

HETEROJUNÇÕES BASEADAS EM FILMES FINOS DE SnO₂ OBTIDOS VIA SOL-GEL, ACOPLADOS A CAMADAS DE MATERIAIS DEPOSITADAS VIA EVAPORAÇÃO RESISTIVA

Luis V. A. Scalvi^{1,2,*}, Emerson A. Floriano¹, Diego H.O.Machado¹, Cristina F Bueno¹,
Miguel H. Boratto¹

¹ Dep. Física - FC / POSMAT - UNESP U. Est. Paulista Júlio de Mesquita Filho.

² IPMet Instituto de Pesquisas Meteorológicas, UNESP.

Av. Eng Luiz Edmundo C. Coube, nº 14-01, 17033-360, Bauru/SP

fone: (14) 3103-6084, email*: scalvi@fc.unesp.br

RESUMO

Dióxido de estanho (SnO₂) é produzido pela técnica sol-gel-dip-coating sobre substratos de vidro ou quartzo, levando a filmes finos com superfícies suaves sobre as quais podem ser depositados filmes de outros materiais, produzindo heterojunções, que podem ser utilizadas em diversos tipos de aplicações. São apresentados resultados obtidos ao se combinar SnO₂ com outros materiais, depositados pela técnica de evaporação resistiva ou pela mesma técnica de sol-gel-dip-coating. Assim, SnO₂ é combinado com óxido de alumínio, produzindo uma camada com apenas 0,2% de corrente de fuga para transistores transparentes. É combinado também com arseneto de gálio, levando a uma condutividade superior a dos filmes individuais; e é combinado com dióxido de titânio, produzindo uma heterojunção eficiente para aplicação em sensores de gás.

Palavras-chave: *dióxido de estanho, sol-gel, heterojunção, interface*

INTRODUÇÃO

Dióxido de estanho (SnO_2) é um semicondutor de gap largo (3,5eV) ⁽¹⁾ com aplicação em vários tipos de dispositivos, como sensores de gás ⁽²⁾ e eletrodos condutores transparentes ⁽³⁾. SnO_2 mesmo na forma não dopada é um semicondutor do tipo n, devido a vacâncias de oxigênio e átomos intersticiais de estanho, que agem como doadores na matriz ⁽⁴⁾. A deposição de SnO_2 pela técnica *sol-gel-dip-coating* leva a filmes com superfícies suaves, que podem ser acoplados a camadas de outros materiais, produzindo heterojunções com diversos tipos de aplicações. O objetivo neste trabalho é o de apresentar resultados da investigação da combinação de dióxido de estanho com alguns outros materiais, que são, na maioria, depositados pela técnica de evaporação resistiva. Assim, vários resultados são apresentados nesta comunicação: 1) combinação com óxido de alumínio para aplicação em transistores (*FET*) transparentes; 2) SnO_2 dopado com o terra-rara Eu^{3+} ou Ce^{3+} e combinado com GaAs, que permite aliar uma emissão ótica eficiente com um semicondutor de alta mobilidade; 3) combinação de TiO_2 e SnO_2 devido a parâmetros de rede similares, ambos de estrutura rutilo, para melhorar a atividade fotocatalítica e também a eficiência de sensores de gás.

MATERIAIS E MÉTODOS

Filmes finos de SnO_2 não dopados ou dopados com Eu^{3+} ou Ce^{3+} foram produzidos a partir de suspensões coloidais via processo sol-gel, utilizando-se $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e óxidos ou cloretos dos terras-raras. Para a produção de TiO_2 o precursor é preparado através da mistura de $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ com ácido acético glacial. A solução é diluída com isopropanol e uma outra solução formado com ácido cítrico e etanol é adicionada à primeira. A solução resultante leva ao sol de TiO_2 . Os filmes de SnO_2 e TiO_2 foram depositados por molhamento (*dip-coating*).

Filmes finos de GaAs foram depositados pela técnica de evaporação resistiva, em evaporadora BOC Edwards AUTO 500, através de passagem de alta corrente elétrica no cadinho de W, a baixa pressão (10^{-6} mBar). Amostras são rotacionadas,

garantindo a homogeneidade da deposição. Filmes de Al foram depositados em processo similar para posterior oxidação para Al₂O₃ em atmosfera adequada.

Difração de Raios X (DRX) foi realizada em Difratorômetro Rigaku D/MAX - 2100PC, com radiação CuK_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). A varredura do detector foi 1°/min com ângulo de incidência de 20° a 80°. Caracterização microestrutural foi feita através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em aparelho FEI modelo Quanta 200. A metalização da amostra foi feita através da evaporação de Au em equipamento Scancoat Six Sputter Coater da BOC Edwards.

As propriedades de condução elétrica foram analisadas através de resistência em função da temperatura (RxT) ou corrente-voltagem (IxV), sob pressão da ordem de 10⁻⁵ mBar, em criostato APD Cryogenics com circuito fechado de He. A leitura do sinal elétrico foi obtida com o auxílio de um eletrômetro Keithley modelo 617.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

SnO₂/Al₂O₃

A combinação com óxido de alumínio permite aplicação em transistores de efeito de campo (*FET*) transparentes. Neste caso, Al é depositado via evaporação resistiva, sobre SnO₂, e pode ser oxidado com tratamento térmico (TT) a 500°C para Al₂O₃ tetragonal. A figura 1 mostra a estrutura básica do dispositivo construído, e a caracterização elétrica através de medidas IxV a 300K. A escala é logarítmica para enfatizar a magnitude da corrente medida. Nesta amostra, a alumina possui 4 camadas (cerca de 200nm de espessura) ⁽⁵⁾. Uma amostra de heterojunção de SnO₂/Al₂O₃ com somente uma camada de Al₂O₃ (cerca de 70nm) no *gate* leva a magnitude semelhantes de corrente fonte-dreno e fonte-*gate*. Porém, com 4 camadas a corrente é da ordem de 6,5x10⁻⁸A para fonte-*gate* e 3,1x10⁻⁵A para fonte-dreno (semicondutor SnO₂), considerando 40 V de voltagem aplicada, o que significa que apenas 0,2% da corrente é perdida através do *gate* como corrente de fuga. Isso mostra que a deposição da camada de Al com TT a 500°C para oxidação para Al₂O₃ deve levar a uma superfície heterogênea, onde a presença de poros é comum. Ainda assim, esses resultados são bastante promissores para confecção de

MOSFET transparente. A presença de imperfeições (poros), implica na necessidade de deposição de várias camadas para um isolamento adequado.

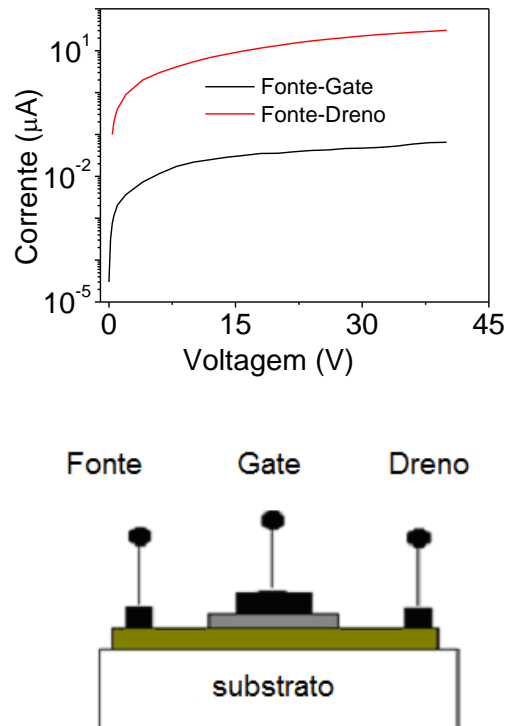


Figura 1: Superior: corrente como função da tensão para heterojunção SnO₂/Al₂O₃ a 300K. Inferior: vista lateral do dispositivo, usando alumina como gate e contatos de Sn (eletrodos).

Resultados mais recentes, reportados em outro artigo que também faz parte desta publicação ⁽⁶⁾ mostram que temperatura da ordem de 550°C e tempos longos se mostraram necessários para alteração da estrutura de alumínio em alumina. Tratamentos térmicos em atmosfera ambiente apresentaram resultados satisfatórios quanto à oxidação do alumínio, somente com tempo de TT acima de 16 horas. Já TT em atmosfera rica em oxigênio mostraram oxidação em menor tempo, apresentando estrutura cristalina de alumina, alta transmitância e alta resistividade após 2 horas em 550°C, mostrando a grande importância do gradiente de concentração de oxigênio na atmosfera do TT, sugerindo que os processos determinantes para oxidação sejam a maior difusão atômica de oxigênio no alumínio ou maior reatividade da superfície metálica com o oxigênio.

SnO₂/GaAs

SnO₂ dopado com terras-raras e combinado com GaAs, permite aliar uma emissão ótica eficiente com um semicondutor de alta mobilidade e *bandgap* direto (1,4eV), que é o caso do GaAs. A junção metálica dos dois materiais dá origem a uma descontinuidade nas bandas de condução e valência, resultando num encurvamento das bandas e a formação de um gás bidimensional de elétrons (2DEG) na interface, onde elétrons são confinados em estados quantizados, induzindo uma baixa resistividade ao transporte elétrico paralelo. Resultados recentes ⁽⁷⁾ mostram resistividade elétrica menor que quando as camadas são consideradas separadamente (10³ ohm.cm para SnO₂, 1 ohm.cm para GaAs e 10⁻¹ ohm.cm, para SnO₂:2at%Eu/GaAs). A figura 2 mostra o comportamento da condutividade em função da temperatura, considerando os materiais separadamente ou como heterojunção. Este resultado sugere a criação de canal de alta condução na interface SnO₂/GaAs.

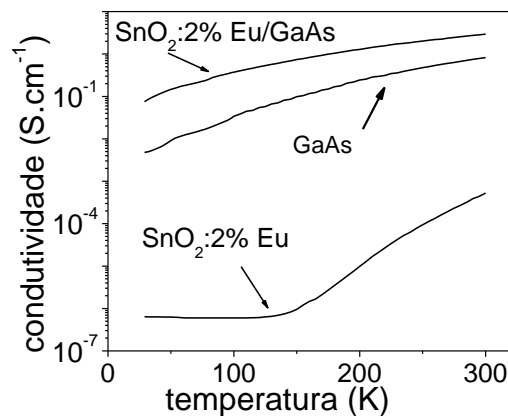


Figura 2: Condutividade elétrica de filmes de SnO₂:2at%Eu, filme de GaAs e filmes da heterojunção SnO₂:2at%Eu/GaAs, medida como função da temperatura

A figura 3 mostra microscopia eletrônica de varredura (MEV) para amostra de SnO₂:2at%Eu/GaAs e também GaAs/SnO₂:2at%Eu, ou seja, com ordem invertida de deposição. Verifica-se facilmente que as interfaces filme-substrato e SnO₂/GaAs apresentam boa aderência. Porém, estas interfaces provavelmente contêm defeitos atômicos e estruturais devido aos próprios métodos de deposição. A espessura estimada é de cerca de 350 nm para a camada de SnO₂:2%Eu e 400 nm para o

filme de GaAs. A camada mais externa, de GaAs, possui uma distribuição uniforme de partículas e nenhum poro é detectado. A formação de um 2DEG é esperada no caso de monocristais, crescidos por MBE, por exemplo, mas no nosso caso os métodos de deposição deveriam fornecer uma interface irregular, com uma alta densidade de defeitos. No entanto, a qualidade da interface é claramente observada da figura de MEV (3(a)), e, olhando para o resultado reportado na figura 2, pode-se pensar na criação de pequenos canais de condução, que estão determinando a menor resistividade da heterojunção. Já a figura 3(c) mostra uma imagem obtida através de MEV da superfície da heterojunção GaAs/SnO₂:2%Eu, ou seja da superfície de SnO₂, com tratamento térmico final de 400°C por 20 min. É possível verificar que a camada de SnO₂, que é a camada mais externa da heteroestrutura, não apresenta uma superfície tão homogênea como a de GaAs, no caso deste material ser a camada mais externa.

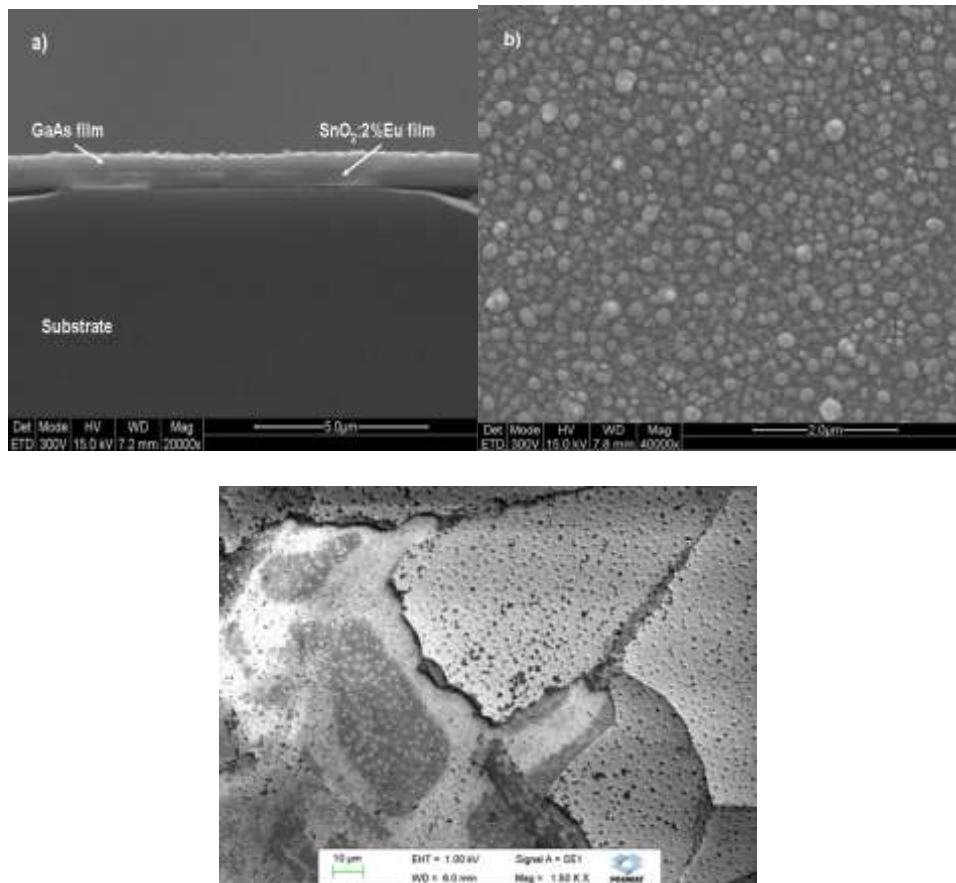


Figura 3: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de (a) seção transversal da heterojunção SnO₂:2at.%Eu/GaAs (b) superfície deste dispositivo (c) MEV da superfície da heterojunção GaAs/SnO₂:2at%Eu

Efeito de luz monocromática sobre a heterojunção GaAs/SnO₂:2at%Eu pode ser visto na figura 4, que traz resultados de corrente-voltagem realizados na temperatura de 70 K. Efeito de luz monocromática para a heterojunção SnO₂:2at%Eu/GaAs foi reportado recentemente ⁽⁷⁾, usando exatamente as mesmas fontes de luz da figura 4. O efeito mais significativo naquele caso foi a função de escudo da camada de GaAs. Embora as energias das fontes de luz sejam bem diferentes, a excitação foi pequena em todos os casos. É importante mencionar que 628nm é um comprimento de onda bem mais alto (menor energia) comparado ao *bandgap* de SnO₂ (cerca de 350 nm), assim como 450 nm, bem maior que o *bandgap* de GaAs (cerca de 870 nm) mas ainda menor que o *bandgap* de SnO₂. O comprimento de onda de 266 nm é abaixo do *bandgap* de SnO₂ (energia mais alta) e sua energia correspondente, 4,65 eV, já foi usada com eficiência na excitação de pares elétron-buraco em SnO₂ ⁽⁸⁾.

No caso da heterojunção GaAs/SnO₂:2at%Eu³⁺, as curvas de corrente-voltagem medidas a 70K, tanto no escuro como sob influência de luz monocromática irradiada por 6 minutos antes da medida, estão mostradas na figura 4. Mais uma vez a escala é logarítmica para enfatizar a magnitude da excitação. O laser de He-Ne (628nm) causa um aumento pronunciado da condutividade, diferente do LED de InGaN (450nm), que parece não afetar a geração de portadores. A iluminação com o quarto harmônico do laser Nd:YAG (266nm) causa a excitação da camada mais externa de SnO₂, o qual parece ser um efeito permanente a 70K, devido ao fenômeno da fotocondutividade persistente ⁽⁹⁾. O detalhe da figura 4 mostra resultados de IxV para o caso de uma heterojunção SnO₂:1at%Ce³⁺/GaAs, depositada de modo similar. A curva no escuro e após iluminação com as mesmas fontes de luz, são medidas a 70K. Deve-se notar que a magnitude de corrente neste caso, é muito maior que a magnitude de corrente medida na figura principal, onde SnO₂ é a camada mais externa. SnO₂ dopado com terras-raras trivalentes tem alta compensação de carga, devido a presença de aceitadores num material naturalmente do tipo n, pois Ce³⁺ entra em substituição a Sn⁴⁺. O comportamento devido à irradiação de luz é similar ao observado para a heterojunção SnO₂:2at%Eu/GaAs ⁽⁷⁾, onde GaAs age como um escudo para a luz. A luz do laser Nd:YAG (266nm) não causa efeito significativo, mas a irradiação com luz acima do *bandgap* de GaAs tem um efeito surpreendente na condutividade. Íons Ce³⁺ são

mais localizados no contorno de grão, pois são maiores que íon Eu^{3+} . Devido ao comportamento aceitador, os íons Ce^{3+} podem estar capturando mais elétrons gerados no GaAs, que seriam excitados de GaAs para o 2DEG e que ocupariam níveis mais altos no poço de potencial. O efeito geral é a diminuição da condutividade, pois os buracos recombinaem com os elétrons gerados pela não estequiometria do composto.

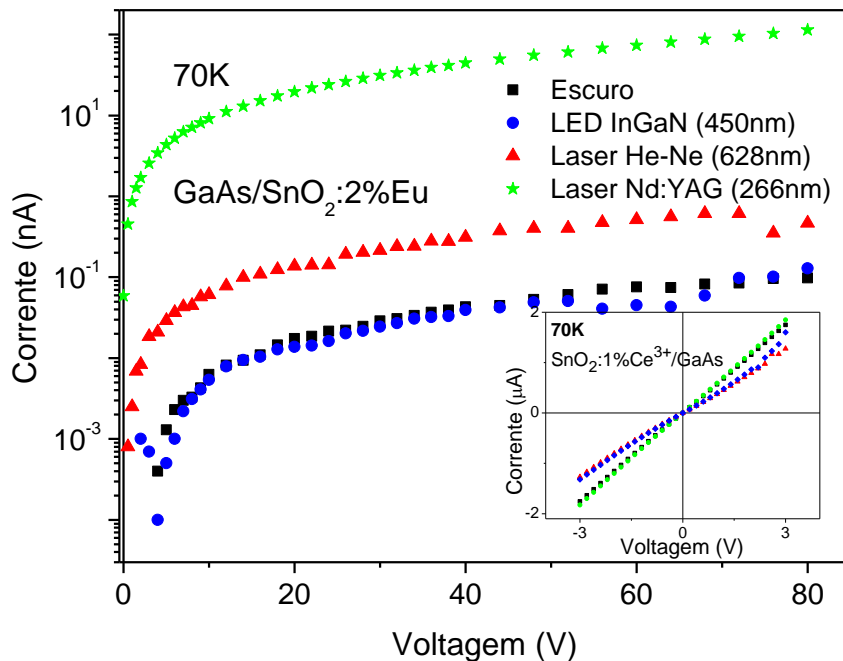


Figura 4: Corrente – voltagem (I-V) para heterojunção $\text{GaAs}/\text{SnO}_2:2\%\text{Eu}$, no escuro e sob iluminação com luz monocromática de fontes distintas, a 70 K. Detalhe: I-V para heterojunção $\text{SnO}_2:1\%\text{Ce}^{3+}/\text{GaAs}$, sob mesmas condições, a 70 K.

$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$

Os parâmetros de rede similares de TiO_2 e SnO_2 , ambos de estrutura rutilo, permite combinar esses óxidos, para melhorar a atividade fotocatalítica e também a eficiência de sensores de gás. Os resultados indicam desacoplamento na banda de condução de 370meV, aumentando para dopagem com Sb. Isso aumenta a sensibilidade devido à variação da resistividade superficial, contribuindo para aumento da eficiência de sensores de gases. A figura 5 mostra difratogramas de raios X para filmes de heterojunção $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, obtidos da seguinte maneira: 1) filme

fino de TiO_2 , depositado sobre substrato de vidro e tratado a 550°C seguido de filme de SnO_2 submetido a tratamento térmico final em 550°C , durante 1 hora; 2) filme de TiO_2 , depositado sobre substrato de quartzo e submetido a tratamento térmico em 1100°C , seguido de filme fino de SnO_2 , tratado a 550°C , durante 1 hora.

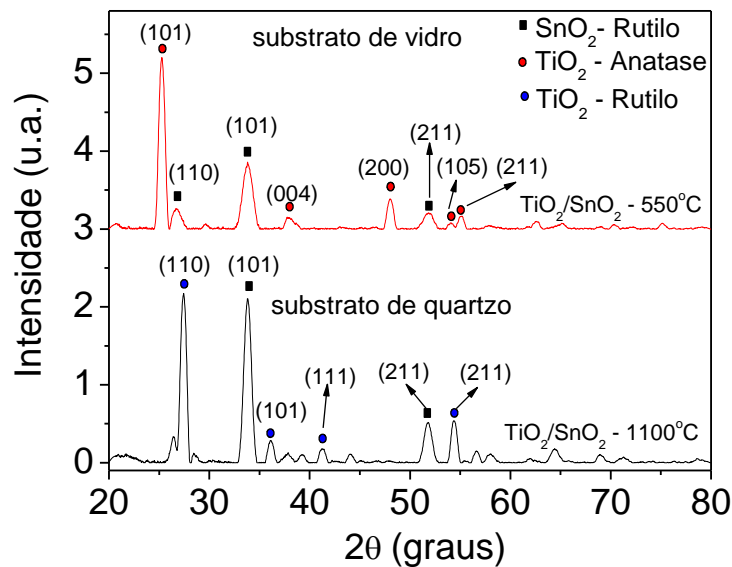


Figura 5: Difratoograma de raios X de filmes finos de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ tratados a 550°C e 1100°C . As principais direções cristalográficas estão indicadas: TiO_2 fichas PDF 21- 1272 (anatásio) e PDF 21- 1276 (rutilo), SnO_2 ficha PDF 41- 1445

Os difratogramas de raios X mostram que o filme tratado a 550°C tem picos referentes a SnO_2 rutilo e TiO_2 anatásio, pois na temperatura usada (550°C), o filme fino de TiO_2 tem estrutura anatásio. Por outro lado, é interessante notar que a heterojunção tratada na temperatura de 1100°C tem picos referentes a SnO_2 e TiO_2 de estrutura rutilo, pois o filme fino de TiO_2 tem estrutura rutilo quando submetido a temperatura de tratamento térmico em 1100°C . Medidas de absorção óptica (não mostradas) permitem a estimativa do bandgap para TiO_2 nesses filmes. No caso de estrutura anatásio o bandgap é de $3,7\text{eV}$, enquanto que para rutilo é $3,4\text{eV}$. Estes valores, sendo menor para filmes finos de estrutura rutilo, estão em acordo a literatura ⁽¹⁰⁾.

O fato de terem mesma estrutura cristalina (rutilo) e parâmetros de rede bem próximos, permite que, através da construção de diagramas de bandas de energia

qualitativos da interface $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, obtidos a partir dos cálculos dos *bulks* de TiO_2 , SnO_2 e $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, pudéssemos verificar que a interface de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2:8\text{at}\%\text{Sb}$ apresenta a maior descontinuidade da Banda de Condução (BC). Além disso, tanto a Banda de Valência quanto a BC de TiO_2 estão acima das de SnO_2 . Estas características possibilitam que a excitação óptica, através da utilização de fontes de comprimento de onda abaixo do *bandgap* de SnO_2 , seja capaz de promover um aumento na condutividade elétrica da estrutura. Desse modo, as heteroestruturas formadas pelo acoplamento entre esses semicondutores podem proporcionar uma melhora nas propriedades elétricas e na sensibilidade de sensores para detecção de gases, em comparação com as que podem ser obtidas com a utilização desses semicondutores de forma independente.

CONCLUSÃO

Foram apresentados resultados obtidos ao se combinar SnO_2 com outros materiais, produzindo heterojunções. A combinação de SnO_2 com Al_2O_3 , advindo da deposição de Al, com posterior oxidação, pode resultar num transistor transparente com baixa corrente de fuga. A combinação com GaAs dopado com íons terras-raras, leva a uma condutividade superior a dos filmes individuais; e pode resultar em uma proposta útil para aplicação em eletroluminescência, onde se observou que a excitação adequada com fontes de luz monocromática, depende da ordem de deposição das camadas. A combinação com TiO_2 , produziu uma heterojunção eficiente para aplicação em sensores de gás e, devido a parâmetros de rede similares na estrutura rutilo, resulta num acoplamento perfeito, que pode contribuir para melhorar a atividade fotocatalítica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem os resultados de Jorge L. Barbosa Maciel Jr. e Tatiane de Fatima Pineiz, à profa. dra. Margarida J. Saeki, pela ajuda na obtenção de alguns resultados, e o auxílio financeiro de CNPq, FAPESP e FUNDUNESP (proc. 91312/13-DFP).

REFERÊNCIAS

- 1 - MISHRA, K. C.; JOHNSON, K. H.; SCHIMIDT P.C.; Electronic structure of antimony doped tin oxide. *Phys. Rev. B*, v. 51, n. 20, p. 3972, 1995.
- 2 –GAIDI, M.; CHEVENIER, B.; LABEAU, M.; Electrical properties evolution under reducing gaseous mixtures (H_2 , H_2S , CO) of the SnO_2 thin films doped with Pd/Pt aggregates and used as polluting gas sensors. *Sensor and Actuators B*, vol.65, p. 43-48, 2000
- 3 - CARDOSO, W. S.; LONGO, C.; DE PAOLI, M. A. Preparação de eletrodos opticamente transparentes, *Química Nova*, v. 28, p. 345-349, 2005
- 4 - RAI, T.; SENGUTTUVAN, T. D.; LAKSHMIKUMAR, S. T.; Study of the electronic and optical properties of doped SnO_2 , *Comp. Materials Science*, v. 37, p. 15-19, 2006.
- 5 – MACIEL Jr., J. L. B.; FLORIANO, E. A.; SCALVI, L. V. A.; RAVARO, L. P.; Growth of Al_2O_3 thin film by oxidation of resistively evaporated Al on top of SnO_2 , and electrical properties of the heterojunction SnO_2/Al_2O_3 . *J. Mater. Sci.*, v.46, p.6627-6632, 2011.
- 6 - BORATTO, M. H.; SCALVI, L.V.A.; Deposição de Al_2O_3 através de evaporação resistiva de Al e caracterização de propriedades visando utilização em heterojunção com SnO_2 , *Anais 57º. Congresso Cerâmica* (esta publicação)
- 7 - PINEIZ, T. F.; SCALVI, L.V.A.; SAEKI, M.J.; E. A. MORAIS, E.A.; Interface Formation and Electrical Transport in $SnO_2:Eu^{3+}/GaAs$ Heterojunction Deposited by Sol–Gel Dip-Coating and Resistive Evaporation; *J Electronic Materials*, v. 39, p. 1170-1176, 2010.
- 8 – MORAIS, E. A.; SCALVI L.V.A.; CAVALHEIRO, A.A.; TABATA, A.; OLIVEIRA, J.B.B.; Rare earth centers properties and electron trapping in SnO_2 thin films produced by sol–gel route. *J. Non-Cryst. Solids* , v. 354, p.4840-4845, 2008.
- 9 - MORAIS, E.A.; SCALVI, L.V.A.; GERALDO, V.; SCALVI, R. M. F.; RIBEIRO, S.J.L.; SANTILLI C.V ; PULCINELLI S.H. ; Electro-optical properties of Er-doped SnO_2 thin films. *J. European Ceramic Soc.*, v. 24, p.1857–1860, 2004.
- 10 - PARK, Y. R.; KIM, K. J.; Structural and optical properties of rutile and anatase TiO_2 thin films:Effects of Co doping, *Thin Solid Films*, v. 484, p. 34– 38, 2005.

**SnO₂ THIN FILMS BASED HETEROJUNCTIONS OBTAINED VIA SOL-GEL,
COUPLED TO RESISTIVE EVAPORATION DEPOSITED LAYERS OF DIFFERENT
MATERIALS.**

ABSTRACT

Tin dioxide (SnO₂) may be deposited via sol-gel dip-coating technique on glass or quartz substrates, yielding thin films with smooth surfaces on top of which may be deposited films of other materials, leading to heterojunctions that can be used in several types of applications. Results obtained by combining SnO₂ with other materials, deposited by resistive evaporation or sol-gel-dip-coating techniques, are shown. SnO₂ is combined with aluminum oxide, leading to only 0.2% of leak current in transparent transistors. It is also combined with gallium arsenide, leading to a conductivity superior than individual layers; and it is combined with titanium dioxide, producing an efficient heterojunction for gas sensing applications.

Keywords: *tin dioxide, sol-gel, heterojunction, interface.*