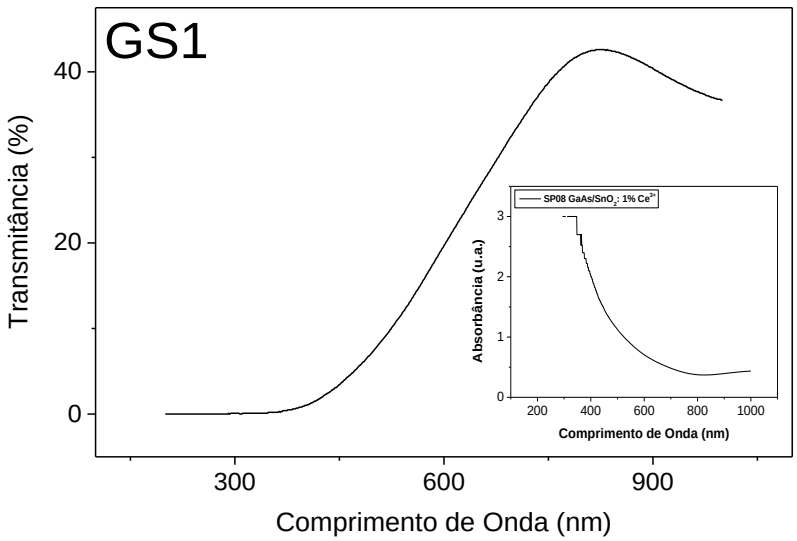


Figura 46 - Transmitância na região do UV-visível para o filme fino constituinte da heterojunção de GaAs/ SnO_2:1%Ce^{3+} (amostra GS1). No detalhe: espectros de absorbância.

A Figura 47 mostra dados de absorbância no UV-IV para amostra GS2 da heterojunção GaAs/SnO_2:1%Ce^{3+}. O detalhe da figura traz o espectro de transmitância dessa amostra.

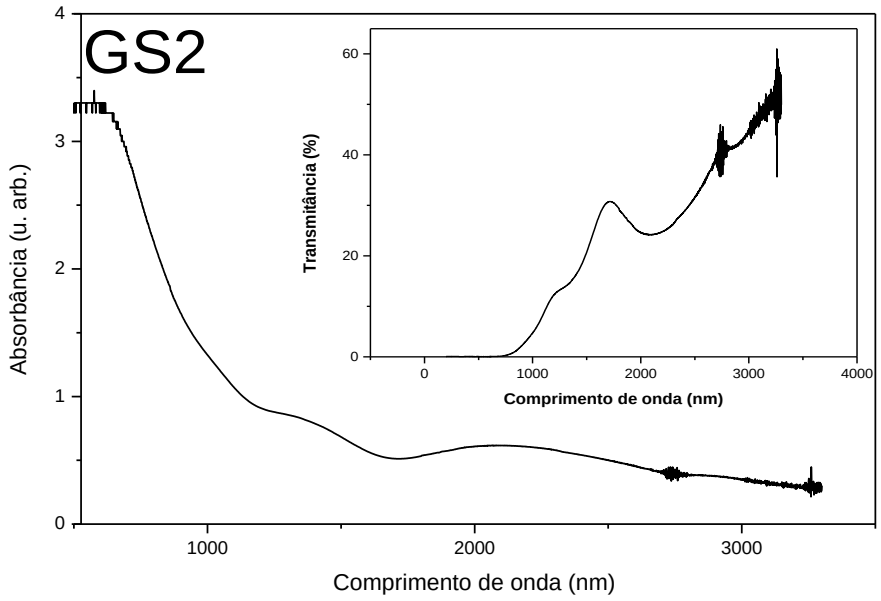


Figura 47 – Absorbância na região do UV-IV para o filme fino constituinte da heterojunção de GaAs/ SnO_2:1%Ce^{3+} (amostra GS2). No detalhe: espectros de transmitância.

Comparando os espectros das figuras 45, 46 e 47, nota-se que existe uma discordância no intervalo de comprimento de onda nos espectros de transmitância e absorbância devido a cada medida ter sido realizada em espectrofotômetros diferentes. Contudo, para mesmos valores de energia, e consequentemente mesmo valores de comprimento de onda, as amostras possuem mesmo comportamento e valores muito próximos.

Vale ressaltar que nas três amostras, o GaAs tem predominância nos espectros, o que faz com que os espectros das amostras da heterojunção sejam muito parecidos com valores muito próximos com os espectros dos filmes de GaAs.

Na Figura 48 tem-se os dados de absorbância no UV-IV para amostra GS3 da heterojunção GaAs/SnO_2:1%Ce^{3+}. O detalhe da figura traz o espectro de transmitância dessa amostra. Observa-se que há uma baixa absorbância ao longo do espectro e uma baixa transmitância (em torno de 45%), estando em desacordo com outros espectros para amostras constituintes da heterojunção GaAs/SnO_2:1%Ce^{3+}. Isso ocorre pois neste caso, o substrato utilizado foi de Si (100).

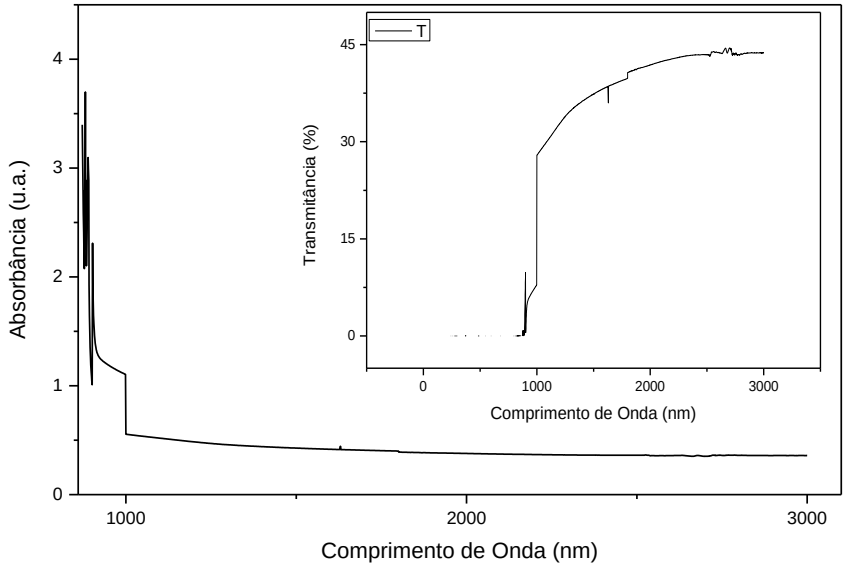


Figura 48 - Absorbância na região do UV-IV para o filme fino constituinte da heterojunção de GaAs/ SnO_2:1%Ce^{3+} (amostra GS3). No detalhe: espectros de transmitância.

As Figuras 49 e 50 mostram medidas de fotoluminescência à temperatura ambiente para as amostras GS2 e GS4 de heterojunção SnO_2:1%Ce^{3+}/GaAs, juntamente com a fotoluminescência feita com o laser de Kr^+dos substratos de cada amostra (silux 5 e vidro soda-lime).

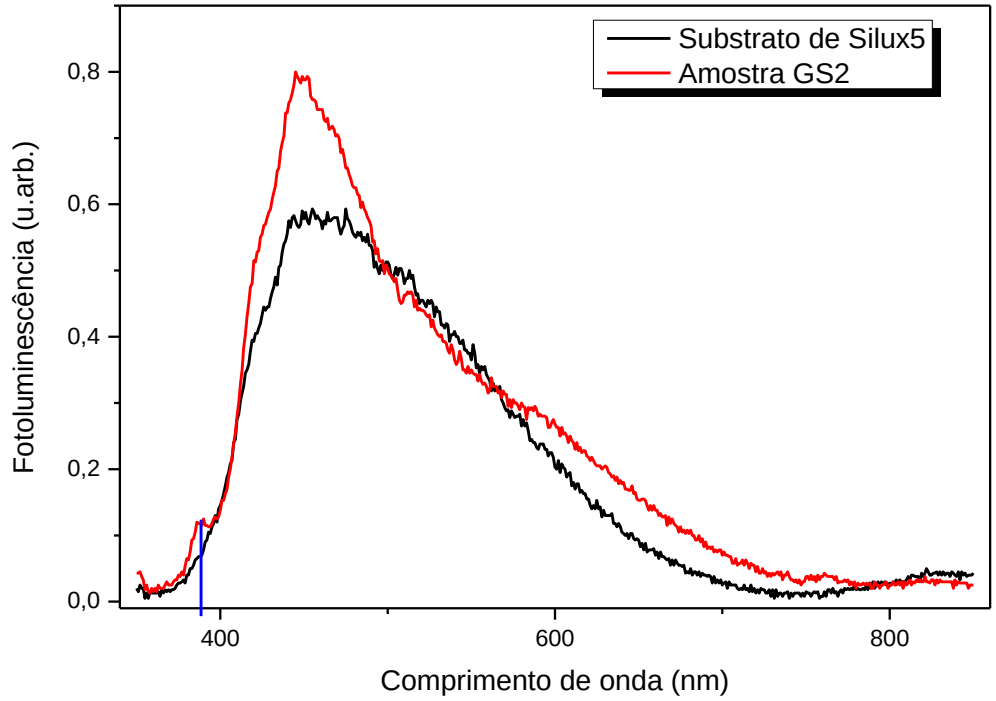


Figura 49 - Medidas de fotoluminescência para a amostra da heterojunção GS2.A barra azul indica o valor de uma emissão da amostra coincidente com uma emissão do Ce^{3+}. Medidas realziadas à temperatura ambiente.

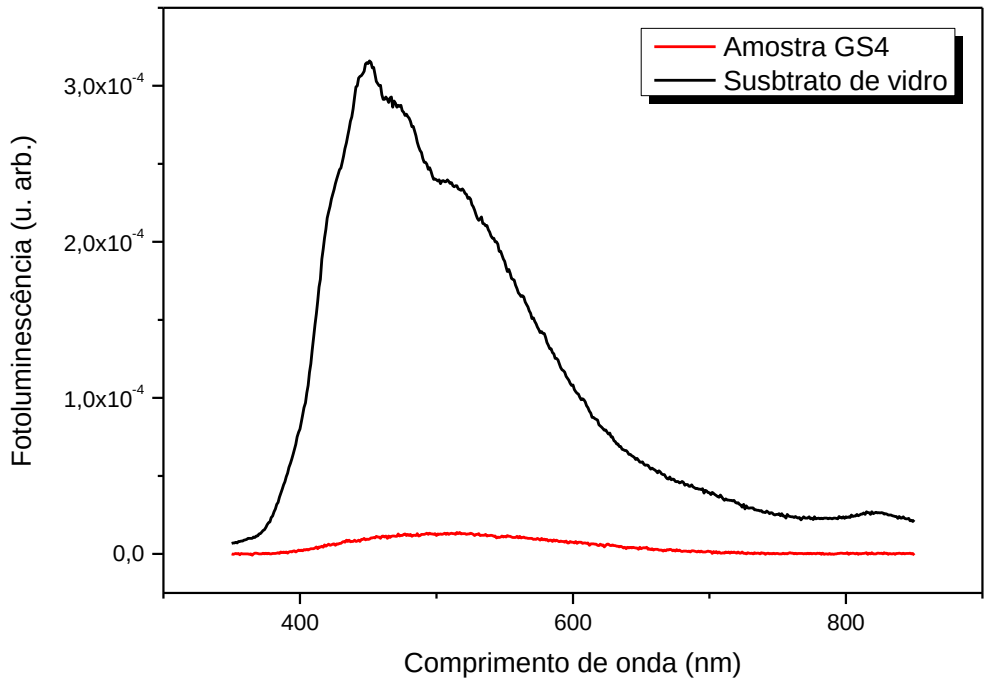


Figura 50 - Medidas de fotoluminescência para a amostra da heterojunção GS4. Medidas realziadas à temperatura ambiente.

A amostra GS2, cuja fotoluminescência é mostrada na Figura 49, apresenta uma banda em 390nm, correspondendo justamente a energia de transição do Ce^{3+} do 5d para o nível 4f ($^2F_{5/2}$) (VIANA e PAES, 2005; BIAN et. al., 2013). É sabido que o Ce^{3+} possui duas bandas de emissão, correspondendo às transições de menor estado excitado que vai do $^2F_{5/2}$ para o $^2F_{7/2}$ em termos de divisão dos estados fundamentais 4f. Alguns trabalhos sugerem que o Ce^{3+} possui bandas de emissão para o nível 5d→4f em torno de 350/420 ($^2F_{5/2}$) e 380/470nm ($^2F_{7/2}$) (BIAN et. al., 2013; VIANA e PAES, 2005; OGAWA et. al., 2011; SUN et. al., 2011; FANG et. al., 2014). No espectro da Figura 49, foi encontrado um valor de emissão (390nm) do Ce^{3+} em concordância com o nível 5d→$^2F_{5/2}$ (350/420nm). É evidente que o substrato tem grande contribuição no sinal de emissão da amostra, porém, há diferentes regiões onde não há influência do substrato, o que leva a crer que existe também emissão do Ce^{3+} na heterojunção.

Vale ressaltar, que nesta amostra, o SnO_2 não ficou depositado de maneira uniforme, o que será discutido na sequência do texto.

Na amostra GS4 da Figura 50, fica evidente que o filme da heterojunção absorve a energia do feixe ao longo de todo espectro, agindo como um escudo e diminuindo drasticamente a fotoluminescência do substrato de vidro. Vale lembrar que o mesmo ocorreu com a amostra S500 de SnO_2 (Figura 24), contudo, o filme da heterojunção (GS4) teve um menor sinal de emissão quando comparado com a amostra S500.

Em seguida, na Figura 51, são apresentadas medidas de fotoluminescência da amostra GS2 para diferentes temperaturas, no intervalo 25K a 300K, usando o laser de Cd-He. Os dois principais picos, entre 365 e 386nm são emissões do porta-amostra de cobre. Devido à forte intensidade do laser, este acabou por excitar o porta-amostra de cobre do criostato, sendo que a emissão do mesmo é mostrada em maiores detalhes na Figura 52. Neste caso, foram feitas medidas somente para o porta-amostra. As emissões em azul (para 10 e 300K) são os sinais especificamente do porta-amostra de cobre, e na última curva, o espectro foi feito utilizando um substrato de Si (100).

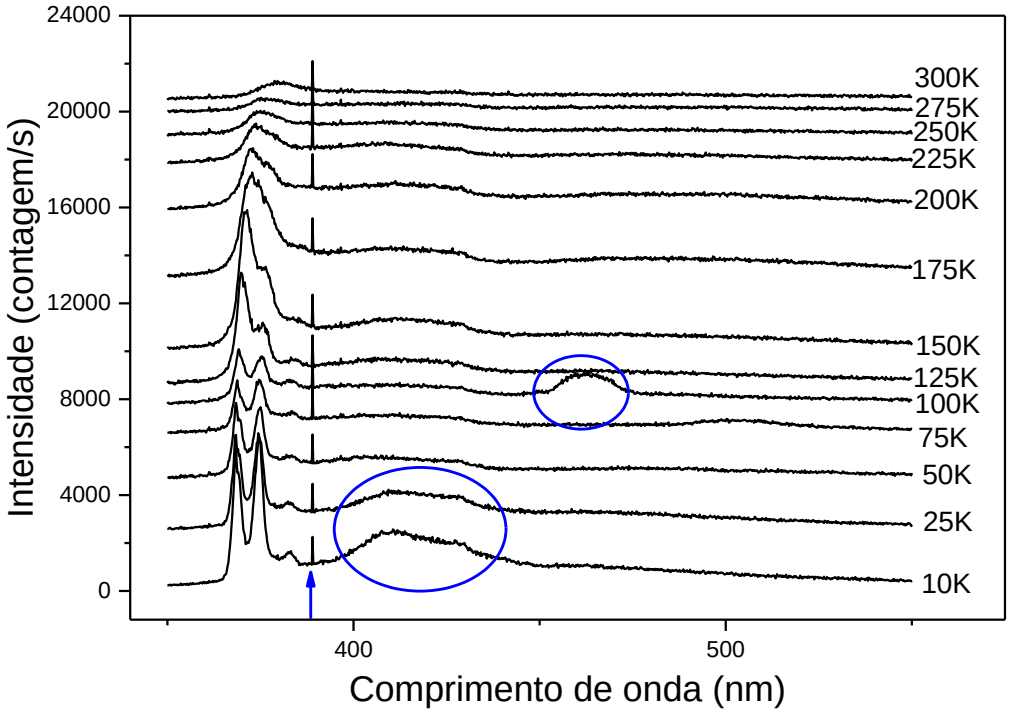


Figura 51 - Medidas de fotoluminescência para a amostra da heterojunção GS4 para diferentes temperaturas. A seta e os círculos em azul representam possíveis fotoluminescências do Ce^{3+}.

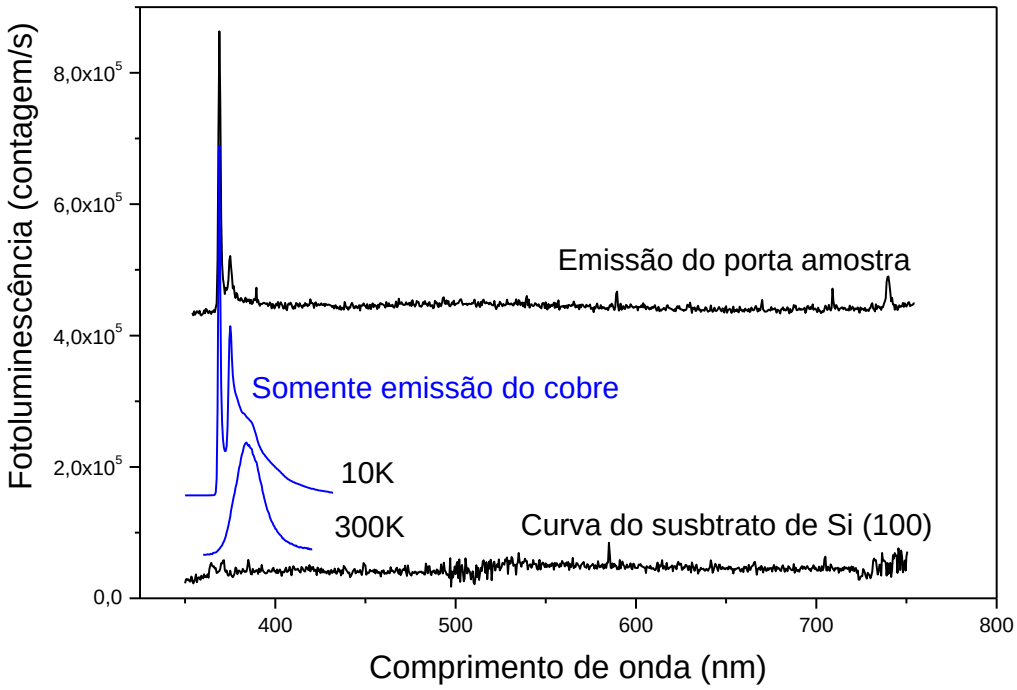


Figura 52 - Medidas de fotoluminescência para o porta amostra do criostato e utilizando um substrato de Si (100)

As emissões em azul, são exclusivamente do porta-amostra de cobre, e utilizando um substrato de Si (100) sobre o porta-amostra, não foi observada nenhuma emissão referente ao cobre.

Na PL da heterojunção (Figura 51), nota-se que há uma emissão definida em 390nm, indicada por uma seta azul, com um valor aproximado de 382nm, correspondente a emissão do cério do nível 5d→4f ($^2F_{5/2}$). Outras duas bandas largas foram identificadas para as temperaturas de 10 e 25K (assinaladas em azul na figura 51), indo de 390 a 445nm, podendo ser referentes à emissão do cério tanto do nível 5d para o subnível $^2F_{7/2}$ (em 382nm) como para $^2F5_{/2}$ (em 420nm). Em 100K, é possível visualizar uma banda com máximo em 460nm (também assinalada em azul), valor próximo de 470nm, o que corresponde a emissão do cério em 5d→4f ($^2F_{7/2}$) (BIAN et. al., 2013; VIANA e PAES, 2005; OGAWA et. al., 2011; SUN et. al., 2011; FANG et. al., 2014). Foi observada uma banda com máximo em 460nm para a temperatura de 100K e surpreendentemente ela desaparece em 125K.

A Figura 53 mostra o difratograma de raios X para a heterojunção SnO_2: Ce^{3+}/GaAs, em que são identificados os picos mais intensos apresentados, com base nos dados das fichas padrão GaAs: 32-0389 e SnO_2: 03-1116 (JCPDS, 2003).

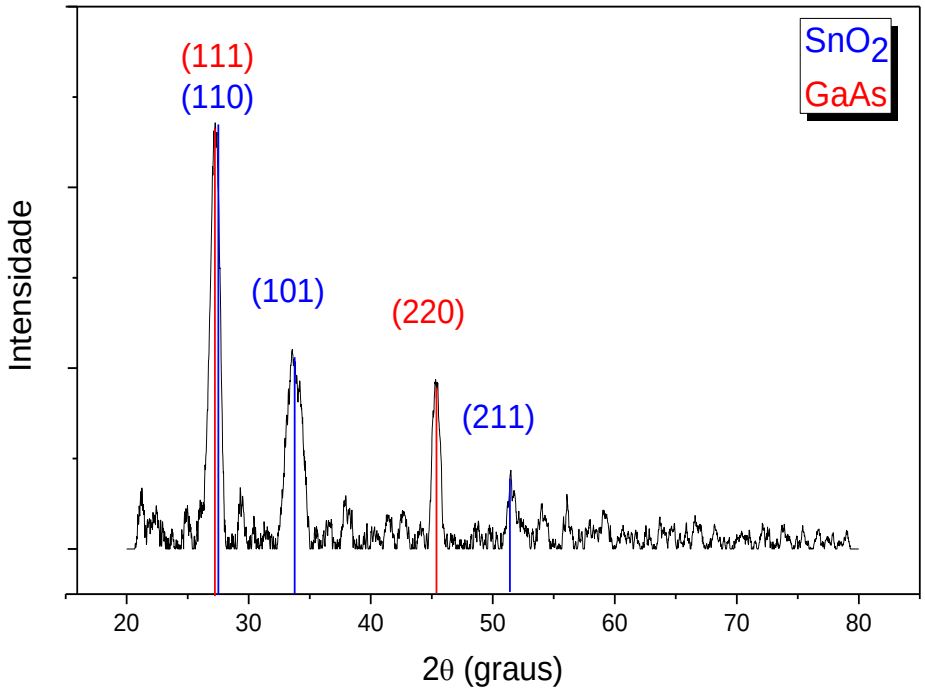


Figura 53 - Difratograma de Raios X para a heterojunção SnO_2/GaAs (amostra SG1). Os picos identificados com a cor vermelha são picos característicos do material GaAs. Os picos identificados com a cor azul são característicos de SnO_2.

No difratograma da Figura 53, é possível observar tantos picos característicos de GaAs quanto picos característicos de SnO_2, estando ambas consistentes com as fichas padrão JCPDS ICDD 2003, nº32-0389 e nº 03-1116 respectivamente. Os planos (111) e (220) são picos característicos de GaAs, e, os planos (110), (101) e (211) são característicos de SnO_2. Não são observados picos referentes ao dopante Cério. Considerando que a dopagem, de 1at% é pequena, não era esperado que a geração de possíveis fases relacionadas a Ce fossem detectadas no difratograma. Além disso, a homogeneidade na distribuição de Ce atribuida, uma vez que a presença de possíveis aglomerados poderia gerar picos de Ce no difratograma.

A Figura 54 mostra o difratograma de raios X para a amostra GS1, no qual são identificados os picos mais intensos apresentados, com base nos dados das fichas padrão GaAs: 32-0389 e SnO_2: 03-1116 (JCPDS, 2003).

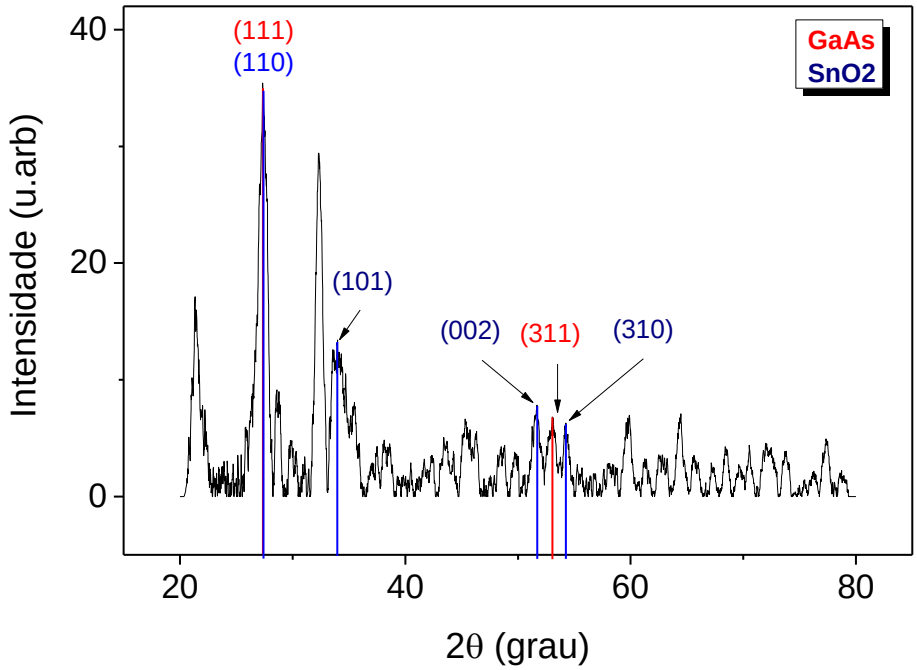


Figura 54 - Difratograma de Raios X para a heterojunção SnO_2/GaAs (amostra GS1). Os picos identificados com a cor vermelha são picos característicos do material GaAs. Os picos identificados com a cor azul são característicos de SnO_2.

Também no difratograma da Figura 54 é possível observar tantos picos característicos de GaAs quanto picos característicos de SnO_2, estando consistentes com as fichas padrão JCPDS ICDD 2003, nº32-0389 e nº 03-1116. No caso desta curva, os planos (111) e (311) são picos característicos de GaAs, e, os planos (110), (101), (002) e (310) são característicos do SnO_2. Novamente não são identificados picos referentes ao dopante Cério. Pode-se observar também que o tratamento térmico feito para a amostra da heterojunção (que antes era a amostra de GaAs GSP2) induz uma melhora na cristalinidade do GaAs, definindo melhor picos e como resultado maiores intensidades quando comparado com a Figura 39.

Na Figura 55, tem-se os difratogramas de raios X para as amostras GS2, GS3 e GS4, onde são identificados os picos mais intensos apresentados, com base nos dados das fichas padrão GaAs: 32-0389 e SnO_2: 03-1116 (JCPDS, 2003). Os difratogramas foram normalizados afim de melhor comparação dos difratogramas.

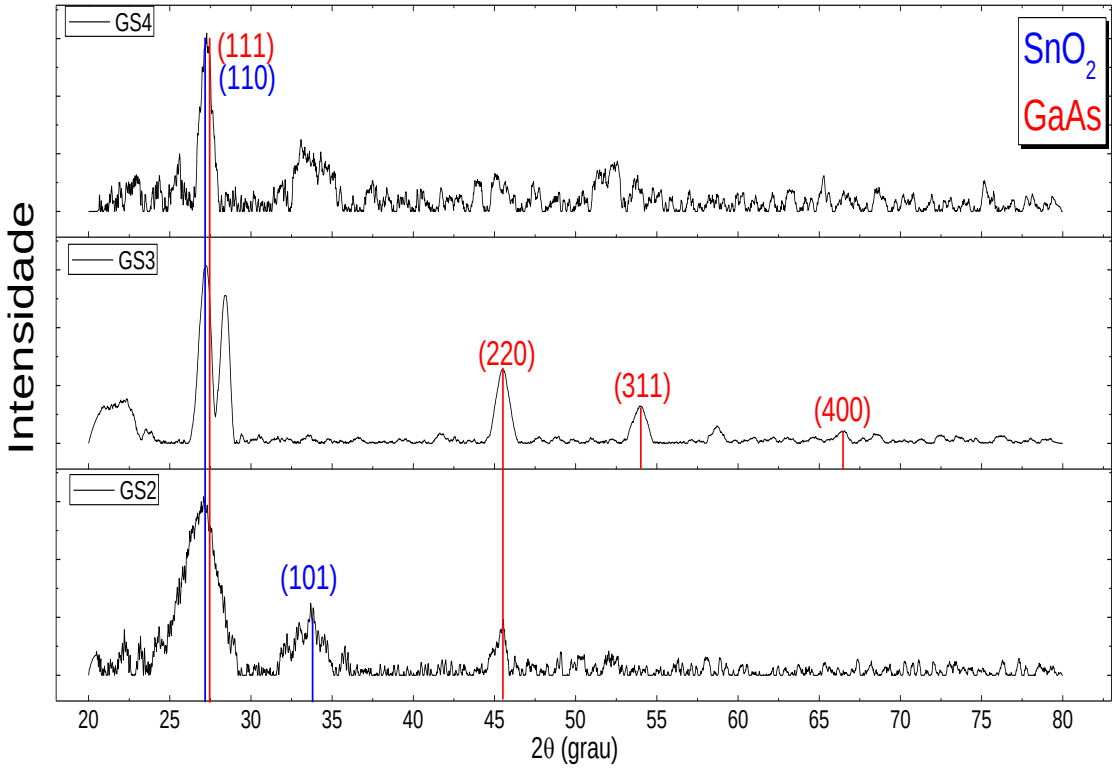


Figura 55 - Difratograma de Raios X para as amostras da heterojunção SnO_2/GaAs (amostras GS2, GS3 e GS4). Os picos identificados com a cor vermelha são picos característicos do material GaAs. Os picos identificados com a cor azul são característicos de SnO_2.

No difratograma da amostra GS2 é possível observar tantos picos característicos de GaAs quanto picos característicos de SnO_2, estando consistentes com as fichas padrão JCPDS ICDD 2003, nº32-0389 e nº 03-1116. Os planos (111), (220) são picos característicos de GaAs, e, os planos (110) e (101) são característicos do SnO_2. Novamente não são identificados picos referentes ao dopante Cério.

Já para a amostra GS3 observa-se que há predominância na identificação de picos de GaAs, depositado por *sputtering*, e pouco se identifica como picos de SnO_2. Os planos (111), (220), (311) e (400) são picos característicos de GaAs, e o plano (110) é característico do SnO_2. A falta de determinação dos planos de SnO_2 pode estar relacionada com a baixa temperatura de tratamento térmico (150ºC) e isso deve ter levado a uma baixa cristalização do SnO_2.

Através do difratograma da amostra GS4 só foi possível identificar um pico referente ao GaAs, sendo o plano (111) e um pico referente ao SnO_2. Conforme dito anteriormente, a

falta de determinação dos planos de SnO_2, pode estar relacionada com a baixa temperatura de tratamento térmico, impossibilitando a cristalização do dióxido de estanho. Todas as amostras apresentam planos consistentes com as fichas padrão JCPDS ICDD 2003, nº32-0389 para o SnO_2 e nº 03-1116 para o GaAs.

O tamanho dos cristalitos pode ser estimado através da equação de Scherrer (equação 3). Na Tabela 6 estão descritas as amostras da heterojunção, o material, bem como sua ordem de deposição em cada amostra, os ângulos e planos característicos de cada amostra, a estimativa do tamanho dos cristalitos.

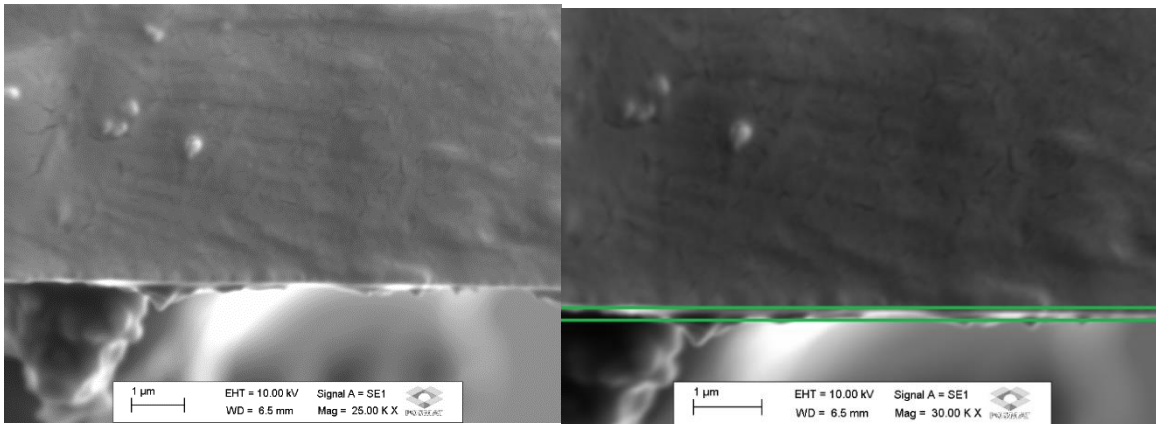
Tabela 6 – Tamanho dos cristalitos a partir de dados de difração de raios X usando a equação de Scherrer para as amostras da heterojunção SnO_2/GaAs.

Amostra	**Material**	**Ângulo**	**Plano**	**Tamanho do cristalito (Å)**
SG1	SnO_2	26,61	(110)	86
		46,58	(202)	53
		54,99	(211)	122
	GaAs	27,33	(111)	86
		45,39	(220)	106
GS1	GaAs	27,33	(111)	91
	SnO_2	26,61	(110)	91
GS2	GaAs	27,33	(111)	86
		45,39	(220)	106
	SnO_2	26,61	(110)	31
		33,96	(101)	133
GS3	GaAs	27,33	(111)	96
		45,39	(220)	88
		53,78	(311)	86
		66,10	(400)	120
	SnO_2	26,61	(110)	96
GS4	GaAs	27,20	(111)	92
	SnO_2	26,61	(110)	92

Em todas as amostras, o pico do plano (111) de GaAs coincide com o pico do plano (110) de SnO_2. O que indica provável superposição dos mesmos. Devido a essa superposição, os valores da estimativa dos cristalitos, usando esta direção, são os mesmo para cada material.

Como na amostra SG1, o tratamento térmico fora maior para o filme de SnO_2 (pois este está por baixo do filme de GaAs e foi tratado anteriormente a 500ºC), este apresentou mais picos característicos de SnO_2. Já para as outras amostras, o SnO_2 estava por cima do filme de GaAs, e devido a um tratamento térmico inferior (150ºC) quando comparado a tratamentos térmicos feitos para os filmes isolados de SnO_2 (500ºC e 1000ºC), não houve cristalização eficiente do dióxido de estanho. Em consequência, poucos picos de SnO_2 foram identificados nessas heterojunções.

A Figura 56 apresenta as micrografias obtidas por MEV da seção transversal da amostra SG1. Nela, apresenta-se: (A) ampliação em 25.000x e (B) ampliação em 30.000x com uma estimativa da espessura dos dois filmes que constituem a heterojunção (linhas verdes). Apesar da resolução, essa estimativa é para os dois filmes juntos, e não individualmente.



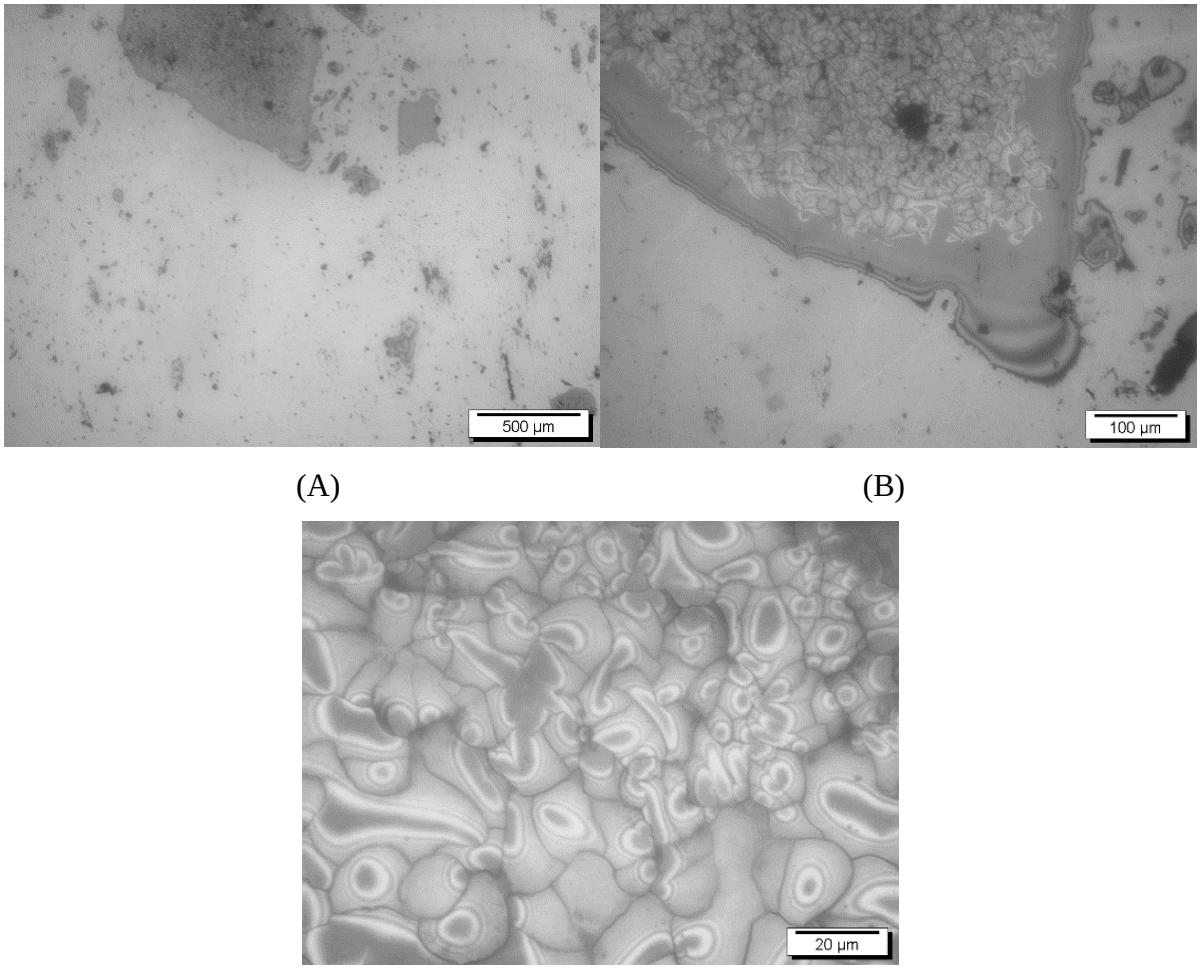
(A) (B)

Figura 56 - Micrografias obtidas por MEV da seção transversal da amostra SG1: (A) ampliação em 25.000x e (B) ampliação em 30.00x com uma estimativa da espessura dos filmes constituintes da heterojunção SnO_2:1%Ce^{3+}/GaAs.

Na região entre as linhas verdes, encontra-se uma estimativa da espessura dos filmes constituintes da heterojunção, o que está em torno de 200nm. Devido à baixa resolução das imagens e ao corte da seção transversal na mesma (conforme discutido anteriormente na seção 6.2.1) não se pode afirmar que a região delimitada pelas linhas verdes equivale exatamente aos

filmes juntos da heterojunção, pois somente o filme de GaAs possui espessura de aproximadamente 250nm (medida pelo sensor da evaporadora), isso sem considerarmos o de SnO_2.

A Figura 57 mostra imagens de Microscopia Óptica da amostra GS2 para um aumento de 25, 200 e 500x.



(A) (B)

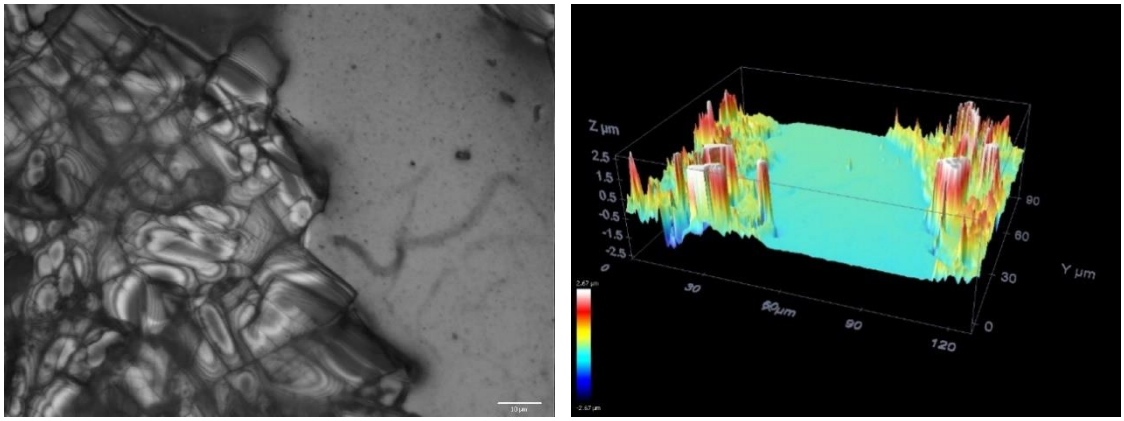
(C)

Figura 57 - Micrografias obtidas por Microscopia Óptica da amostra GS2: (A) aumento de 25x, (B) 200x e (C) 500x

As figuras 58 (A) e (B) permitem observar que o filme de SnO_2 não ficou distribuído de maneira uniforme sobre o filme de GaAs depositado por *sputtering*, indicando a formação de aglomerados. Essa má aderência do filme de SnO_2 sobre o filme de GaAs depositado por *sputtering*, pode estar relacionada com a rugosidade do filme de GaAs, a relação da tensão entre

o filme e a solução de SnO_2. Uma baixa rugosidade pode induzir a uma baixa relação da tensão entre um material com o outro e com isso uma baixa aderência e crescimento do filme. Conforme dito anteriormente, houve grande dificuldade na deposição do filme de SnO_2 sobre GaAs por *sputtering*, pois o filme de SnO_2 não aderia sobre o filme de GaAs. Devido a isso foram depositadas 35 camadas e a partir disto foi possível identificar mais de um pico referente ao SnO_2 (conforme o difratograma da Figura 48). As consequências dessa má aderência serão melhor discutidas a seguir.

A Figura 58 mostra imagens obtidas por Microscopia Confocal para a amostra SG1. Nela, temos: (A) ampliação em 100x e em (B) vista topográfica. Com base em dados da topografia, foi possível fazer uma estimativa da espessura do filme de SnO_2. Esses dados se encontram na Figura 59.



(A) (B)

Figura 58 - Micrografias obtidas por Microscopia Confocal da amostra GS2: (A) ampliação de100x da vista superficial e (B) topográfica.

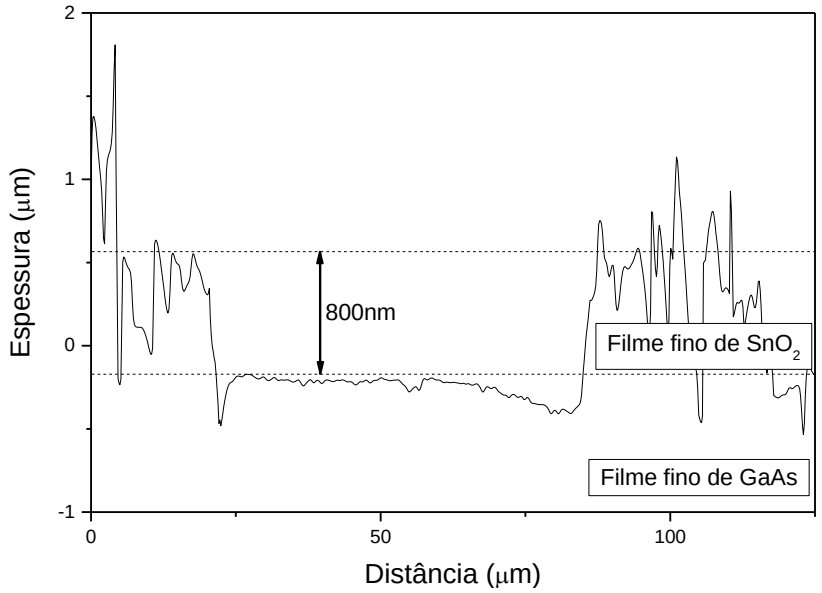
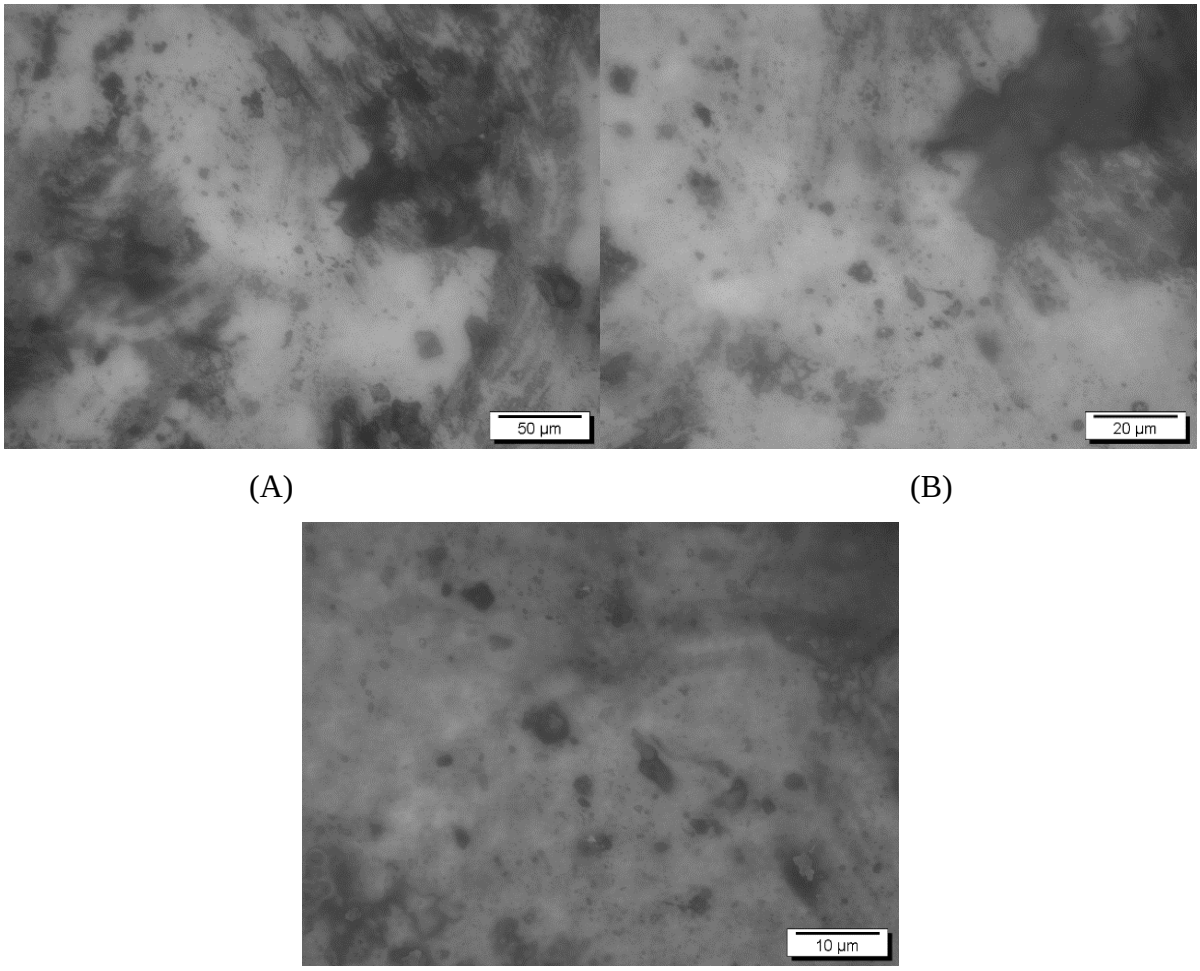


Figura 59 - Estimativa da espessura do filme de SnO2 na amostra GS2, obtida a partir de Microscopia Confocal.

Foi possível estimar a espessura do filme de SnO_2 que é da ordem de 800nm, que pode ser visto claramente na Figura 59. Entretanto isso não quer dizer que todo o filme possui essa espessura, pois esse valor é para os aglomerados (“ilhas”) de SnO_2 sobre GaAs, consequência da má aderência e da necessidade de diversas camadas de deposição, como discutido anteriormente. Houve dificuldade em realizar a deposição e para isso foram feitas 35 camadas, resultando a imagem mostrada na Figura 57.

A Figura 60 apresenta imagens de Microscopia Óptica da superfície da amostra GS3 a um aumento de 200, 500 e 1000x.



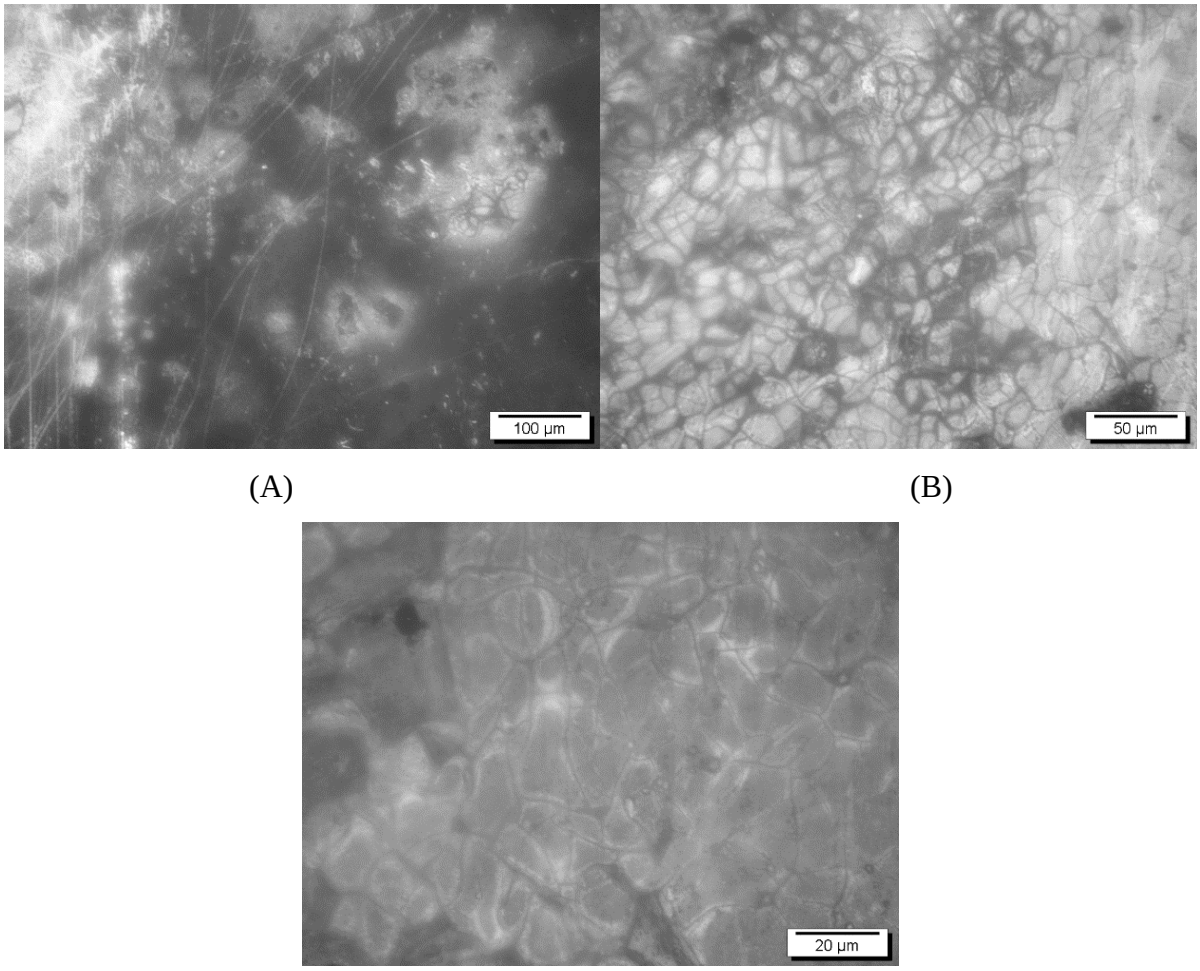
(A) (B)

(C)

Figura 60 - Micrografias obtidas por Microscopia Óptica da amostra GS3: (A) aumento de 200x, (B) 500x e (C) 1000x.

Novamente tem-se a superfície de um filme de SnO_2 sobre um filme de GaAs. Observa-se que há poucos aglomerados de SnO_2 e com dimensões menores, inclusive quando comparados com a amostra GS2 (Figura 57 (C) comparada com a Figura 60 (B)).

A Figura 61 apresenta imagens de Microscopia Óptica da amostra GS4 a um aumento de 100, 200 e 500x para a superfície da amostra.



(A) (B)

(C)

Figura 61 - Micrografias obtidas por Microscopia Óptica da amostra GS4: (A) aumento de 100x, (B) 200x e (C) 500x

Através da Figura 61 é possível observar que aqui também há formação de aglomerados de SnO_2 sobre o filme de GaAs depositado por evaporação resistiva. Todavia, esses aglomerados são em menor escala quando comparados com filmes de GaAs depositados por *sputtering*, conforme observado na Figura 56. Sendo assim, é possível observar, tanto através das imagens de microscopia óptica como de microscopia confocal que o SnO_2 possui melhor aderência em filmes de GaAs depositados por evaporação resistiva do que por *sputtering*. Isso pode estar relacionado com a rugosidade da superfície do filme, a alta densidades de defeitos e baixa tensão entre um filme e outro (TATSCH, 2000), conforme já mencionado. Devido ao GaAs depositado por evaporação resistiva apresentar uma morfologia mais heterogenia com partículas de diferentes tamanhos, o que implica numa rugosidade maior em comparação com filmes de GaAs depositado por *sputtering*, a evaporação resistiva do filme de GaAs acaba

induzindo melhor aderência do filme de SnO_2 depositado por *sol-gel*, tanto pelo método *dip-coating* como para o *spin-coating*.

6.2.Propriedades elétricas

Nesta seção são apresentados os principais resultados obtidos referentes ao comportamento elétrico de filmes finos de GaAs e da heterojunção SnO_2: Ce^{3+}/GaAs. Diversos estudos em nosso grupo já vêm sendo realizados a respeito da investigação elétrica em filmes finos de SnO_2 (PINHEIRO, 2008; FLORIANO, 2008; MORAIS, 2008; PINEIZ, 2009; BARBOSA-JÚNIOR, 2010; FLORIANO, 2012; SILVA, 2012; RAVARO, 2013), gerando dados conclusivos sobre este material. De modo que, como prioridade, foram realizadas medidas em filmes finos de GaAs e da heterojunção. A caracterização elétrica foi realizada através de medidas de corrente elétrica em função da tensão aplicada em diferentes temperaturas (*IxVxT*), de resistência elétrica em função da temperatura (*RxT*), a partir das quais foram gerados dados de resistividade em função da temperatura (ρxT). Em ambos os casos, foram realizadas tanto medidas no escuro como sobre o efeito de diferentes fontes de luz: 1) quarto harmônico de um laser de Nd:YAG (de 266nm), 2) laser He-Ne (de 628nm) e 3) LED InGaN (440-460 nm).

6.2.1.GaAs

Medidas de corrente em função da tensão aplicada para a amostra GER1, com contatos metálicos de índio, são mostradas na Figura 62. Estas medidas foram realizadas utilizando "jacarés" sobre os contatos evaporados de In, ou seja, em condições ambiente de temperatura e pressão. É possível observar que a amostra apresenta um comportamento ôhmico nessas condições, ou seja, uma relação linear e simétrica a partir do ponto de tensão nula. No detalhe da Figura 62 são mostradas medidas de corrente-voltagem para a amostra GER1 de GaAs no escuro a uma temperatura de 90K onde é possível observar que a amostra ainda possui um comportamento ôhmico mesmo a baixa temperatura.

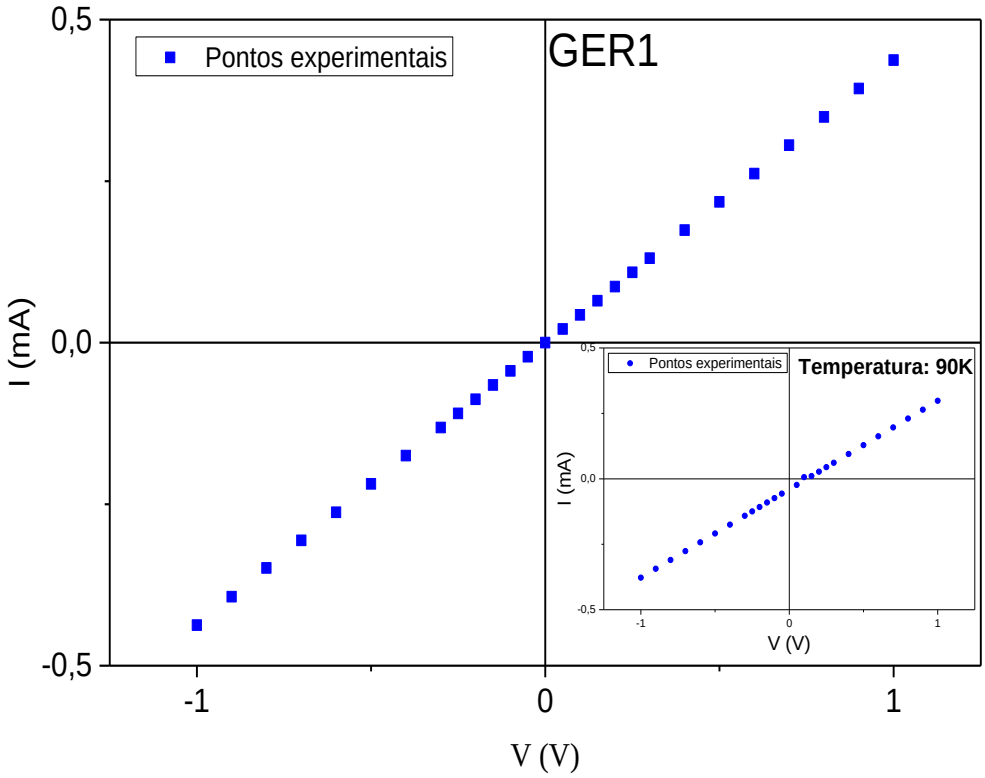


Figura 62 - IxV da amostra de GaAs GER1, com contato de metálicos de In. No detalhe são apresentadas medidas de IxV para a temperatura de 90K.

A Figura 63 mostra dados de resistividade em função da temperatura para o filme fino de GaAs (amostra GER1) com contato metálico de índio, avaliada a partir de dados de resistência em função da temperatura, realizada no escuro. Foi feita uma medida durante o resfriamento da temperatura e outra para o aumento da mesma. Pode-se observar que a resistividade da amostra em 300K é da ordem de 0,1 Ω.cm.

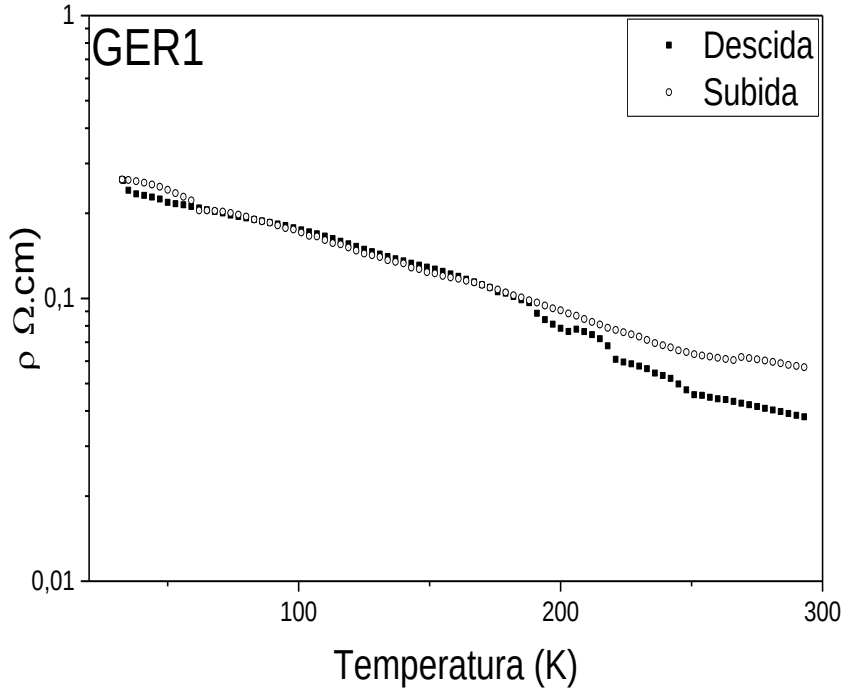


Figura 63 - Resistividade em função da temperatura para a amostra GER1 de GaAs.

6.2.2.Heterojunção GaAs/SnO_2:1%Ce^{3+}

A Figura 64 mostra medidas de resistência em função da temperatura para a heterojunção SnO_2:1%Ce^{3+}/GaAs com contato metálico de In (amostra SG1). As medidas foram realizadas no escuro e com a incidência do quarto harmônico de um laser de Nd:YAG (266nm). Relembrando que no caso de incidência luz, a amostra é irradiada com o feixe desejado por seis minutos antes de iniciar as medidas. Após a excitação, a temperatura começa a ser aumentada a as medidas de resistência elétrica são começadas.

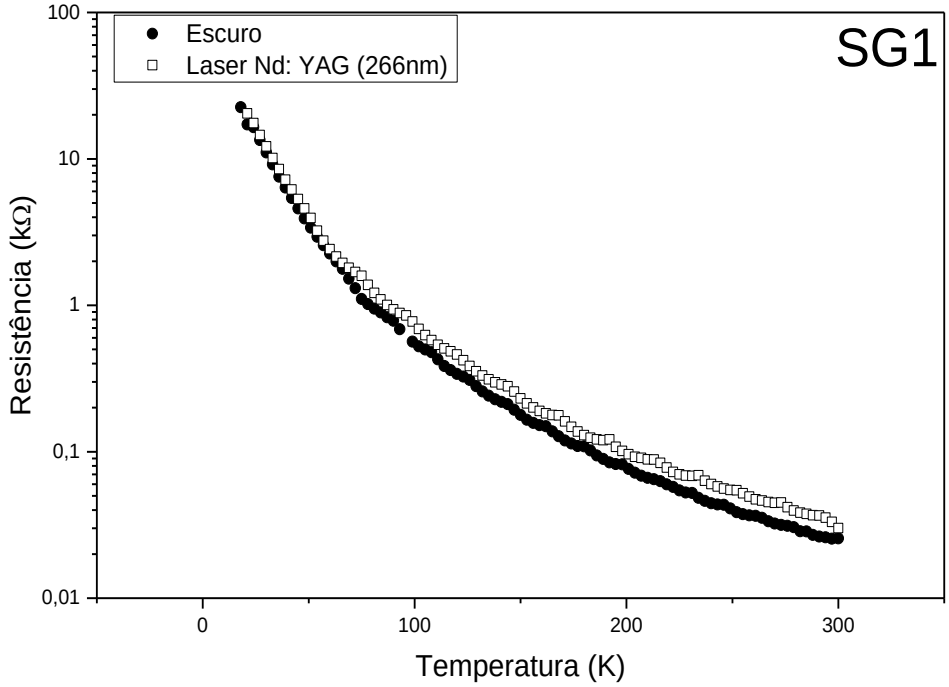


Figura 64 - Resistência em função da temperatura para a amostra SG1. As medidas foram realizadas no escuro, com uma tensão constante de um volt e sobre a incidência do laser de Nd: YAG.

Na Figura 64, pode-se verificar que a amostra possui um comportamento característico de materiais semicondutores: sua resistência aumenta com o resfriamento da temperatura. Pôde-se observar que a linha 266nm (quarto harmônico) do laser de Nd:YAG pouco influencia a amostra, ou seja, provavelmente a região do ultravioleta possui energia muito alta, comparada ao *bandgap* de GaAs, que é o filme depositado na parte superior da amostra, e que portanto, deve receber a irradiação da luz. Além disso, o fato da camada de GaAs ser mais externa, faz com que a mesma aja como um escudo para uma possível excitação da camada de SnO_2, impedindo o aumento da condutividade da mesma. Isso é similar ao que aconteceu em trabalho anterior, na excitação da heterojunção SnO_2:2%Eu^{3+}/GaAs com exatamente a mesma fonte de luz (PINEIZ, 2009).

A Figura 65 mostra dados de resistividade em função da temperatura para uma amostra de heterojunção GS1. As medidas de resistência foram realizadas no escuro. No detalhe é mostrada a curva de Arrhenius, obtida a partir desses dados, graficando *ln(1/qR)* por *1000/T*, e a avaliação da energia de ativação (*Ea*) (utilizando a Equação 5) do nível ionizado para o intervalo de temperatura mais alto (nível mais profundo internamente ao *bandgap*) para a heterojunção GaAs/SnO_2:1%Ce^{3+}.

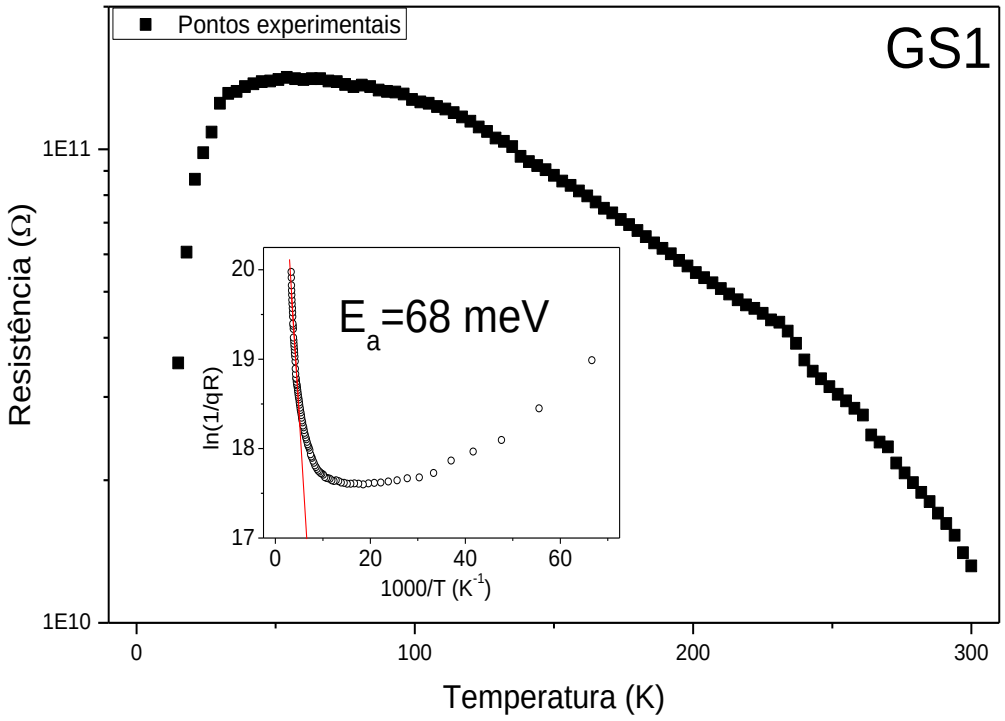


Figura 65 - Resistividade em função da temperatura para a amostra GS1 de GaAs/SnO_2:1% Ce^{3+} com contatos de In. No detalhe: Gráfico de Arrhenius.

A variação contínua na inclinação da curva de Arrhenius pode ser atribuída a uma distribuição aleatória nos sítios vizinhos ao defeito. A energia correspondente a essa distribuição de defeitos é de difícil identificação, pois a variação contínua da inclinação não permite precisar o início e o fim da curva tangente. No entanto, com o gráfico de Arrhenius podemos avaliar a energia de ativação para o nível de energia mais profunda, ionizada na faixa de variação de maior temperatura, que forneceu o valor de 68meV.

Através da Figura 65 é possível observar também uma dependência da resistência com a temperatura, característica de semicondutores. Porém, para valores abaixo de 50K aproximadamente, o comportamento observado não foi característico de semicondutores. Isso pode estar relacionado com problemas nos contatos ou na tinta de prata utilizada para colar os fios de cobre. Pode também estar relacionado com a dependência estatística da distribuição de portadores de carga com a temperatura, aliada a uma mudança da mobilidade, a qual é dominada nesses materiais pelo espalhamento no contorno de grão, e aumenta com a diminuição da

temperatura (RAVARO e SCALVI, 2011). A concentração de elétrons está diretamente relacionada à densidade de doadores, densidade de estados na banda de condução e a energia do nível de doadores (RAVARO; SCALVI; BORATTO, 2015). Assim, a resistência da amostra é uma combinação da concentração de elétrons livres e mobilidade, podendo dar origem a curva observada na Figura 65.

A Figura 66 mostra medidas de corrente-voltagem para a heterojunção da amostra SG1 feitas no escuro ou sob o efeito de diferentes fontes de luz, conforme mencionado no início da seção 6.2.2, na temperatura de 70K. A Figura 68 mostra o mesmo tipo de medida para esta amostra, porém feita na temperatura de 190K.

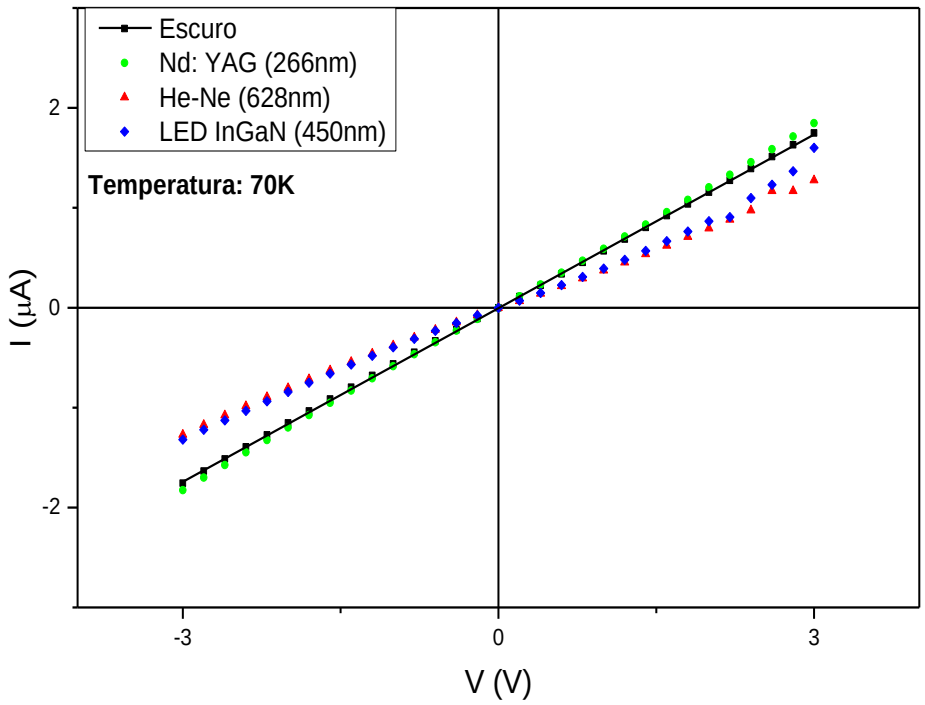


Figura 66 - Corrente em função da tensão para a amostra SG1 no escuro ou sob o efeito de diferentes fontes de luz: 1) quarto harmônico de um laser de Nd:YAG (de 266nm), 2) laser He-Ne (de 628nm) e 3) LED InGaN (440-460 nm) a temperatura de 70K.

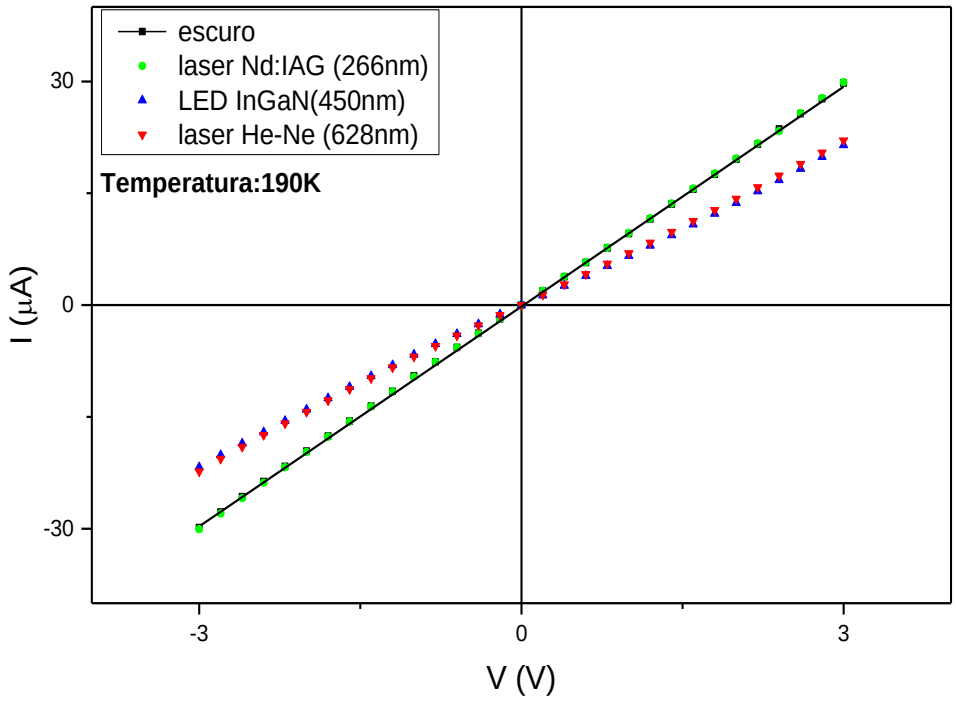


Figura 67 - Corrente em função da tensão para a amostra SG1 no escuro e sobre o efeito de diferentes fontes de luz: 1) quarto harmônico de um laser de Nd:YAG (de 266nm), 2) laser He-Ne (de 628nm) e 3) LED InGaN (440-460 nm) a temperatura de 190K.

As figuras 66 e 67 permitem observar que as amostras apresentaram um comportamento ôhmico em ambas as medidas. Quanto à incidência de diferentes fontes de luz, a camada de GaAs acaba atuando como um escudo para a maior parte das excitações, impedindo a excitação da amostra proveniente da irradiação de luz. É importante ressaltar que para a fonte de luz que possui uma energia acima do valor do *bandgap* do SnO_2 não há qualquer efeito na condutividade da amostra, contudo, é possível observar uma ligeira diminuição na condutividade da amostra para fontes de luz que possuem uma energia acima do *bandgap* de GaAs (e menor que do SnO_2). Uma possível explicação está ligada à dopagem com Ce^{3+}, que gera uma elevada concentração de íons situados no contorno de grão, pois o processo de segregação é muito extremo. Considerando os grãos localizados próximos da interface SnO_2/GaAs, tem-se uma elevada concentração de íons de Ce^{3+} localizados próximo do 2DEG da interface. Esses íons de Ce^{3+}, que atuam como aceitadores no SnO_2, podem aprisionar os elétrons advindos da ionização de pares elétron-buraco na camada de GaAs, o que pode ser melhor visualizado na ilustração da Figura 68. Paralelamente os buracos se recombinam com os elétrons do SnO_2 que é naturalmente do tipo-n, O efeito global é a diminuição da

condutividade da amostra (BUENO et. al., 2013), conforme mostra a ilustração da Figura 68 (c).

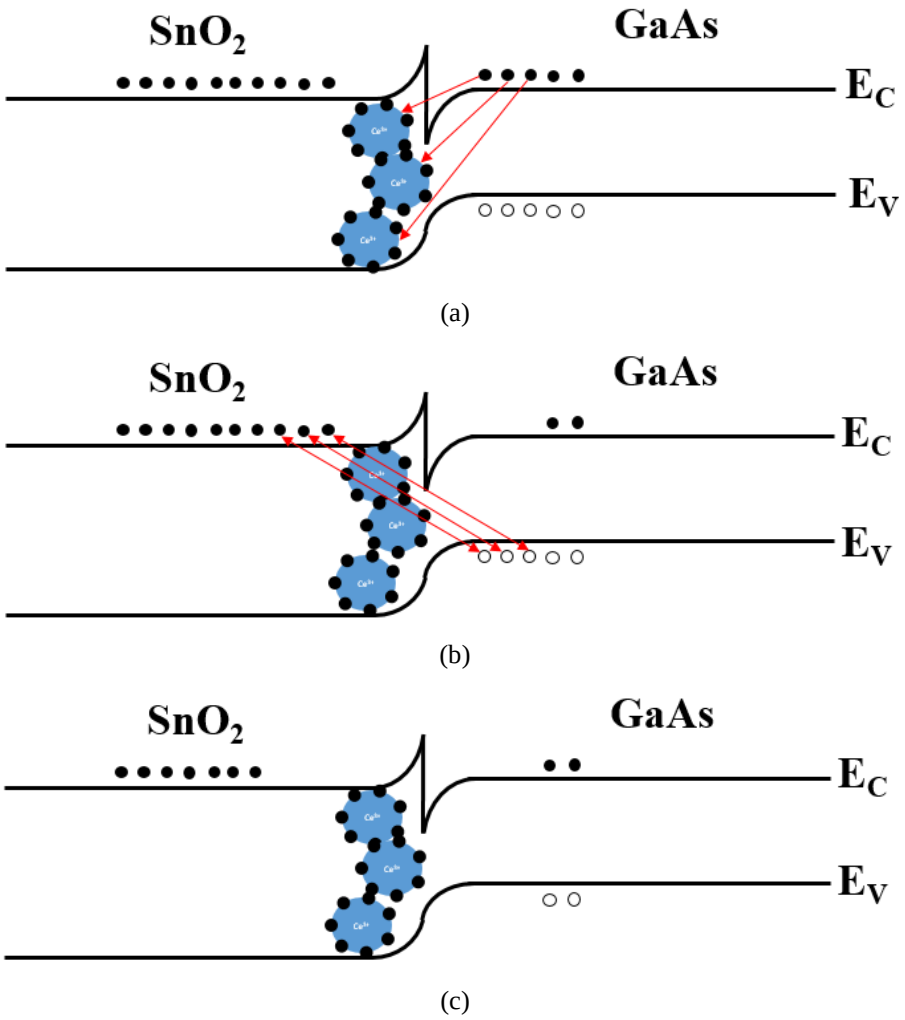


Figura 68 - (a) Íons de Ce^{3+} aprisionando elétrons do GaAs, (b) recombinação de elétrons do SnO_2 com buracos do GaAs, (c) diminuição do número de portadores.

A Figura 69 mostra medidas de corrente-voltagem para a heterojunção da amostra GS4 (lembrando que possui a ordem inversa de deposição da amostra SG1) realizadas no escuro e sobre o efeito de diferentes fontes de luz na temperatura de 70K. As fontes utilizadas são: quarto harmônico do laser de Nd:YAG (de 266nm) e LED InGaN (450nm). Já a Figura 70 mostra o mesmo tipo de medida para esta amostra, porém feita na temperatura de 190K e com as seguintes fontes de luz: quarto harmônico do laser de Nd:YAG (de 266nm), He-Ne (628nm) e

LED InGaN (450nm). As figuras estão em escala logarítmica para melhor separação das curvas e visualização. No detalhe de cada figura tem-se a mesmas medidas, mas em escala linear.

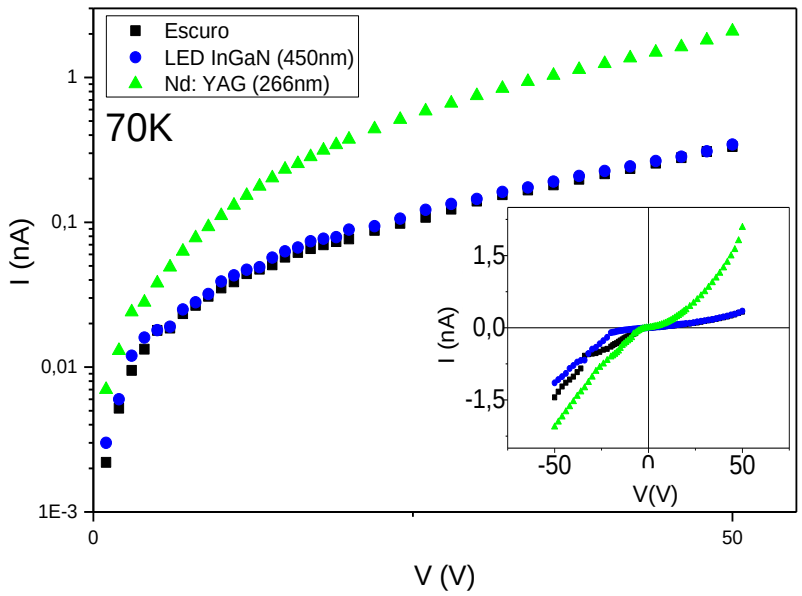


Figura 69 - Corrente em função da tensão para a amostra GS4 no escuro e sob o efeito de diferentes fontes de luz: 1) quarto harmônico de um laser de Nd:YAG (de 266nm), 2) laser He-Ne (de 628nm) a temperatura de 70K. No detalhe são apresentadas as mesmas medidas, porém em escala linear.

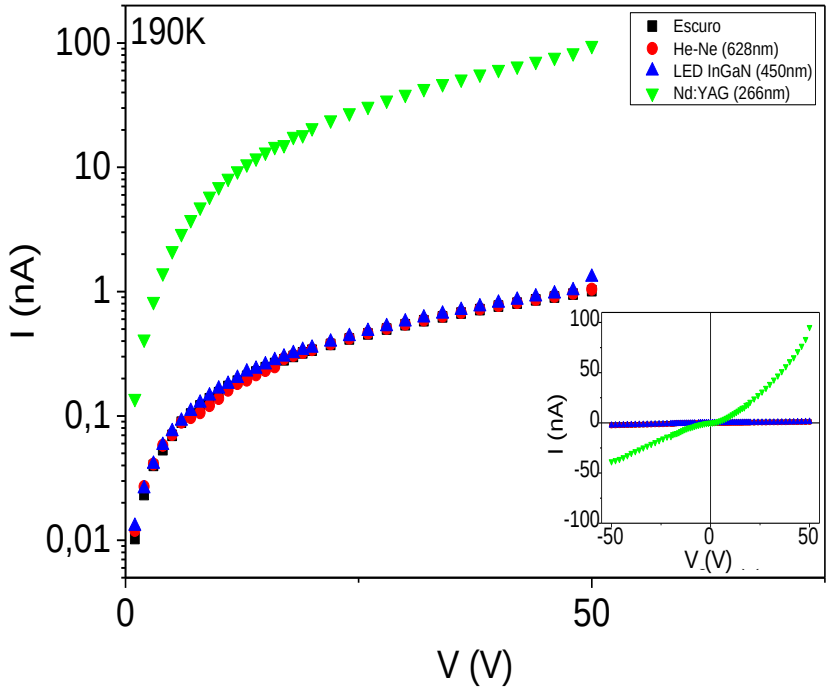


Figura 70 - Corrente em função da tensão para a amostra GS4 no escuro e sob o efeito de diferentes fontes de luz: 1) quarto harmônico de um laser de Nd:YAG (de 266nm), 2) laser He-Ne (de 628nm) e 3) LED InGaN (440-460 nm) a temperatura de 190K. No detalhe são são apresentadas as mesmas medidas, porém em escala linear.

Nas figuras 69 e 70 é possível observar que as amostras apresentaram um comportamento aproximadamente ôhmico no escuro. Em relação a iluminação com o quarto harmônico do laser de Nd:YAG, houve um aumento significativo na corrente e a parte negativa não ficou linear, pois ao excitar a amostra ela sai da condição de equilíbrio, tendendo ao valor de equilíbrio com o passar do tempo. Além disso, uma possível baixa qualidade do contato poderia induzir a barreira de potencial Schottky a se manifestar, dificultando a passagem dos portadores de carga e retificando a relação corrente-voltagem, e levando ao comportamento não linear. Porém, nota-se que isso é assimétrico. É importante ressaltar que o quarto harmônico do laser Nd:YAG possui uma energia acima do valor do *bandgap* do SnO_2 e do GaAs, o que causou uma grande excitação na amostra quando comparado com as outras fontes de luz, sendo que o laser de He-Ne pouco influenciou no comportamento da amostra, ficando com seus valores muito próximos das medidas realizadas no escuro. Independente da temperatura medida (70K e 190K) houve um efeito permanente na amostra quando excitada com quarto harmônico de Nd: YAG. Pequenas mudanças podem ser causadas quando a amostra é excitada com diferentes

fontes de luz, o que sugere a participação do canal interfacial para as propriedades de transporte, o que explicaria uma maior condutividade no escuro da heterojunção quando comparado com os materiais depositados separadamente (BUENO et. al., 2013).

Como observado anteriormente, o laser de He-Ne teve uma maior influência na excitação de amostras da heterojunção SnO_2/GaAs (BUENO et. al., 2013), contudo, para a amostra GS4, a excitação com fonte de luz de He-Ne pouco influenciou nas medidas de corrente em função da tensão (quando comparado com medidas realizadas no escuro). Como na amostra GS4 o filme de SnO_2 está por cima do filme de GaAs, este acaba sendo excitado pela fonte de luz de Nd:YAG e aparentemente apresenta uma alteração permanente na condutividade do material, nesta temperatura. O que deve estar acontecendo é que somente o SnO_2 é excitado pois a energia da fonte de luz é maior que o *bandgap* do material (3,6eV). Para as fontes de luz que possuem energias acima do *bandgap* do GaAs (1,42eV) e abaixo do *bandgap* de SnO_2 (Figura 60 e 70) não se observa nenhuma alteração significativa na corrente.

A Figura 71 mostra medidas de corrente-voltagem para a amostra GS3. Estas medidas foram realizadas em vácuo, no escuro e a temperatura ambiente.

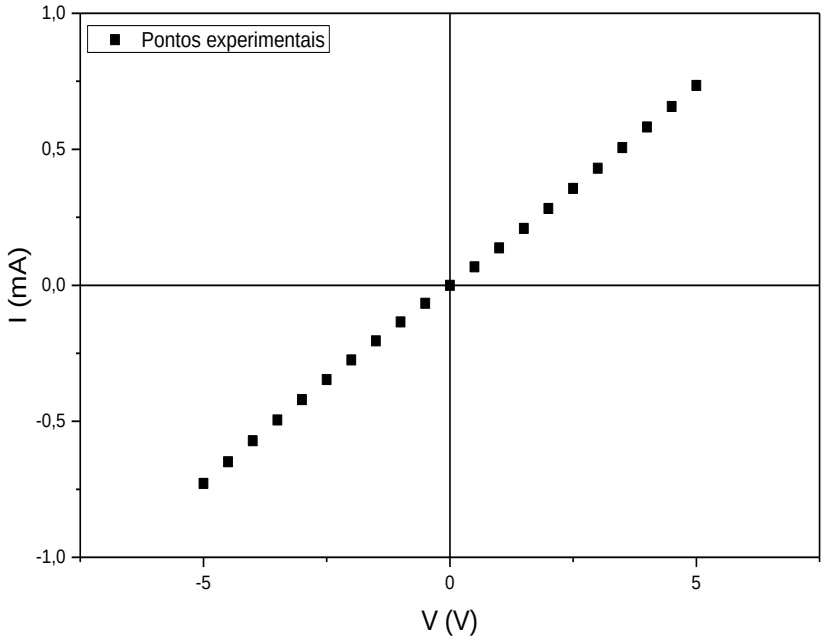


Figura 71 - Corrente em função da tensão para a amostra GS3 em condições ambiente

A curva de corrente-voltagem para a amostra GS3 apresenta um comportamento linear e simétrico, possuindo características ôhmicas do contato.

A Figura 72 mostra dados de resistência em função da temperatura para a amostra GS3 com contatos metálicos de índio e sob o efeito de diferentes fontes de luz: 1) LED InGaN (440-460 nm) e 2) Lâmpada de tungstênio-halogênio com filtro para comprimento de ondas maiores que 900nm. Para essas medidas, incidiu-se a fonte de luz na amostra durante seis minutos antes de iniciar as medidas.

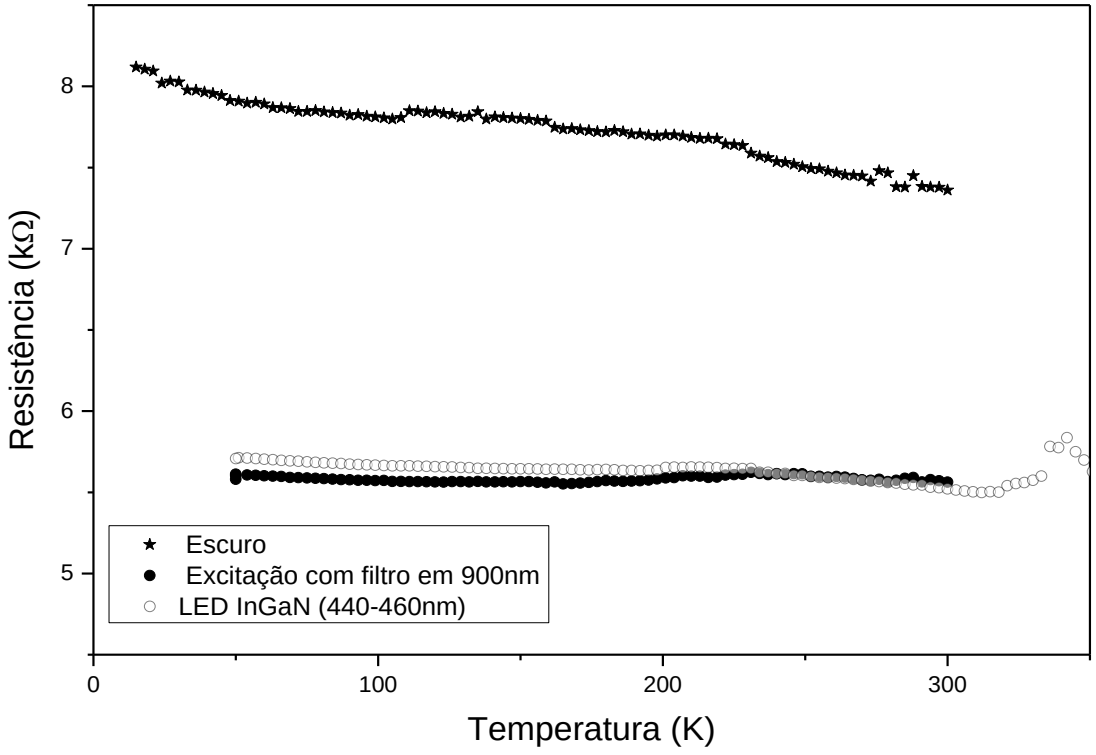


Figura 72 - Medidas de resistência em função da temperatura para a amostra GS3 feitas no escuro e sob o efeito de diferentes fontes de luz: 1) LED InGaN (440-460 nm) e 2) Lâmpada de tungstênio-halogênio com filtro para comprimento de ondas maiores que 900nm.

Nas medidas de resistência em função da temperatura, no escuro, fica evidente que a amostra tem uma diminuição da resistência em temperaturas mais altas. Entretanto, quando exposta a excitação com energia de 1,55eV (lâmpada de tungstênio-halogênio com um filtro de 800nm) ou de 2,75eV (LED InGaN – 450nm), energias maiores que o *bandgap* de GaAs

monocristalino e menores que o de SnO_2, a amostra apresentou um comportamento inusitado: a sua resistência diminuiu de forma drástica, de maneira que a variação de temperatura pouco influenciou nos valores de resistência, ou seja, a corrente foi praticamente constante durante as medidas, mesmo com variação de 300 graus de temperatura.

O que deve estar ocorrendo na amostra é que após a excitação com luz, ocorre a geração de pares elétron-buraco provenientes do GaAs (Figura 73 a). Esses elétrons se alojam na região da interface (2DEG), ficando confinados e afetando os mecanismos de transporte (Figura 73 b). Como esses elétrons estão aprisionados, há uma mudança permanente no transporte elétrico. Já os buracos recombinam-se com os elétrons do SnO_2 (Figura 73 c), que é naturalmente do tipo-n e possui excesso de elétrons. Para temperaturas mais baixas, não há mudança no transporte elétrico, o que leva a crer que essa alta condutividade elétrica é influenciada principalmente pelos elétrons aprisionados no poço quântico bidimensional (Figura 73 d). Como eles estão separados dos centros espalhadores, a mobilidade eletrônica não sofre influência da temperatura.

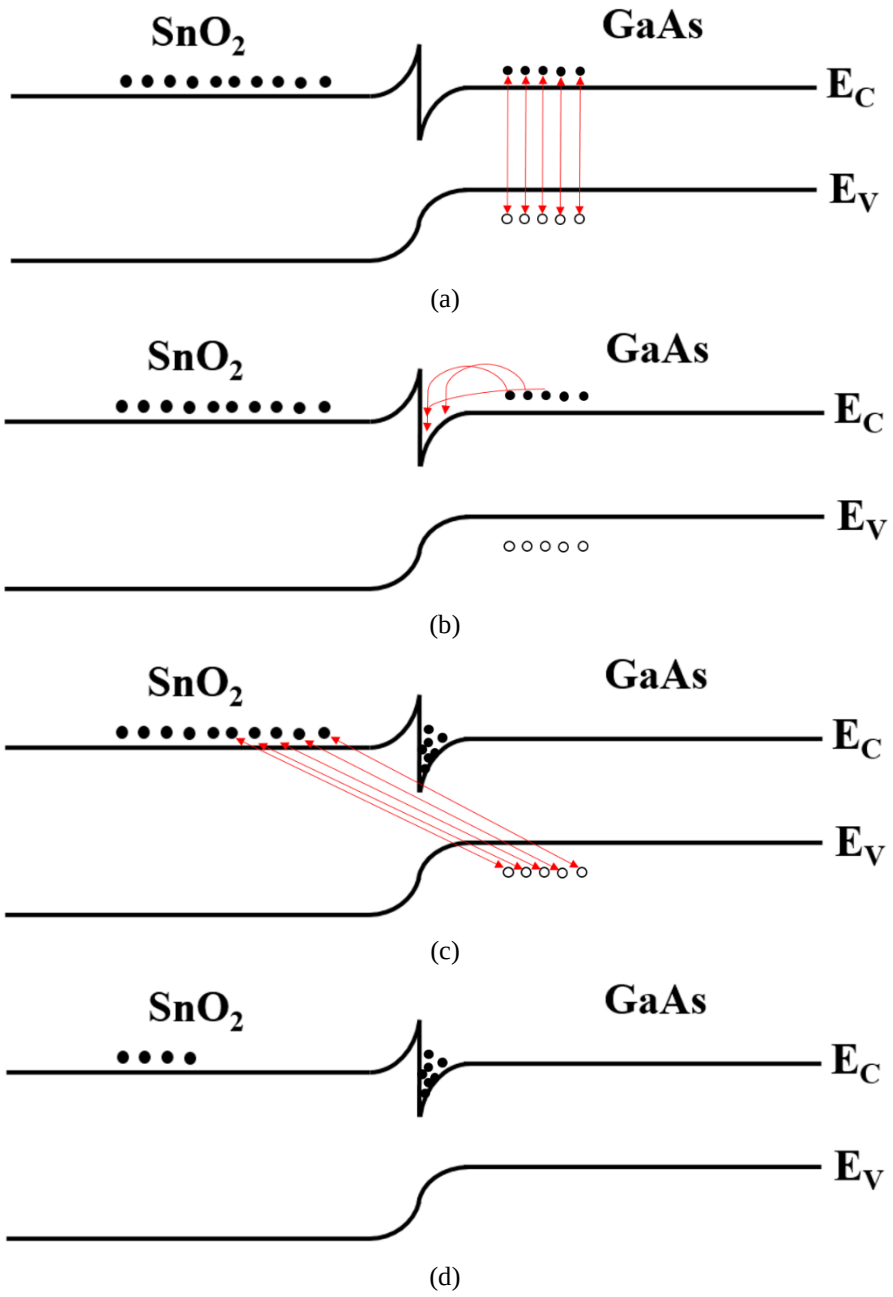


Figura 73 - (a) Geração de pares elétron-buraco provenientes do GaAs, (b) elétrons se alojando no 2DEG, (c) recombinação de pares elétron-buraco, (d) elétrons aprisionados no 2DEG sendo principal responsável pelo transporte elétrico

A Figura 74 mostra medidas de corrente-voltagem para a amostra GS1. Estas medidas foram realizadas utilizando "jacarés" sobre os contatos evaporados de In, ou seja, em condições ambiente de temperatura e pressão.

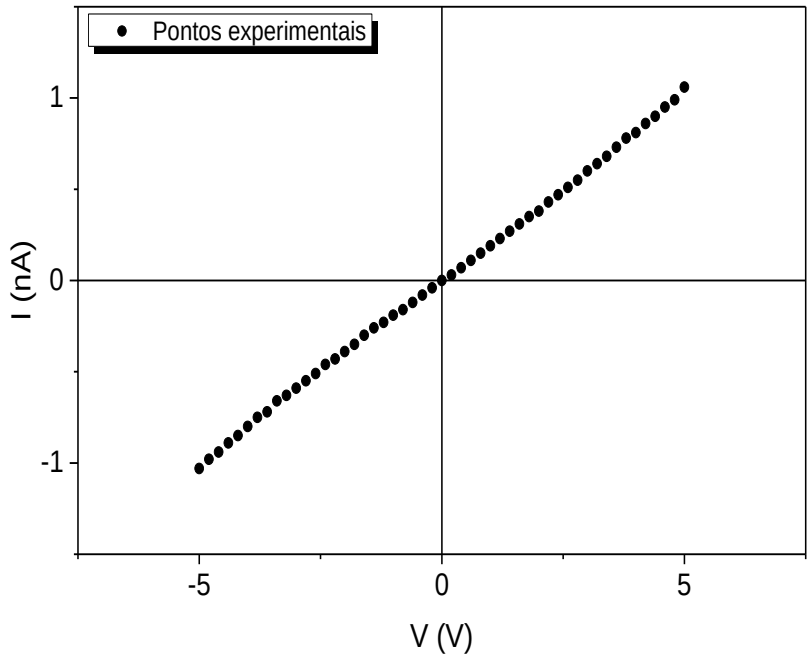


Figura 74 - Corrente em função da tensão para a amostra GS1 em condições ambiente.

O comportamento da curva de corrente-voltagem para o filme fino de SnO_2 dopado com 1% de Ce^{3+} sobre um filme fino de GaAs (por *sputtering*) em condições ambientais (pressão, luminosidade e temperatura) foi ôhmico, ou seja, uma relação linear e simétrica.

Na Figura 75, temos dados de corrente em função da tensão para a amostra GS1 para as temperaturas de 297K, 374K, 373K, 398K, 423K e 450K.

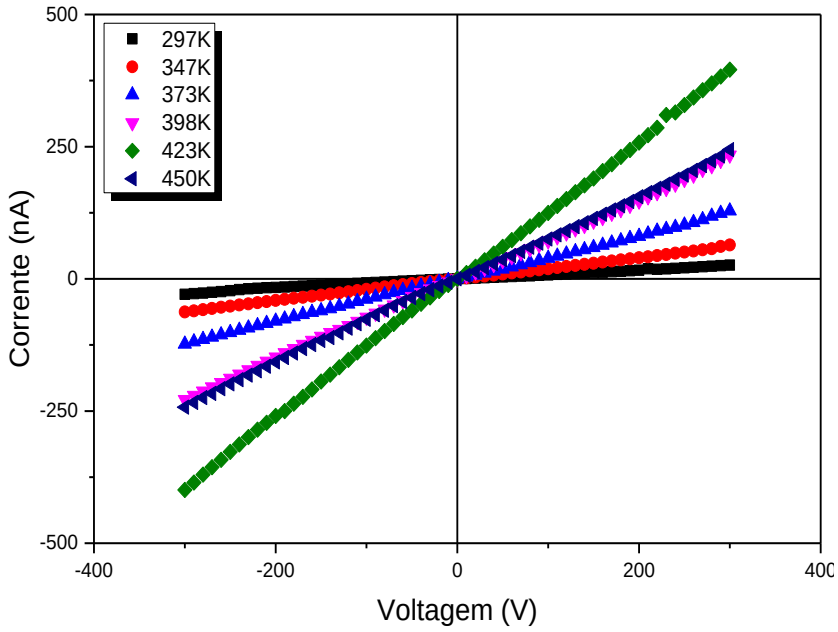


Figura 75 - Corrente em função da tensão para o filme constituinte da amostra GS1 em diferentes temperaturas: 1)297K; 2) 347K; 3)373K; 4) 398K; 5)423K e 6) 450K.

A amostra apresentou um comportamento ôhmico para todas as temperaturas. Tendo tais dados e buscando identificar o mecanismo de transporte dominante, construiu-se gráficos de densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado ($ln\ J\ x\ E^{1/2}$), obtidos com a parte positiva dos dados da Figura 75 e utilizando as equações 6 e 7.

Através da Figura 76, tem-se curvas de $ln\ J\ x\ E^{1/2}$ obtidas a partir do gráfico da Figura 76 para a amostra GS1.

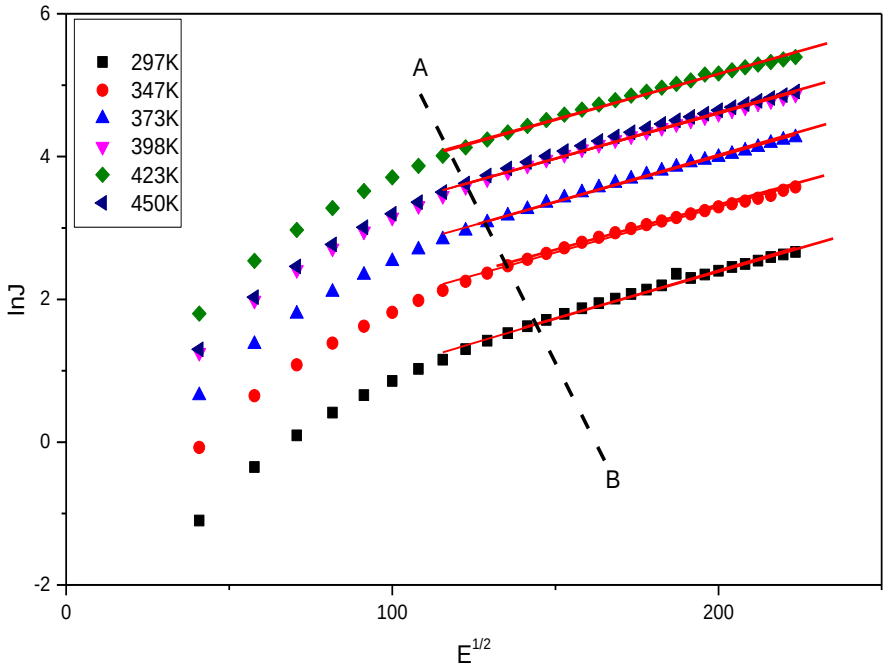


Figura 76 - Curvas de ln(J) x $E^{1/2}$ obtidas a partir dos dados da Figura 75 para a amostra GS1.

Na Figura 76, a linha tracejada AB pode ser vista como uma separação de regiões comportamento nas curvas, ou seja, a partir de onde o formato da curva se torna praticamente linear. Do lado esquerdo da linha AB, observa-se um comportamento exponencial. Nota-se que conforme a temperatura aumenta, a linearidade torna-se mais evidente para campos cada vez menores. Para melhor visualização da linearidade, foi traçada uma reta vermelha para as diferentes temperaturas. Esta porção linear dessas curvas localizadas à direita do gráfico pode ser descrita por um fluxo de corrente no material, limitado pela taxa de elétrons excitados termicamente sobre a barreira de potencial no contorno de grão, ou seja, o mecanismo de emissão termiônica Schottky.

Com o auxílio do gráfico apresentado na Figura 76 e das equações 9 e 10, foi possível fazer uma estimativa dos valores dos coeficientes de emissão Schottky e as alturas das barreiras de potencial, que se encontram na Tabela 7.

Tabela 7 – Altura da barreira de potencial (ϕ) e coeficiente de emissão Schottky (β_S) para a amostra GS1.

	Temperatura (K)					
	297K	**347K**	**373K**	**398K**	**423K**	**450K**
ϕ(eV)	0,62	0,71	0,75	0,78	0,81	0,89
βs (eV $m^{1/2}$ $V^{-1/2}$ x 10^{-4})	3,48	3,82	4,12	4,35	4,60	4,92

É possível observar que tanto a barreira de potencial (ϕ) como o coeficiente de emissão Schottky (β_S) aumentam com o aumento da temperatura**.** A barreira de potencial (ϕ) é semelhante aos valores calculados por PINHEIRO et al. (2008). Observou-se que no caso da heterojunção, apresentado aqui, βs aumenta em menor proporção quando comparado com filmes finos de SnO_2 com dopagem similar de Ce^{3+} depositados individualmente (PINHEIRO et al., 2008). βs é inversamente proporcional a largura da região de depleção (SIMMONS apud PINHEIRO et. al., 2008), assim a Tabela 7 permite verificar que a região de depleção está diminuindo com o aumento da temperatura, que induz maior geração de pares elétron-buraco na região interna ao grão. Como consequência, a região dominada pelos portadores livres é ampliada, diminuindo a região de depleção no contorno de grão. Cassia-Santos et. al. (2001) diz que a formação da barreira de potencial é totalmente influenciada por parâmetros de processamento, como exemplo a taxa de resfriamento, natureza e quantidade dos dopantes presentes na rede. Seus resultados mostraram que os defeitos originados pela presença de dopantes com valência 3+ e as espécies de oxigênio presentes na região de contorno de grão, são os principais responsáveis pela formação da barreira Schottky (CASSIA-SANTOS et. al., 2004).

As linearidades das curvas para diferentes temperaturas indicam que a emissão termiônica Schottky é o mecanismo dominante, isso quer dizer que o fluxo de corrente na amostra é limitado pela quantidade de elétrons excitados termicamente sobre a barreira de potencial no contorno de grão (SCALVI et. al., 2011).

7.CONCLUSÕES

O trabalho realizado teve como objetivo principal a deposição e compreensão do comportamento da heterojunção formada entre GaAs e SnO_2 dopado com 1%Ce^{3+}, obtidos pelas técnicas de evaporação resistiva/*sputtering* e *dip/spin-coating* respectivamente, além do comportamento individual das camadas separadas desses materiais. Além das propriedades ópticas que têm despertado interesse, foram analisadas as propriedades elétricas e foi investigada a região de confinamento de elétrons no gás quântico bidimensional (2DEG), através da análise da influência da luz monocromática, permitindo que a mesma atinja a região interfacial. Aliado a isso, foi feito um estudo da luminescência dos íons terras-raras, acoplada à transparência da matriz SnO_2, em amostras de SnO_2 dopadas Ce^{3+} e do dispositivo SnO_2:Ce^{3+}/GaAs. Resume-se aqui as principais conclusões e os resultados das propriedades estruturais, morfológicas e elétricas que constituem a heterojunção para futura aplicação em dispositivos opto-eletrônicos.

Filmes de SnO_2:1%Ce^{3+} apresentaram alta transparência na região ultravioleta-infravermelho e a estimativa dos valores do *bandgap* se encontram muito próximo a encontrada na literatura. Ao contrário do SnO_2, o GaAs possui alta absorbância, ou seja, baixa transmitância, principalmente na região do UV-visível, mesmo quando depositados por técnicas diferentes (evaporação resistiva e *sputtering*). Espectros de transmitância da heterojunção tiveram predominância do GaAs, como esperado, pois este é o que possui maior absorção.

Espectros de fotoluminescência, a partir da excitação com a linha 350nm do laser de Kr^+, mostraram bandas características do dopante Ce^{3+}, todavia, somente para temperaturas de tratamento térmico altas, da ordem de 1000ºC, ou seja, para amostras de SnO_2 na forma de pó e filme depositado sobre quartzo. Foi observado também que houve uma pequena emissão do dopante para a amostra da heterojunção, onde um filme de SnO_2 dopado com Ce^{3+} está sobre um filme de GaAs depositado por *sputtering*. Essas emissões correspondem justamente a uma das energias de transição do Ce^{3+} do nível 5d para o nível 4f ($^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$). Vale ressaltar as dificuldades na deposição de SnO_2 sobre filmes de GaAs, quando depositado por *sputtering*. Caso houvesse uma distribuição mais homogênea de SnO_2 na superfície do filme de GaAs, essa emissão poderia ter sido maior. Medidas de fotoluminescência, usando um laser de He-Cd a baixa temperatura, puderam evidenciar essa emissão do cério. Em filmes de SnO_2, foram observadas emissões referente ao cério 5d para o nível 4f, subnível$^2F_{5/2}$. Já para filmes

constituintes da heterojunção (amostra GS4), foi possível observar uma pequena emissão bem definida em aproximadamente 390nm, indicando que seja uma emissão do cério do nível 5d para 4f ($^2F_{7/2}$). Enquanto para temperaturas tão baixas como 10 e 25K, é observada uma banda larga que vai de 390 a 445nm podendo ser relacionadas a emissões provenientes de transições do nível 5d tanto para o subnível$^2F_{7/2}$ como para $^2F_{5/2}$. Apesar das dificuldades, foi possível observar a emissão para o cério utilizando técnicas de deposição relativamente simples, ainda que não tenha sido uma emissão bem definida. Estudos mais aprofundados utilizando técnicas de deposição mais sofisticadas e refinadas poderiam evidenciar tal emissão, pois há uma gama de combinações que auxiliariam no estudo deste íon terra-rara, levando ao desenvolvimento tecnológico em dispositivos opto-eletrônicos emitindo no azul.

Nos difratogramas para os filmes e pó de SnO_2:1%Ce^{3+}, foi possível observar que após o tratamento térmico em temperaturas mais elevadas, surgem mais picos mais intensos e mais definidos, o que sugere que o tratamento realizado possibilitou uma melhor cristalização. Além disso, com o método utilizado, espera-se a dispersão do dopante pela matriz, sem a existência de aglomerados. Já para os filmes de GaAs, estes apresentam picos característicos do material e do pó utilizado para o preparo dos filmes. Amostras de SnO_2 se cristalizaram na estrutura tetragonal do tipo rutilo e GaAs se cristalizou na estrutura cúbica do tipo blenda de zinco. DRX da heterojunção GaAs/SnO_2:1%Ce^{3+} apresentaram picos característicos de planos cristalográficos tanto do material SnO_2 quanto do material GaAs. Foi observado que com o tratamento térmico houve uma melhor definição e maior intensidade nos picos de GaAs depositado por *sputtering*. A técnica de deposição do GaAs influenciou totalmente a aderência de filmes de SnO_2, e consequentemente houve uma maior dificuldade em identificar planos referentes a SnO_2, quando depositado sobre GaAs obtido via *sputtering*. Isso levou a deposição de um maior número de camadas, o que gerou as "ilhas" observadas pela microscopia.

Imagens de microscopia óptica e confocal deixaram claro que quando se deposita SnO_2 sobre GaAs, depositado por *sputtering*, há regiões com altas concentrações, formando "ilhas" de SnO_2. Isso mostra que há uma má aderência do SnO_2 quando depositado sobre o filme de GaAs via *sputtering*, consequentemente, há total influência do acoplamento dos filmes na interface quando se compara as medidas elétricas e excitação com diferentes fontes de luz.

Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície da amostra de GaAs mostrou uma superfície heterogênea, com partículas de diferentes tamanhos. No MEV da seção transversal foi feita uma estimativa da espessura do filme de GaAs, sendo de aproximadamente 200nm, um valor próximo ao fornecido pelo sensor da evaporadora, o que pode ser considerado bom

resultado, levando em conta que o filme passa por tratamento térmico. Em contrapartida, MEV da seção transversal da amostra da heterojunção, não possibilitou uma boa análise e estimativa da espessura interfacial devido à baixa qualidade das imagens, provavelmente associada ao dano causado pelo corte transversal realizado na amostram acarretando uma irregularidade "superficial" de difícil focalização.

Microscopia de Força Atômica para amostra de GaAs depositado por evaporação resistiva, forneceu imagens que sugerem grãos arredondados da ordem de 0,2μm e também grandes aglomerados de GaAs com dimensões de 200nm. Para amostras depositadas via *sputtering*, os grãos são de dimensões inferiores. Não foram encontrados aglomerados neste caso.

Pequenas mudanças no comportamento elétrico podem ser observadas quando as amostras da heterojunção são excitadas com diferentes fontes de luz, o que sugere a participação do canal interfacial para as propriedades de transporte. Quando na amostra da heterojunção o GaAs está na superfície, depositado por cima do SnO_2, luz acima do *bandgap* do SnO_2 não causa efeito observável, ao passo que luz com energia acima do *bandgap* do GaAs e abaixo do SnO_2, causa uma pequena diminuição da condutividade quando comparado com medidas realizadas no escuro. A camada de GaAs acaba atuando como um "escudo" impedindo excitação da camada de SnO_2. Quanto à diminuição da condutividade, ela deve estar relacionada aos íons Ce^{3+}, localizados nos contornos dos grãos próximos da interface SnO_2/GaAs que poderiam aprisionar os elétrons provenientes da ionização de pares elétron-buraco na camada de GaAs e o efeito global observado é a diminuição da condutividade da amostra.

Para medidas elétricas sob influência de diferentes fontes de luz onde o filme de SnO_2 está por cima do filme de GaAs, houve um efeito permanente a baixa temperatura na amostra quando excitada com o quarto harmônico do laser de Nd: YAG (com energia acima do valor do *bandgap* do SnO_2 e do GaAs). Ainda que a excitação seja mais efetiva na camada de SnO_2, (mais externa), pois a luz monocromática com energia acima do *bandgap* causa geração de pares elétron-buraco, numa das amostras o comportamento após excitação com fontes de energia acima do *bandgap* do GaAs e abaixo do *bandgap* do SnO_2, praticamente independente da temperatura, sugerindo a participação do canal interfacial para as propriedades de transporte.

Tanto a barreira de potencial, que pode estar localizada na interface entre os materiais, como o coeficiente de emissão Schottky aumentam com o aumento da temperatura. Consequentemente, a região de depleção no contorno de grão diminui (pois é inversamente

proporcional ao coeficiente de emissão Schottky) (SIMMONS apud PINHEIRO et. al., 2008), já que o aumento de temperatura induz maior formação de pares elétron-buraco**.**

A ordem de deposição dos filmes constituintes da heterojunção, bem como a técnica de deposição de GaAs utilizada, podem induzir uma melhor ou pior aderência entre os filmes. Um dos aspectos mais relevantes propostos nesse trabalho é a combinação de técnicas de deposição simples e de baixo custo, como evaporação resistiva para GaAs e *dip-coating* para SnO_2. Essa combinação levou aos resultados apresentados, que, acredita-se, são bastante expressivos, entre os quais são destacados a fotoluminescência do cério a partir da junção entre o SnO_2 e o GaAs e a pequena variação da resistência com a temperatura para a heterojunção, sugerindo a participação da região interfacial no transporte elétrico, que poderia se dar pela formação de um gás de elétrons bidimensional (2DEG).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASPNES, D. E.; STUDNA, A. A. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 ev. **Physical Review B**, v. 27, n. 2, p. 985, 1983.

BARBOSA-JÚNIOR, J. L. M. **Investigação de Propriedades de Fimes finos de SnO2 e Al_2O_3 para aplicação em dispositivos**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Bauru, 2010.

BELTRAN, A. et al. Thermodynamic argument about SnO_2 nanoribbon growth. **Applied physics letters**, v. 83, n. 4, p. 635-637, 2003.

BIAN, Liu et al. Crystal structure and near-ultraviolet photoluminescence properties of $Ba_9Sc_2Si_6O_{24}$: Ce^{3+}, Na^+. **Journal of Luminescence**, v. 137, p. 168-172, 2013.

BINNIG, Gerd; QUATE, Calvin F.; GERBER, Ch. Atomic force microscope. **Physical review letters**, v. 56, n. 9, p. 930, 1986.

BONU, Venkataramana et al. Invoking forbidden modes in SnO_2 nanoparticles using tip enhanced Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, 2015.

BRINKER, C. J. et al. Fundamentals of sol-gel dip coating. **Thin Solid Films**, v. 201, n. 1, p. 97-108, 1991.

BUENO, Cristina de Freitas et al. Luminescence of Eu^{3+} in the thin film heterojunction GaAs/SnO_2. **Optical Materials Express**, v. 5, n. 1, p. 59-72, 2015.

BUENO, Cristina de Freitas et al. Photo-Induced conductivity of heterojunction GaAs/Rare-Earth doped SnO_2. **Materials Research**, v. 16, n. 4, p. 831-838, 2013.

BUENO, P. R. et al. SnO_2 based varistors: state of the art and perspectives. **Cerâmica**, v. 46, n. 299, p. 124-130, 2000.

CASALI, R. A. et al. Ab initio and shell model studies of structural, thermoelastic and vibrational properties of SnO2 under pressure. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 25, n. 13, p. 135404, 2013.

CASSIA-SANTOS, M. R. et al. SnO2 and TiO2 based electronic ceramics. **Cerâmica**, v. 47, n. 303, p. 136-143, 2001.

Céramique technique. Disponível em: <http://fr.wikipedia.org/wiki/C%C3%A9ramique_technique>. Acesso em 03 mar. 2015.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3.ed. New Jersey : Prentice Hall, 2001. 664p.

DA SILVA, Vitor Diego Lima et al. INVESTIGAÇÃO DA DOPAGEM COM Ce 3+ E GERAÇÃO DE DEFEITOS INTRA BANDA EM FILMES FINOS DE SnO 2 OBTIDOS VIA SOL-GEL. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 27, n. 3, p. 160-167, 2009.

DREVET, R. et al. Metal organic precursor effect on the properties of SnO_2 thin films deposited by MOCVD technique for electrochemical applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 271, p. 234-241, 2015.

ECHRESH, Ahmad et al. Light emitting diode based on n-Zn 0.94 M 0.06 O nanorods/p-GaN (M= Cd and Ni) heterojunction under forward and reverse bias. **Journal of Luminescence**, v. 160, p. 305-310, 2015.

FANG, Zaijin et al. Efficient spectral conversion from visible to near-infrared in transparent glass ceramics containing Ce 3+–Yb 3+ codoped Y 3 Al 5 O 12 nanocrystals. **Journal of Materials Chemistry** C, v. 2, n. 12, p. 2204-2211, 2014.

FERREIRA, Antonio Aparecido Pupim; YAMANAKA, Hideko. Microscopia de força atômica aplicada em imunoensaios. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 137, 2006.

FLORIANO, E. A. **Estrutura eletrônica e propriedades elétricas fotoinduzidas em filmes finos de SnO_2 com dopagem de Sb, e formação de heteroestruturas com TiO_2**. 2012. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Bauru, 2012.

FLORIANO, E. A. **Uma Contribuição para o estudo da estrutura de bandas de energia em filmes finos de SnO_2**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Ciências de Bauru – UNESP, Bauru, 2008.

FLORIANO, Emerson Aparecido et al. Evaluation of bulk and surfaces absorption edge energy of sol-gel-dip-coating SnO2 thin films. **Materials Research**, v. 13, n. 4, p. 437-443, 2010.

SCALVI, L. V. A.; MORAIS, E. A.; SCALVI, R. M. F. Transporte elétrico em semicondutores nanoestruturados. In: GRAEFF, Carlos et al (Org.). *Nanotecnologia: ciência e engenharia*. **Coleção PROPe Digital (UNESP)**, 2012. p. 155-199.

GUTIERREZ-BAEZ, R. et al. Effects of the SO4 groups on the textural properties and local order deformation of SnO2 rutile structure. **Langmuir**, v. 20, n. 10, p. 4265-4271, 2004.

Halogen lamp. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Halogen_lamp>. Acesso em 01 de jul. 2015.

HANNEWALD, K. GLUTSCH, S. BECHSTEDT, F. **Theory of photoluminescence excitation spectroscopy in semiconductors**. Disponível em: <http://www.ifto.uni-jena.de/~hannewald/publications/ICPS26_1.pdf> Acesso em 15 dez. 2014

HALLIDAY, D.; RESNICK, R. **Física 4**, Livros Técnicos e Científicos LTDA, Rio de Janeiro, 1990.

HUANG, Xingxuan et al. SnO_2 nanoarrays for energy storage and conversion. **CrystEngComm**, 2015.

JIA, Boxiang et al. General strategy for self assembly of mesoporous SnO_2 nanospheres and their applications in water purification. **RSC Adv.**, v. 3, n. 30, p. 12140-12148, 2013.

JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical Review**, v. 127, n. 3, p. 750, 1962.

KIM, SangHyeon et al. GaAs solar cell on Si substrate with good ohmic GaAs/Si interface by direct wafer bonding. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 141, p. 372-376, 2015.

KITTEL, C. **Física do Estado Sólido**. Oitava edição, Rio de Janeiro, LTC, p. 159-187, 2006.

LAURETO, Edson et al. A técnica de fotoluminescência aplicada à investigação de imperfeições estruturais em poços quânticos de materiais semicondutores. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 26, n. 1, p. 23-38, 2005.

LEE, Eduardo JH et al. Photoluminescence in quantum-confined SnO2 nanocrystals: evidence of free exciton decay. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 10, p. 1745-1747, 2004.

LIU, Wei-Rein et al. The effect of thermal annealing on the optical and electrical properties of ZnO epitaxial films grown on n-GaAs (001). **RSC Advances**, v. 5, n. 16, p. 12358-12364, 2015.

LIU, Yang et al. Hierarchical SnO_2 nanostructures made of intermingled ultrathin nanosheets for environmental remediation, smart gas sensor, and supercapacitor applications. **ACS applied materials & interfaces**, v. 6, n. 3, p. 2174-2184, 2014.

MACIEL, Adeilton P.; LONGO, Elson; LEITE, Edson R. Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 855-862, 2003.

MAGALHAES, A. C.; PEREIRA, S. M. V.; XIMENES, R. Difraçao de raios X e elétrons. 2007.

MANASREH, Mahmoud Omar. **Semiconductor heterojunctions and nanostructures**. New York: McGraw-Hill. p. 239-245, 2005.

MARTINS, Tereza S.; HEWER, Thiago LR; FREIRE, Renato S. Cério: Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2001, 2007.

MARTINS, Tereza S.; ISOLANI, Paulo Celso. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.

MELSHEIMER, J.; ZIEGLER, D. Band gap energy and Urbach tail studies of amorphous, partially crystalline and polycrystalline tin dioxide. **Thin Solid Films**, v. 129, n. 1, p. 35-47, 1985.

MEYER, ERNST. Atomic force microscopy. **Progress in surface science**, v. 41, n. 1, p. 3-49, 1992.

MORAIS, E. A. **Fotoluminescência e Transporte elétrico em SnO_2 dopado com os íons terras-raras Er^{3+} e Eu^{3+}**. 2008. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Bauru, 2008.

MULVANEY, Paul; GRIESER, Franz; MEISEL, Dan. Electron transfer in aqueous colloidal tin dioxide solutions. **Langmuir**, v. 6, n. 3, p. 567-572, 1990.

NASSAR, Eduardo J. et al. Filmes de titânio-silício preparados por" spin" e" dip-coating". **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 674-677, 2003.

OGAWA, Tomoya et al. **Imaging of Radiation Accidents and Radioactive Contamination Using Scintillators**. INTECH Open Access Publisher, 2011.

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

PINEIZ, Tatiane F. et al. Interface Formation and Electrical Transport in SnO2: Eu3+/GaAs Heterojunction Deposited by Sol–Gel Dip-Coating and Resistive Evaporation. **Journal of electronic materials**, v. 39, n. 8, p. 1170-1176, 2010.

PINHEIRO, Marco AL et al. Schottky emission in nanoscopically crystallized Ce-doped SnO_2 thin films deposited by sol–gel-dip-coating. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 2, p. 976-981, 2008.

PINHEIRO, M. A. L. **Mecanismos de Transporte Elétrico Excitados Termicamentre em SnO_2 Dopado com Ce**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Bauru, 2008.

RAVARO, L. P. **Influência da Acidez da suspensão coloidal para a geração de defeitos pontuais e emissão no infravermelho em SnO_2 dopado com Er**. 2013. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Bauru, 2013.

RAVARO, L. P.; SCALVI, L. V. A. Influence of pH of Colloidal Suspension on the Electrical Conductivity of SnO_2 thin Films Deposited Via Sol-Gel-Dip-Coating, **Materials Research**. v. 14, n. 1, p. 113-117, 2011.

RAVARO, Leandro P.; SCALVI, Luis VA; BORATTO, Miguel H. Improved electrical transport in lightly Er-doped sol–gel spin-coating SnO_2 thin films, processed by photolithography. **Applied Physics A**, v. 118, n. 4, p. 1419-1427, 2015.

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

ROCIO, Marco Aurélio Ramalho et al. Terras-raras: situação atual e perspectivas. **BNDES Setorial, n. 35, mar. 2012, p. 369-420**, 2012.

SCALVI, L. V. A. et al. Resistividade do filme depositado via sol-gel e estado de oxidação do dopante Ce na matriz SnO_2. **Cerâmica**, v. 57, n. 343, p. 225-230, 2011.

SCOTT, Robert WJ et al. Tin Dioxide Opals and Inverted Opals: Near-Ideal Microstructures for Gas Sensors. **Advanced Materials**, v. 13, n. 19, p. 1468-1472, 2001.

SHUYAN, Zhu et al. Comparison of interfacial and electrical properties between Al2O3 and ZnO as interface passivation layer of GaAs MOS device with HfTiO gate dielectric. **Journal of Semiconductors**, v. 36, n. 3, p. 034006, 2015.

SILVA, I. F. Medidas de caracterização e análise de materiais espectroscopia de fotoluminescência. 2000.

SILVA, V. D. L. **Investigação de contatos elétricos e propriedades de Filmes finos de SnO_2 dopados com íons terras-raras Eu^{3+} e Ce^{3+}. 2012.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Bauru, 2012.

SMITH, D.L. **Thin Film Deposition: Principles and Practice**. McGraw Hill, Boston, p. 568-570, 1995.

SOYLU, M. et al. The electrical characterization of ZnO/GaAs heterojunction diode. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 64, p. 240-245, 2014.

SPIRKOSKA, D. et al. Structural and optical properties of high quality zinc-blende/wurtzite GaAs nanowire heterostructures. **Physical Review B**, v. 80, n. 24, p. 245325, 2009.

SUN, Jiayue et al. Luminescent properties and energy transfer of Ce3+, Tb3+ co-doped NaBaPO4 phosphor. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 158, n. 11, p. J368-J371, 2011.

SVANE, A.; ANTONCIK, J. E. The property and structure of tin oxide thin film. **Phys Chem Solids**, v. 48, n. 2, p. 171-180, 1987.

SZE, Simon Min. **Modern semiconductor device physics**. John Wiley, 1998.

TAIKAR, D. R.; JOSHI, C. P.; MOHARIL, S. V. Photoluminescence of un-doped Sr2CeO4 and Eu 3 doped Sr2CeO4 phosphor. **International Journal on Recent and Innovation Trends in Computing and Communication**. v.3, n. 2, p. 53-55, 2015.

TATSCH, P. J. Deposição de filmes finos. **V Oficina de MicroeIetrânica**, p. 22, 2000.

TERRIER, C.; CHATELON, J. P.; ROGER, J. A. Electrical and optical properties of Sb: SnO2 thin films obtained by the sol-gel method. **Thin solid films**, v. 295, n. 1, p. 95-100, 1997.

VIANA, C. C. B. **Fotoluminescência de filmes de alumina dopados com cério depositados por spray-pirólise**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) UNESP, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Rio de Janeiro, 2005.

VIANA, C. C. B.; PAES JR, H. R. Time degradation of photoluminescence intensity of cerium doped aluminum oxide thin films. **Cerâmica**, v. 51, n. 317, p. 24-29, 2005.

WANG, H.; ROGACH, A. L. Hierarchical SnO_2 nanostructures: recent advances in design, synthesis, and applications. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 1, p. 123-133, 2013.

WANG, Xiaoli et al. Aligned epitaxial SnO_2 nanowires on sapphire: growth and device applications. **Nano letters**, v. 14, n. 6, p. 3014-3022, 2014.

WEI, Denghu et al. Rational design of SnO_2 aggregation nanostructure with uniform pores and its supercapacitor application. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, p. 1-5, 2015.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. Transmission electron microscopy: a textbook for materials science. 2009.

WONG, Chiu Soon et al. Multi-technique characterisation of MOVPE-grown GaAs on Si. **Microelectronic Engineering**, v. 88, n. 4, p. 472-475, 2011.

YARIV, Amnon; YEH, Pochi. **Optical waves in crystals**. Wiley, New York, 1984.

YUAN, Jianqiang et al. Peculiar photoconductivity in high-power semi-insulating GaAs photoconductive semiconductor switch. **Plasma Science, IEEE Transactions on**, v. 38, n. 12, p. 3460-3463, 2010.

ZHANG, Yuan et al. Impact of rapid thermal annealing on structural and electrical properties of ZnO thin films grown atomic layer deposition on GaAs substrates. **Vacuum**, v. 103, p. 1-4, 2014.

ZHOU, Mingjie; LIU, Jun; MA, Wenbo. **Strontium cerate luminescent material and the preparation method and application thereof**. U.S. Patent n. 8,932,487, 13 jan. 2015.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos Publicados durante o mestrado

DE OLIVEIRA MACHADO, Diego Henrique, FLORIANO, Emerson Aparecido, DE ANDRADE SCALVI, Luis Vicente, SAEKI, Margarida Juri. Investigation of Photoinduced Electrical Properties in the Heterojunction TiO_2/SnO_2. In: **Advanced Materials Research**. 2014. p. 201-206.

BORATTO, Miguel Henrique; DE ANDRADE SCALVI, Luis Vicente; DE OLIVEIRA MACHADO, Diego Henrique. Al2O3 Obtained through Resistive Evaporation for Use as Insulating Layer in Transparent Field Effect Transistor. In: **Advanced Materials Research**. 2014. p. 248-253.

Trabalhos apresentados e Resumos publicados em anais de congressos

SANTOS, D. I.; MODESTO JR., O.; BREVE, J. C. S.; MACHADO, D. H. O.; SILVA, M. F.; SCALVI, L. V. A. Nanostructured TiO2-based composites: structural, optical and electrical properties. *In:* **XIV Brazil MRS Meeting Rio 2015**, Rio de Janeiro, RJ, 2015.

MACHADO, D. H. O.; RAMOS JUNIOR, R. A.; SCALVI, L. V. A.; LI, M. S.; SILVA, J. H. D. Electrical an strutural properties of GaAs/SnO2: 1at%Ce3+ heterojunction. *In:* **XIV Brazil MRS Meeting Rio 2015**, Rio de Janeiro, RJ, 2015.

MACHADO, D. H. O. ; SCALVI, LUIS VICENTE DE ANDRADE ; SILVA, J. H. D. Investigation of thermally and optically induced electrical properties of heterojuction $GaAs/SnO_2$: Ce^{3+}. *In*: **XIII Encontro da SBPMat**. João Pessoa, PB, 2014.

RAMOS JUNIOR, R. A. ; MACHADO, D. H. O. ; SCALVI, LUIS VICENTE DE ANDRADE. Sol-gel-spin-coating deposition of titanium dioxide films and sensor properties characterization. *In*: **XIII Encontro da SBPMat.** João Pessoa, PB, 2014.