

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

Luiz Henrique Ribeiro

**MECANISMOS DE CONDUÇÃO E TRANSIÇÃO
METAL-ISOLANTE EM FILMES DE $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$
DO TIPO-*P***

Itajubá, julho de 2013

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

Luiz Henrique Ribeiro

**MECANISMOS DE CONDUÇÃO E TRANSIÇÃO
METAL-ISOLANTE EM FILMES DE $Pb_{1-x}Eu_xTe$
DO TIPO-P**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como requisito parcial à obtenção do título de *Mestre em Materiais para Engenharia*

Área de concentração: não metais

Orientador: Prof. Dr. Marcelos Lima Peres

Julho de 2013

Itajubá

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Mauá –
Bibliotecária Margareth Ribeiro- CRB_6/1700

R484m

Ribeiro, Luiz Henrique

Mecanismos de condução e transição metal-isolante em filmes de
 $Pb_{1-x}Eu_xTe$ do tipo-*p* / Luiz Henrique Ribeiro. -- Itajubá, (MG)
: [s.n.], 2013.
57 p. : il.

Orientador: Prof. Dr. Marcelos Lima Peres. Coorientador: Prof.
Dr. Rero Marques Rubinger. Dissertação (Mestrado) –
Universidade Federal de Itajubá.

1. Mecanismos de condução. 2. $PbEuTe$. 3. Regime intrínseco.
4. Transição metal-isolante. I. Peres, Marcelos Lima, orient. II.
Rubinger, Rero Marques, coorient. III. Universidade Federal de
Itajubá. IV. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

Luiz Henrique Ribeiro

**MECANISMOS DE CONDUÇÃO E TRANSIÇÃO
METAL-ISOLANTE EM FILMES DE $Pb_{1-x}Eu_xTe$
DO TIPO-*P***

Dissertação aprovada por banca examinadora em 11 de julho de 2013, conferindo ao autor o
título de *Mestre em Materiais para Engenharia*

Banca Examinadora:

Prof. Marcelos Lima Peres (Orientador)

Prof. Rero Marques Rubinger (Co-orientador)

Prof. Manoel Ribeiro da Silva

Prof. Paulo Henrique de Oliveira Rappl

Itajubá

2013

DEDICATÓRIA

Dedico essa dissertação a toda minha Família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, meu refúgio e minha fortaleza, que sempre me deu forças para continuar. A Nossa Senhora das Graças minha mãe intercessora de todos os momentos.

Aos meus pais Antonio e Ana Maria que junto de meus irmãos Benedito, Lucimara, Antonio Carlos, Steve, Luciana, Shirley e Maria Aparecida sempre me incentivaram a seguir e nunca desistir, mesmo quando a caminhada ficava muito difícil.

Aos meus sobrinhos e amigos que ajudavam a caminhada ficar mais leve.

A minha namorada Maria das Graças que sempre com muito carinho me apoiou, incentivou abdicando muitas vezes da minha presença.

Ao meu orientador Marcelos Lima Peres e co-orientador Rero Marques Rubinger, pela confiança, amizade, apoio e orientação.

Aos professores Manoel e Carla, colegas de trabalho Suelen, Edna, Vânia, André, Thiago, Camilo, Vander, Maria Fernanda, Valesca e Claudiney que sempre me incentivaram e ajudaram. E a todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro

EPÍGRAFE

“A coisa mais bela que podemos experimentar é o mistério. Esse é a fonte de toda arte e ciências verdadeiras.”

Albert Einstein

RESUMO

MECANISMOS DE CONDUÇÃO E TRANSIÇÃO METAL-ISOLANTE EM FILMES DE $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ DO TIPO-*P*

Neste trabalho, foram realizadas medidas de transporte elétrico em duas séries de amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo-*p* para verificar os principais mecanismos de condução elétrica nos regimes metálico e isolante observados nestas ligas.

Veremos como o aumento na concentração de európio conduz a uma transição metal-isolante que ocorre em torno de $x = 6\%$ na temperatura ambiente para amostras do tipo-*p* e que esses resultados investigados estão de acordo com os que se encontram presentes na literatura.

A partir da análise realizada nas curvas de resistência elétrica, utilizando o método de energia de ativação diferencial DAE, foram investigados os mecanismos de condução presentes nas amostras.

Para as amostras das duas séries investigadas, observou-se que os níveis $4f$, originados a partir dos átomos de Eu desempenham um papel importante no processo de condução tanto em baixa quanto em altas temperaturas.

Foi verificado também que a condução por banda é o mecanismo de condução dominante nas amostras isolantes ($x > 6\%$) na faixa de temperaturas compreendidas entre 200 – 400K, com os portadores de carga sendo excitados entre a banda de valência e os níveis $4f$ provenientes dos átomos de Eu.

Como será mostrado, as amostras metálicas da série 2 apresentaram um comportamento diferente do que foi observado na série 1. Para amostras com $x = 0\%$, 2% e 4% dessa série, a resistência elétrica aumenta quando a temperatura aumenta entre 250K e 330K apresentando comportamento metálico, mas, inesperadamente, a resistência diminui quando a temperatura atinge valores superiores a 330K.

A análise realizada nas curvas de resistência elétrica utilizando o método de energia de ativação diferencial, DAE, revelou que este efeito é originado a partir do regime intrínseco que ocorre em altas temperaturas. Este efeito não foi observado nos resultados anteriores já publicados para filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo-*p* (série 1), e atribuímos esse fato para as diferentes condições de crescimento das amostras investigadas neste trabalho.

Palavras-chave: mecanismos de condução, PbEuTe , regime intrínseco, transição metal-isolante.

ABSTRACT

CONDUCTION MECHANISMS AND METAL-INSULATOR TRANSITION IN *P*-TYPE $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ FILMS

In this work, we performed electrical transport measurements in two series of samples of $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ *p*-type to verify the main mechanisms of electrical conduction in the metallic and insulating regimes observed in these alloys.

We will observe how the increased concentration of europium leads to metal-insulator transition that occurs around $x = 6\%$ and at room temperature for *p*-type samples and these results are in accordance with those found in the literature.

From the analysis of the electrical resistance curves using the method of differential activation energy DAE, the driving mechanisms present in the samples were investigated.

For the samples of the two series investigated, it was observed that the $4f$ levels originated from the Eu atoms play an important role in the conduction process both at low and high temperatures.

It was also verified that the band conduction is the dominating conduction mechanism in the insulating samples ($x > 6\%$) in the temperature range between 200K – 400K, with charge carriers being excited between the valence band and $4f$ levels from the Eu atoms.

As will be shown, the metallic samples of series 2 presented a different behavior than those from series 1. For samples with $x = 0\%$, 2% and 4% of series 2, electrical resistance increases for temperatures ranging from 250K to 330K showing metallic behavior but, unexpectedly, the resistance begins to decrease as the temperatures reaches values higher the 330K.

The analysis of electrical resistance curves using the method of differential activation energy, DAE, revealed that this effect is originated from the intrinsic regime which occurs at high temperatures. This effect was not observed in previous results already published for films $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ *p*-type, and this fact is due to the different growth conditions of the samples investigated in this work.

Keywords: Conduction mechanisms, PbEuTe, intrinsic regime, metal-insulator transition.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1: Representação de uma célula unitária (cfc) onde todas as posições dos átomos no cristal podem ser geradas por translações de comprimentos inteiros da célula unitária ao longo de cada uma de suas arestas. (a) representação de uma célula unitária com esferas reduzidas e (b) um agregado de muitos átomos. 24
- Figura 2.2: As distribuições de cargas dos elétrons de dois átomos se superpõem quando os átomos se aproximam. Assim os elétrons do átomo B tendem a ocupar os estados dos elétrons do átomo A e vice-versa. Os círculos representam os núcleos dos átomos A e B. 25
- Figura 2.3: Representação da estrutura da banda de energia eletrônica para um material sólido na separação de equilíbrio. (b) A energia eletrônica em função da separação interatômica para um agregado de átomos, ilustrando como é gerada a estrutura da banda de energia na separação de equilíbrio em (a). 26
- Figura 2.4: Representação esquemática da estrutura de banda de energia. Tanto em (a) quanto em (b) representam a estrutura de banda eletrônica dos metais. Em (c) e (d) são as estruturas de banda dos materiais isolantes e semicondutores respectivamente. 27
- Figura 2.5: Esquema de um circuito usado para medir a condutividade elétrica. As dimensões da amostra se relacionam à equação (2) 29
- Figura 2.6: Estrutura cristalina de um semicondutor intrínseco formado por átomos de silício. 32
- Figura 2.7: Ilustração de um semicondutor intrínseco, onde a excitação térmica leva alguns elétrons a saírem da banda de valência para ocuparem a banda de condução. Cada elétron que vai para banda de condução deixa um buraco na banda de valência. 33

Figura 2.8: Concentração intrínseca de portadores em escala logarítmica como função da temperatura para o germânio e silício. O *gap* de energia do silício e do germânio são 1,12 eV e 0,67 eV respectivamente na temperatura ambiente. 34

Figura 2.9: Concentração de elétrons em função da temperatura para um semiconductor de silício do tipo-*n*, dopado com 10^{21} m^{-3} átomos de fósforo (impurezas doadoras). A curva tracejada representa a variação intrínseca de portadores com a temperatura. 35

Figura 2.10: Estrutura cristalina do tipo NaCl e do PbTe. As esferas maiores representam os átomos de sódio ou chumbo, enquanto que as menores representam os átomos de cloro ou telúrio. 37

Figura 2.11: Variação do *gap* do $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ como função da temperatura para alguns valores de concentração *x* de európio. (b) Variação do *gap* em função de *x* em $T = 300\text{K}$. 38

Figura 2.12: Esquema da técnica de epitaxia por feixe molecular, com fontes ou células de efusão apontadas para o substrato. Estas células fornecem os feixes atômicos ou moleculares. Obturadores interrompem a deposição de cada feixe sobre o substrato aquecido. 39

Figura 3.1: Representação esquemática de uma amostra de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ mostrando os contatos elétricos. Cada contato entre um fio de ouro e a superfície do filme foi soldado com índio. 41

Figura 3.2: Esquema de ligação do criostato para amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo-*p* em baixa temperatura. Para diminuir a temperatura do criostato, utilizou-se um compressor (refrigerado a água) com gás hélio, e uma bomba de vácuo acoplado a ele. Aplicava-se uma corrente elétrica na amostra com uma fonte Keithley 2400 e lia-se a tensão numa fonte Keithley 2100. A temperatura era medida por um controlador LakeShore. Os dados de temperatura e tensão lidos nos aparelhos eram então transferidos para o computador através da interface. 42

Figura 3.3: Porta-amostra utilizado para fazer as medições de resistência elétrica das amostras. 43

Figura 4.1: Resistência elétrica das amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo- p com concentrações de Eu com $x = 4\%$, 5% , 6% , 8% , 9% , em função da temperatura, normalizada para o valor da resistência em $T = 400\text{K}$. A transição metal-isolante ocorre em torno de 5% , que pode ser vista através do *inset* do gráfico, a qual o valor de sua resistência oscila com a temperatura, indicando que esta amostra se encontra numa região de transição. 45

Figura 4.2: Energia de ativação como função da temperatura, obtidos a partir das curvas de resistência elétrica apresentados na Figura 4.1. As amostras com $x = 8\%$ e 9% apresentam *plateaus* na região de alta temperatura, indicando o domínio desta região pela condução por banda, enquanto os valores negativos da energia de ativação para a amostra com $x = 4\%$ vêm do caráter metálico desta amostra. 46

Figura 4.3: Descrição pictórica do nível $4f$ com respeito a banda de valência L_6^+ , banda de condução L_6^- , e as energias $\Delta\varepsilon_G(x)$, $\Delta\varepsilon_{4f}(x)$ e $\Delta\varepsilon_a(x)$. Os valores calculados para $\Delta\varepsilon_a(x)$ estão muito próximos daqueles obtidos a partir dos *plateaus* observados na Figura 4.2 para as amostras com 8% e 9% . 48

Figura 4.4: Gráfico da resistência elétrica normalizada (R_N) em escala logarítmica em função da temperatura no intervalo de $250\text{-}450\text{K}$ para amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo- p com concentrações $x = 0\%$, 2% , 4% , 6% , 8% e 10% . Para as amostras metálicas $x = 0\%$, 2% e 4% , a resistência diminui quando as temperaturas atingem valores superiores a cerca de 330K , indicando o efeito do regime intrínseco durante o transporte elétrico. 49

Figura 4.5: Energia de ativação como uma função da temperatura obtida a partir das curvas de resistência elétrica apresentados na Figura 4.4. (a) Abaixo da temperatura ambiente as energias de ativação são negativas, indicando que o regime metálico é o mecanismo dominante da condução e, quando a temperatura aumenta, o regime intrínseco começa a desempenhar um papel importante no transporte elétrico. Neste caso, as energias de ativação devem ser metade do *gap* de energia, tal como indicado pelas setas na figura (ver texto para

mais explicações). (b) Para amostras com $x = 8\%$ e 10% , o regime de condução por banda domina em toda a faixa de temperatura medida. O *insert* descreve o efeito do nível $4f$ no regime de condução para as amostras isolantes. 50

Figura 4.6: Resistência elétrica normalizada como uma função da temperatura, para amostras com $x = 0\%$, 2% e 4% . As linhas contínuas representam os ajustes obtidos considerando a contribuição dos portadores originados do regime intrínseco. 52

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Condutividade elétrica de alguns materiais na temperatura ambiente	30
Tabela 2.2 - <i>Gap</i> de energia de alguns de semicondutores compostos intrínsecos do grupo III-V na temperatura de 300K.	32
Tabela 3.1: Características de crescimento das amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ da série 1	40
Tabela 3.2: Características de crescimento das amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ da série 2	39
Tabela 4.1 – Concentração de európio e parâmetros de ajuste, onde $\mu = AT^{-\beta}$.	52

LISTA ABREVIATURAS E SIGLAS

Cl	Cloro
Pb	Chumbo
MBE	Epitaxia por feixe molecular
Eu	Európio
BaF ₂	Fluoreto de Bário
Ge	Germânio
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
Mg	Magnésio
DAE	Método de energia de ativação diferencial
PbSe	Seleneto de chumbo
EuSe	Seleneto de európio
Si	Silício
Na	Sódio
PbS	Sulfeto de chumbo
PbTe	Telureto de chumbo
SnTe	Telureto de estanho
EuTe	Telureto de európio
Te	Telúrio

LISTA DE SÍMBOLOS

V	Tensão elétrica	volts
R	Resistência elétrica do material	Ω
ρ	Resistividade elétrica do material	$(\Omega.m)$
Z	Área da seção transversal perpendicular à direção da corrente	m^2
L	Distância entre dois pontos onde a voltagem é medida	m
σ	Condutividade	$(\Omega.m)^{-1}$
J	Densidade de corrente	A/m^2
v	Velocidade de deriva	m/s
E	Campo elétrico	N/C
n	Número de cargas por unidade de volume	m^{-3}
q	Carga envolvida no transporte elétrico	C
m^*	Massa efetiva do elétron	kg
τ	Tempo médio entre as colisões	s
g	Taxa de criação dos pares elétron-buraco	$m^{-3}s^{-1}$
r	Taxa de recombinação	$m^{-3}s^{-1}$
N_v	Densidade de estados da banda de valência	m^{-3}
N_c	Densidade de estados da banda de condução	m^{-3}
$n_i(T)$	Número de elétrons do regime intrínseco	m^{-3}
$p_i(T)$	Número de buracos do regime intrínseco	m^{-3}
$p(T)$	Número total da combinação de elétrons e buracos do regime intrínseco e concentração de portadores na temperatura ambiente	m^{-3}
μ	Mobilidade	$m^2/V.s$

A	Constante	$(\text{Km}^2/\text{V.s})$
β	Constante adimensional	
T	Temperatura	K
k_B	Constante de Boltzmann	J.K^{-1}
E_g	<i>Gap</i> de energia	eV
e	Carga elementar do elétron	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$
ε	Energia de ativação	eV
E_d	nível doador	eV
E_C	energia mínima da banda de condução	eV
E_V	energia máxima da banda de valência	eV
E_A	nível aceitador	eV

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
	2.1 Estruturas das bandas de energia nos sólidos	23
	2.2 Condutividade elétrica nos materiais	28
	2.3 Semicondutores	31
	2.3.1 Semicondutores intrínsecos	31
	2.3.2 Semicondutores extrínsecos	33
	2.4 Dependência da concentração de portadores em relação à temperatura	34
	2.5 Propriedades gerais do $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$	36
	2.5.1 <i>Gap</i> de energia do $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$	37
	2.6 Epitaxia por feixe molecular	38
3	MATERIAIS E MÉTODOS	40
	3.1 Crescimento das amostras $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$	40
	3.2 Montagem experimental	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
	4.1 Medições realizadas na Série 1	44
	4.2 Medições realizadas na Série 2	48
5	CONCLUSÕES	54
6	PERSPECTIVAS FUTURAS	56
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

1 INTRODUÇÃO

O estudo das propriedades de transporte eletrônico em sólidos possui um importante papel para os físicos teóricos e experimentais da área de matéria condensada, e vem sendo explorado com grande ênfase desde as primeiras décadas do século XX graças ao advento da mecânica quântica. Uma justificativa para esse estudo é o grande avanço científico e tecnológico que as investigações nessa área têm proporcionado. Dentre os vários materiais que têm sido investigados pelos físicos de matéria condensada, daremos destaque especial a liga de telureto de chumbo e európio, $Pb_{1-x}Eu_xTe$. Essa liga tem aplicações no desenvolvimento de sensores de infravermelho, células solares, dispositivos termoelétricos, somente para citar algumas aplicações [1]. Além do grande potencial de aplicações, essa liga também apresenta um sistema rico do ponto de vista da pesquisa pura graças as suas propriedades físicas especiais, *i.e.*, forte anisotropia das massas, superfície de Fermi composta por 4 elipsóides de revolução, elevado valor do fator g de Landé e da constante dielétrica, etc. Filmes baseados nesse composto ainda possuem uma série de propriedades que ainda precisam ser investigadas em maiores detalhes. Entre elas, a descrição completa dos mecanismos de transporte elétrico nas regiões metálica e isolante que são observadas nesses filmes, dependendo da concentração de Eu. A investigação destes mecanismos de transporte é o foco principal deste trabalho.

O telureto de chumbo, $PbTe$, é um semicondutor de *gap* estreito, próximo de 0,19 eV na temperatura de 4,2K, que pertence ao grupo IV-VIA da tabela periódica. Pequenos desvios na estequiometria, situada em 50% de átomos de chumbo, Pb , alteram as propriedades elétricas dessa liga. Assim, vacâncias de Pb produzem níveis aceitadores com energia de ativação nula, denominados tipo-*p*. A adição de európio, Eu , elemento químico do grupo dos lantanídeos, em substituição aos átomos de Pb fornece ao semicondutor, $Pb_{1-x}Eu_xTe$, caráter metálico, devido ao orbital $4f$ do Eu , semipreenchido [4]. Esse semicondutor pode possuir comportamento metálico, ou isolante, em função da quantidade de átomos de Eu adicionados.

O valor do *gap* de energia proibida aumenta com a concentração de Eu , da mesma forma que com a elevação da temperatura. Os filmes foram crescidos em substrato de fluoreto de bário, BaF_2 , clivados no plano (111), utilizando-se a sublimação simultânea de três fontes: $PbTe$, telúrio, Te_2 e Eu , dentre as oito fontes presentes no sistema de MBE (Capítulo 2.6).

Como mencionado o caráter metálico, ou isolante, dos filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ depende do grau de desordem gerada pela introdução de Eu em substituição aos átomos de chumbo.

Quanto maior a quantidade de Eu, maior a desordem gerada na rede cristalina original de PbTe. Se o grau de desordem é pequeno, a rede cristalina não sofre grandes perturbações e a função de onda do elétron pode ser definida por funções de Bloch, com estados estendidos ao longo de todo o cristal. Porém, se essa desordem aumentar, a função de onda passa a ser localizada e o elétron fica aprisionado necessitando de uma energia de ativação para que ele salte de um estado para outro [2].

Este tipo de sistema foi estudado por P. W. Anderson que em 1958 [3] mostrou que a função de onda do elétron em um potencial aleatório pode ser profundamente afetada se a sua aleatoriedade for suficientemente grande. Ele demonstrou que o aumento da desordem pode tornar a função de onda localizada e decair exponencialmente a partir de algum ponto no espaço [4].

Neste trabalho, é estudado a transição metal-isolante e a influência dos níveis $4f$ dos átomos de Eu no processo de condução na liga de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ do tipo- p . Será mostrado como o aumento na concentração de európio conduz a uma transição metal-isolante, que ocorre em torno de $x = 6\%$ para amostras do tipo- p , e que esses resultados investigados estão de acordo com os que se encontram presentes na literatura [1].

A partir da análise realizada nas curvas de resistência elétrica, utilizando o método de energia de ativação diferencial DAE, investigou-se quais são os mecanismos de transporte elétrico dominantes nas duas séries de amostras nas regiões metálica e isolante.

Para as amostras das duas séries investigadas, será constatado que os níveis $4f$ dos átomos de Eu desempenham um papel importante no processo de condução tanto em baixa quanto em altas temperaturas. O efeito dos níveis $4f$ será investigado em detalhes.

As amostras de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ do tipo- p , estudadas neste trabalho, foram produzidas no Laboratório Associado de Sensores e Materiais LAS, do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais INPE, e crescidas pela técnica de epitaxia por feixe molecular. Os filmes foram crescidos em substrato de fluoreto de bário, BaF_2 , clivados no plano (111), utilizando-se a sublimação simultânea de três fontes: PbTe, telúrio (Te_2), e Eu dentre as oito fontes presentes no sistema MBE (capítulo 2.6).

No Capítulo 2 apresentam-se os conceitos físicos elementares dos semicondutores, caracterizados por uma banda de valência e uma banda de condução, separados por um *gap* de energia relativamente pequeno. Serão apresentadas as principais características das amostras de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ importantes para a compreensão dos resultados. Mostraremos como o *gap* de energia do $Pb_{1-x}Eu_xTe$ varia em função da temperatura sob a influência da quantidade de Eu, bem como a técnica empregada no crescimento das amostras.

No capítulo 3, são descritas as técnicas e procedimentos experimentais, além dos equipamentos que foram utilizados para a caracterização elétrica das amostras.

No Capítulo 4, serão apresentadas os resultados das medições realizadas nas duas séries de amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo- p , onde foram medidos os valores de resistência elétrica em função da temperatura. A partir da análise realizada nas curvas de resistência elétrica, utilizando o método de energia de ativação diferencial DAE, foram investigados em detalhes os mecanismos de condução presentes nas amostras.

Por fim, no Capítulo 5, apresentaremos as conclusões obtidas da investigação realizada nas duas séries de filmes, utilizando a técnica DAE.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados os conceitos físicos elementares dos semicondutores, caracterizados por uma banda de valência e uma banda de condução, separados por uma *gap* de energia relativamente pequeno. Serão apresentadas as principais características das amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo-*p* investigadas neste trabalho, e será dada uma breve descrição das propriedades gerais das amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ que serão importantes para a compreensão dos resultados experimentais. Mostraremos como o *gap* de energia do $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ varia em função da temperatura e da quantidade de európio, bem como da técnica empregada no crescimento das amostras.

2.1 Estruturas das bandas de energia nos sólidos

A Física do estado sólido procura investigar os fenômenos físicos que ocorrem nos sólidos. Essa tarefa se tornou possível graças à aplicação direta dos conceitos da mecânica quântica aplica aos sólidos. A partir da aplicação do conceito de onda eletrônica e da solução da equação de Schroedinger, foi possível descrever as propriedades eletrônicas e espectroscópicas com grande precisão dando origem a grande parte da tecnologia que se têm hoje em dia.

A maioria dos materiais utilizados na fabricação de dispositivos eletrônicos possui estrutura cristalinas [6]. As propriedades dos materiais semicondutores, por exemplo, dependem desta estrutura cristalina, porque os elétrons possuem comprimento de onda da mesma ordem que as distâncias interatômicas, e por isso o seu comportamento é afetado pela periodicidade da rede [7].

Um cristal perfeito possui um arranjo regular e periódico de átomos ou íons em um padrão tridimensional repetitivo. Isto torna conveniente subdividir sua estrutura em pequenas unidades que se repetem, onde cada unidade é denominada célula unitária, e que pode ser definida por três vetores \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} como está ilustrado na Figura 2.1 [8].

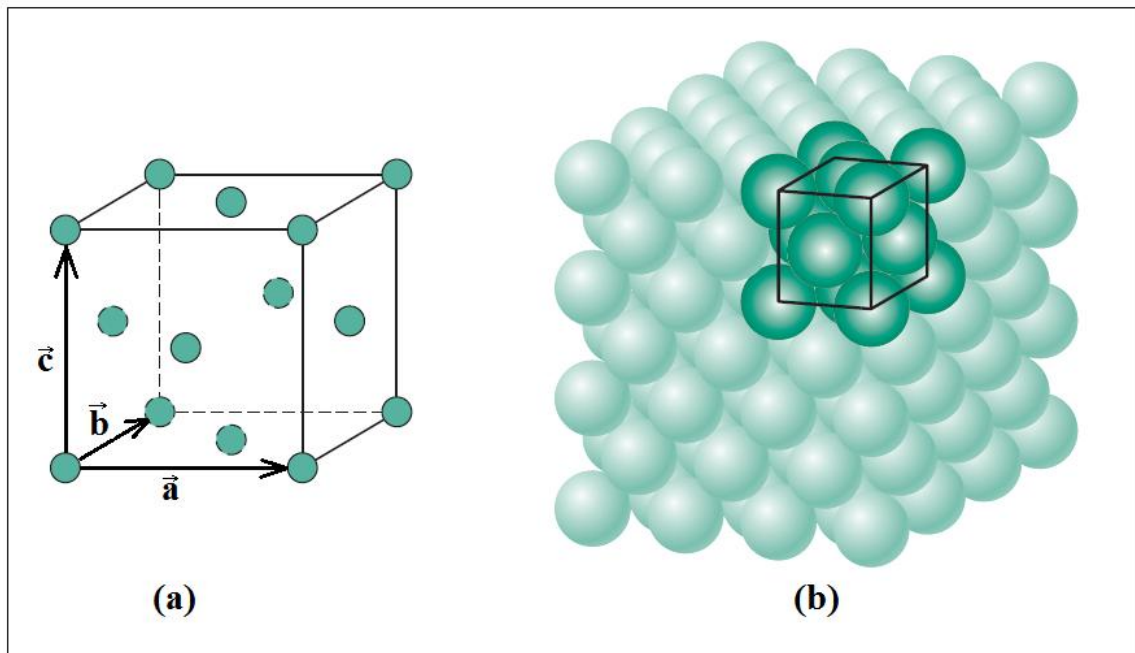


Figura 2.1: Representação de uma célula unitária (cfc) onde todas as posições dos átomos no cristal podem ser geradas por translações de comprimentos inteiros da célula unitária ao longo de cada uma de suas arestas. (a) representação de uma célula unitária com esferas reduzidas e (b) um agregado de muitos átomos.

Fonte: Callister (2008)

As células unitárias também podem ser denominadas de células convencionais. Elas são mais fáceis de serem visualizadas, porém não são necessariamente as menores na reprodução da rede cristalina pela translação repetitiva. A menor célula unitária que reproduz a rede cristalina é chamada de célula primitiva [6].

Para se entender melhor o efeito causado aos átomos, quando se aproximam um grande número deles formando um sólido, considere primeiramente dois átomos isolados conforme mostra a Figura 2.2 [9].

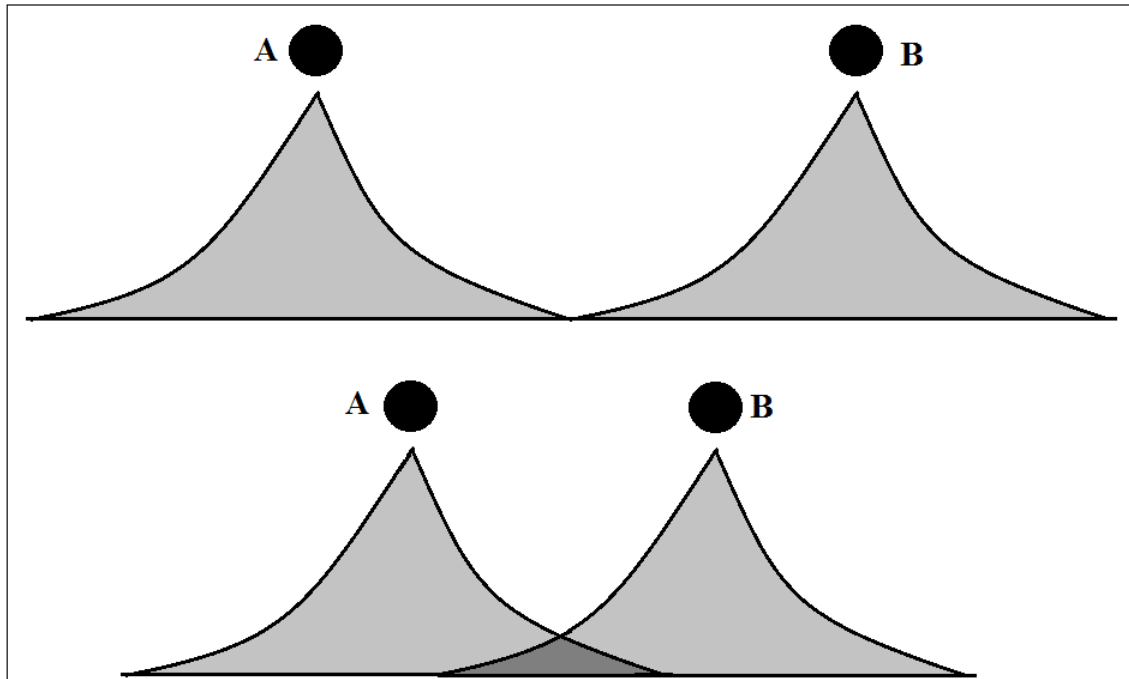


Figura 2.2: As distribuições de cargas dos elétrons de dois átomos se superpõem quando os átomos se aproximam. Assim os elétrons do átomo B tendem a ocupar os estados dos elétrons do átomo A e vice-versa. Os círculos representam os núcleos dos átomos A e B.

Fonte: Kittel (2006)

Ao se aproximar os dois átomos isolados, os níveis de energia de cada um sofre uma perturbação devido à presença do átomo vizinho. Assim, as funções de onda dos elétrons começam a se superpor, e os sistemas que antes eram formados por átomos independentes, passam a ser um único sistema [9].

Esta interação entre os elétrons dos dois átomos deve obedecer ao princípio de exclusão de Pauli. De acordo com este princípio dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico. Assim, a única forma de acomodar um número maior de elétrons na mesma região do espaço, é promover parte dos elétrons para níveis desocupados de maior energia [7].

Considere agora um cristal, que por definição trata-se de uma repetição infinita de grupos idênticos de átomos. Ao se aproximar os átomos que formarão o cristal se encontram inicialmente separados uns dos outros, e subsequentemente são agrupados, teremos um grande número de níveis de energia ligeiramente diferentes e próximos uns dos outros, formando uma banda quase contínua denominada **banda de energia eletrônica** mostrada na Figura 2.3[6].

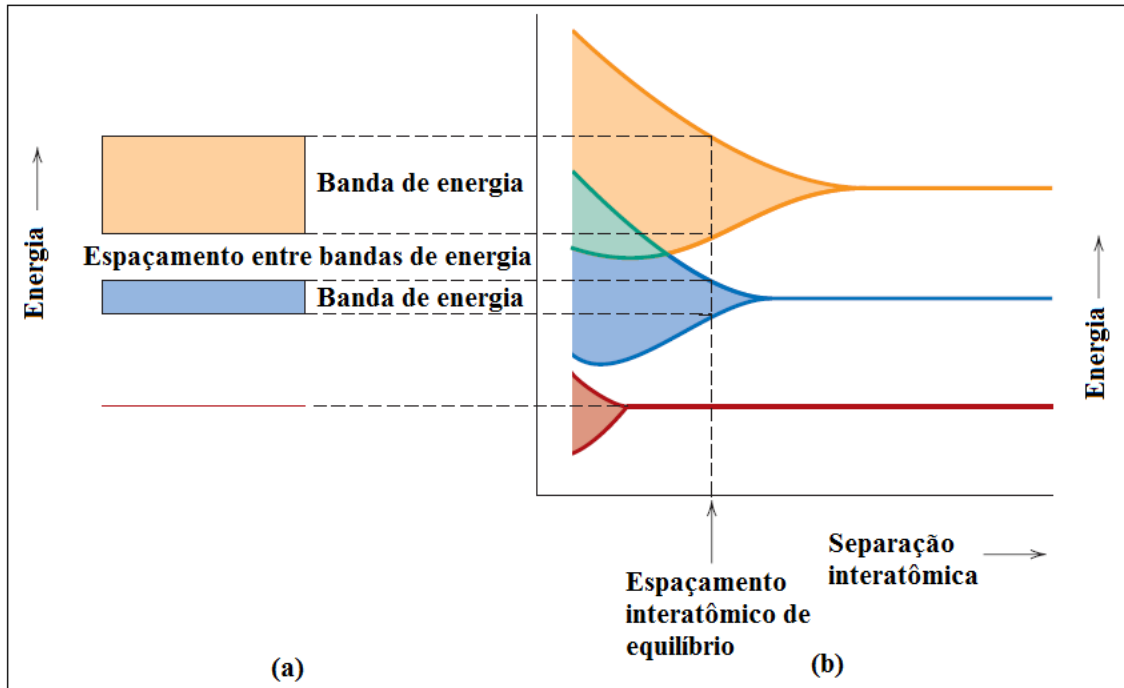


Figura 2.3: Representação da estrutura da banda de energia eletrônica para um material sólido na separação de equilíbrio. (b) A energia eletrônica em função da separação interatômica para um agregado de átomos, ilustrando como é gerada a estrutura da banda de energia na separação de equilíbrio em (a).

Fonte: Callister (2008)

A distribuição dos elétrons nas bandas depende da separação interatômica de equilíbrio, e se inicia nas camadas eletrônicas mais externas, uma vez que elas são as primeiras a serem perturbadas quando os átomos estão se aproximando. Dentro de cada banda de energia haverá estados de energia discretos, porém a diferença entre os estados adjacentes é muito pequena, e as bandas formadas possuem estados permitidos para os elétrons.

Em um material isolante, para $T = 0\text{K}$, a última banda que está completamente preenchida com elétrons recebe o nome de *banda de valência*, e outra banda que está vazia recebe o nome de *banda de condução* [10]. Estas bandas estão separadas por uma banda proibida de largura E_g , também conhecida por *gap* de energia, onde normalmente, as energias dentro desta banda não estão disponíveis para ocupação dos elétrons. A largura de E_g é a diferença de energia entre o ponto mais baixo da banda de condução e o ponto mais alto da banda de valência.

Entretanto, se a temperatura aumentar, os elétrons podem ganhar energia térmica suficiente para ultrapassarem o *gap* de energia, mas para que isso ocorra, dezenas de milhares de kelvins seriam necessários, de forma que esse material é sempre isolante na sua forma sólida.

Os semicondutores possuem as mesmas características dos materiais isolantes em $T = 0K$, sendo que a diferença está no seu *gap* de energia que é menor comparada ao do isolante. Nos semicondutores a quantidade de elétrons disponíveis na banda de condução é significativa na temperatura ambiente, porém muito menor que dos materiais metálicos.

Nos materiais metálicos a última banda está semi-preenchida. Nestes materiais existem estados eletrônicos vazios disponíveis dentro da banda, onde é preciso apenas uma pequena energia, para que os elétrons sejam excitados para níveis eletrônicos vizinhos. Os metais têm muitos elétrons disponíveis na banda de condução, que podem se deslocar facilmente pelo material quando estes se encontram, por exemplo, imerso num campo elétrico.

Para a estrutura de banda eletrônica encontrada em metais como o cobre, existem na banda estados eletrônicos disponíveis acima e adjacentes aos estados preenchidos (Figura 2.4 (a)). Na estrutura de banda eletrônica metálica como a do magnésio, Mg, existe uma sobreposição das bandas mais externas preenchidas e vazias. No caso do Mg, cada átomo isolado tem dois elétrons 3s. Entretanto, quando um sólido é formado, as bandas 3s e 3p se sobrepõem. Esta sobreposição resulta numa banda maior e não totalmente preenchida (Figura 2.4 (b)). Nas Figuras 2.4 (c) e (d) representam as estruturas de banda características dos isolantes e semicondutores respectivamente.

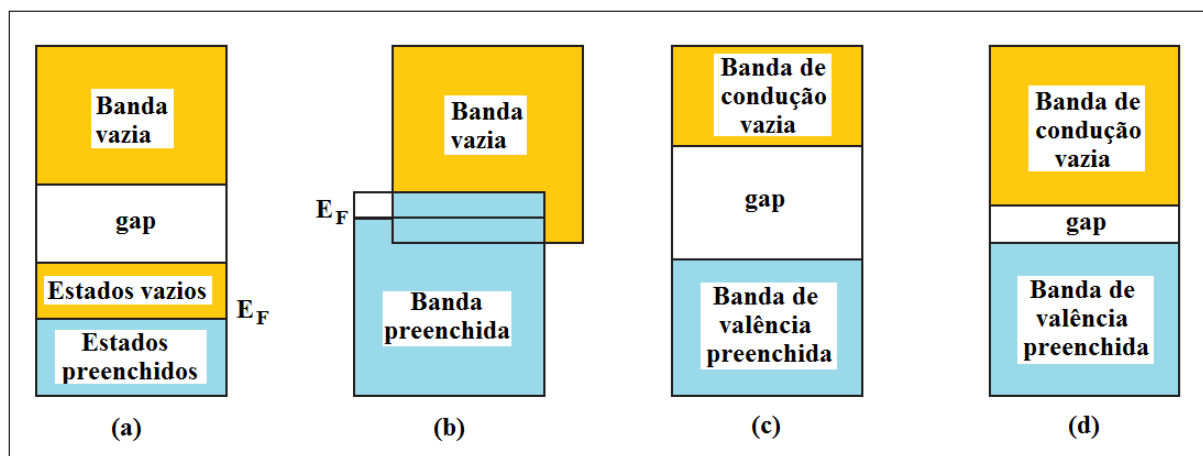


Figura 2.4: Representação esquemática da estrutura de banda de energia. Tanto em (a) quanto em (b) representam a estrutura de banda eletrônica dos metais. Em (c) e (d) são as estruturas de banda dos materiais isolantes e semicondutores respectivamente.

Fonte: (Callister 2008)

2.2 Condutividade elétrica nos materiais

Uma das mais importantes características de um material é a facilidade ou não de permitir a passagem de uma corrente elétrica. A condução elétrica é o resultado do movimento dos portadores de carga dentro do material, que podem possuir carga negativa (elétron), ou positiva (buraco).

O método mais simples para se determinar a condutividade de um material está apresentado na Figura 2.5. É aplicada uma corrente elétrica I na amostra do material, que é lida em um amperímetro, assim como a medição da diferença de potencial V por um voltímetro, que está relacionada pela expressão (1) da Lei de Ohm.

$$V = RI \quad (1)$$

onde R é o valor da resistência do material em ohms (Ω).

O valor da resistência elétrica R depende da geometria da amostra, ou seja, o seu valor aumenta com o comprimento L , e diminui com a área da seção transversal da amostra Z . Assim, podemos introduzir uma importante propriedade dos materiais que independe da sua geometria denominada resistividade, que é definida como:

$$\rho = \frac{RZ}{L} \quad (2)$$

onde ρ é a resistividade do material em ($\Omega.m$).

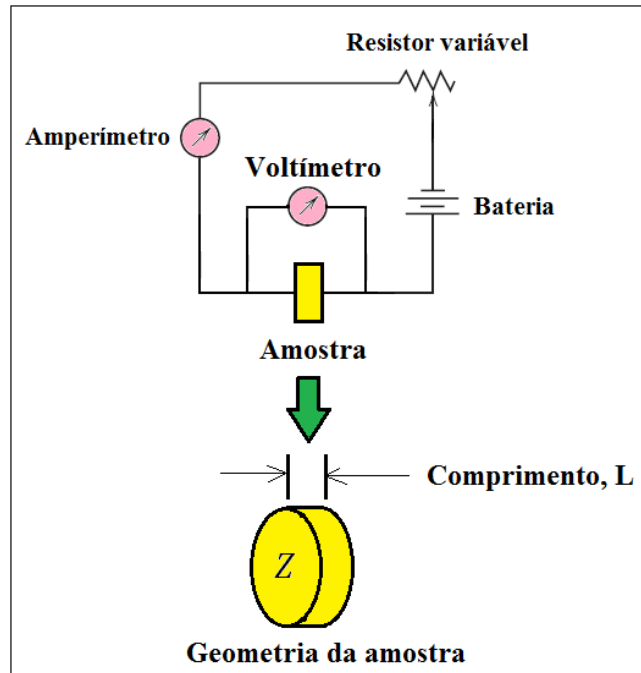


Figura 2.5: Esquema de um circuito usado para medir a condutividade elétrica. As dimensões da amostra se relacionam à equação (2)
Fonte: Shackelford (2008)

Outra importante propriedade dos materiais é a condutividade definida pelo inverso da resistividade, ou seja,

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3)$$

onde a condutividade σ é expressa em unidades de $(\Omega \cdot \text{m})^{-1}$.

Quando se aplica um campo elétrico na amostra, os elétrons e buracos têm movimentos em sentidos opostos. Se, por exemplo, a amostra da Figura 2.5 possuir elétrons como portadores de carga, a densidade de corrente dos elétrons se relacionará ao campo elétrico da seguinte forma:

$$\vec{j} = ne\vec{v} \quad (4)$$

onde \vec{v} é a velocidade de deriva, que resulta do deslocamento médio dos portadores de carga produzido pelo campo elétrico \vec{E} , n é o número de cargas por unidade de volume e e a carga do elétron envolvida no transporte elétrico.

Se o campo elétrico \vec{E} for aplicado na direção de $-x$, isto resultará numa corrente elétrica na direção $+x$. Assim, a velocidade de deriva em relação ao campo elétrico aplicado é definida como:

$$v_x = \frac{eE\tau}{m^*} \quad (5)$$

onde τ é o tempo médio entre as colisões e m^* a massa efetiva do elétron.

Considerando o movimento eletrônico somente na direção x e utilizando a equação (4) e (5), obtém-se a expressão:

$$j_x = -\frac{ne^2\tau E}{m^*} \quad (6)$$

Usando-se a expressão (2) em (1), juntamente com as relações $J = I/A$ e $V = EL$, a lei de Ohm (1), a condutividade também pode ser escrita da seguinte forma:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} \quad (7)$$

Num cristal real, o tempo de colisão é limitado por causa do espalhamento dos elétrons devido aos fônons (vibrações da rede), impurezas e imperfeições da rede cristalina. Com o aumento da temperatura, o tempo de colisão diminui e a condutividade diminui.

A condutividade é um parâmetro muito importante para estabelecer um sistema de classificação elétrica dos materiais. Os semicondutores são materiais com condutividade intermediária, ou seja, estão entre os condutores e os isolantes [2, 3]. A tabela 2.1 a seguir mostra alguns materiais com seus respectivos valores de condutividade.

Tabela 2.1- Condutividade elétrica de alguns materiais na temperatura ambiente

Faixa de condução	Material	Condutividade σ (ohm.m)⁻¹
Condutores	Alumínio (recozido)	$35,36 \cdot 10^6$
	Cobre (padrão recozido)	$58,00 \cdot 10^6$
	Aço (fio)	$5,71 - 9,35 \cdot 10^6$
Semicondutores	Germânio (alta pureza)	2
	Silício (alta pureza)	$0,40 \cdot 10^{-3}$
	Sulfeto de chumbo (alta pureza)	38,4
Isolantes	Óxido de alumínio	$10^{-10} - 10^{-12}$
	Vidro de borossilicato	10^{-13}
	Polietileno	$10^{-13} - 10^{-15}$

Fonte: Shackelford (2008)

2.3 Semicondutores

Como foi visto na seção 2.1, os semicondutores são caracterizados em $T = 0\text{K}$ por uma banda de valência cheia, uma da banda de condução vazia separadas por uma banda proibida relativamente pequena ($E_g < 2 \text{ eV}$)[6]. O valor desse *gap* varia com a temperatura e, no caso da maioria dos semicondutores, seu valor diminui com a elevação da mesma.

Os semicondutores intrínsecos e os extrínsecos, na qual este último pode ser do tipo- n ou do tipo- p . Quando os portadores de carga majoritários são elétrons o semicondutor é chamado de semicondutor do tipo- n , por outro lado se os portadores majoritários forem buracos o semicondutor é denominado semicondutor do tipo- p , em que o buraco se comporta como uma partícula de carga elétrica positiva [11].

O movimento dos elétrons e dos buracos no semicondutor é feito de forma distinta. Quando se aplica um campo elétrico, os elétrons e os buracos se movimentam em direções opostas, por possuírem cargas com sinais contrários. Os elétrons se movimentam na banda de condução num semicondutor do tipo- n e os buracos na banda de valência no semicondutor do tipo- p .

A condutividade dos semicondutores é drasticamente alterada com a presença de impurezas, que são átomos distintos dos átomos que compõe a rede cristalina do material. Esta propriedade, que recebe o nome de dopagem, permite a fabricação de um grande número de dispositivos eletrônicos a partir do mesmo material semicondutor como, por exemplo, transistores, diodos e células fotovoltaicas [7].

2.3.1 Semicondutores intrínsecos

Um semicondutor intrínseco é caracterizado pela ausência de impurezas, apresentando apenas um tipo de átomo em sua estrutura cristalina, e que também podem ser encontrados em materiais semicondutores compostos que igualmente exibem um comportamento intrínseco [12]. Na Tabela 2.2, temos alguns exemplos de semicondutores compostos como o arseneto de índio (InAs) que é formado por elementos do grupo III e V da tabela periódica; esses semicondutores são chamados com frequência de compostos III-V.

Tabela 2.2 - *Gap* de energia de alguns de semicondutores compostos intrínsecos do grupo III-V na temperatura de 300K.

Semicondutor	<i>Rv</i>
Arseneto de índio (InAs)	0,36
Antimoneto de índio (InSb)	0,17
Fosfeto de índio (InP)	1,27
Antimoneto de alumínio (AlSb)	1,60
Arseneto de gálio (GaAs)	1,43

Fonte: Kittel (2008)

Como exemplo de um semicondutor intrínseco, tomamos o silício que possui apenas ligações covalentes, como pode ser visto na Figura 2.6, em que os átomos de silício ligam-se através de quatro ligações covalentes com os seus vizinhos mais próximos, constituindo um cristal puro [13].

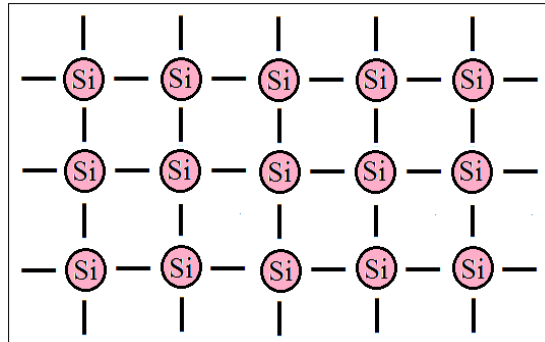


Figura 2.6: Estrutura cristalina de um semicondutor intrínseco formado por átomos de silício.
Fonte: Mello (1975)

As ligações dos semicondutores intrínsecos podem ser rompidas, por exemplo, através de agitação térmica. Nestes semicondutores o número de elétrons, n , é igual ao número de buracos, p , pois cada vez que uma ligação covalente é rompida ou formada, um par elétron-buraco é gerado ou excluído no processo,

$$n_i = n = p \quad (8)$$

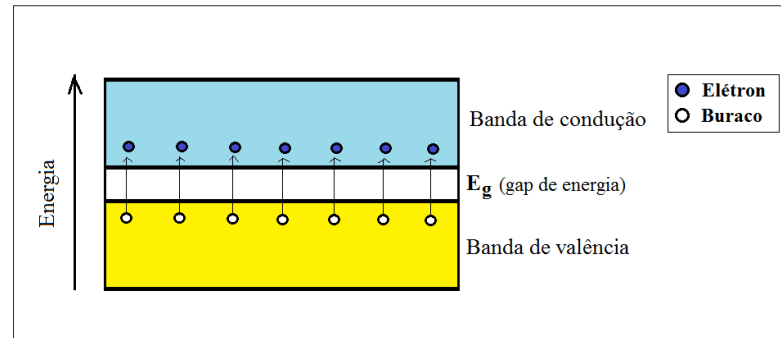


Figura 2.7: Ilustração de um semicondutor intrínseco, onde a excitação térmica leva alguns elétrons a saírem da banda de valência para ocuparem a banda de condução. Cada elétron que vai para banda de condução deixa um buraco na banda de valência.

Fonte: Callister (2008)

Qualquer que seja o mecanismo de criação de pares elétron-buraco, o processo não é estático, mas sim dinâmico [2]. Pares de elétron-buraco são criados a uma taxa g , quando elétrons da banda de valência vão para banda de condução, deixando para trás um buraco (Fig.2.7). Também é possível ocorrer o contrário, quando elétrons perdem energia e voltam para banda de valência, o que se define como recombinação [2]. Assim

$$g = r \text{ (válido somente no equilíbrio)} \quad (9)$$

2.3.2 Semicondutores extrínsecos

Os semicondutores intrínsecos são poucos utilizados em dispositivos, entre outras razões, devido a sua condutividade pequena e muito dependente da temperatura [2, 11]. Em geral, são utilizados semicondutores com certa quantidade de impurezas (átomos que não pertencem à rede regular) [14], com concentrações controladas e propositalmente colocadas no cristal [13]. Esses semicondutores são chamados de extrínsecos.

O processo de introdução de impurezas é chamado de dopagem [11]. Através do processo de dopagem é possível fazer com que o semicondutor tenha mais elétrons que buracos ou vice-versa.

2.4 Dependência da concentração de portadores em relação à temperatura

Num semiconductor intrínseco a concentração de buracos e elétrons aumenta com a temperatura [6] porque a elevação da energia térmica faz com que mais elétrons sejam excitados da banda de valência para a banda de condução [15]. A Figura 2.8 mostra a concentração de portadores intrínsecos em função da temperatura, para o silício e para o germânio.

Pode-se observar que a concentração de portadores de germânio é maior que a do silício em toda faixa de temperatura. Isto porque o *gap* de energia do germânio é menor que o do silício [3], ou seja, 0,67 eV e 1,12 eV respectivamente [2].

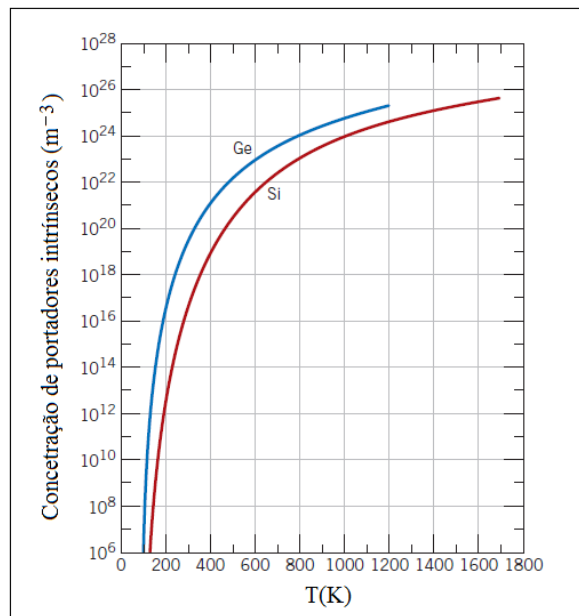


Figura 2.8: Concentração intrínseca de portadores em escala logarítmica como função da temperatura para o germânio e silício. O *gap* de energia do silício e do germânio são 1,12 eV e 0,67 eV respectivamente na temperatura ambiente.

Fonte: Callister (2008)

No caso dos semicondutores extrínsecos o comportamento da concentração de portadores em função da temperatura não é da mesma forma, como pode ser visto no gráfico da Figura 2.9. Tomando como exemplo um semiconductor de silício do tipo-*n* dopado com 10^{21} m^{-3} átomos de fósforo que se comportam como impurezas doadoras.

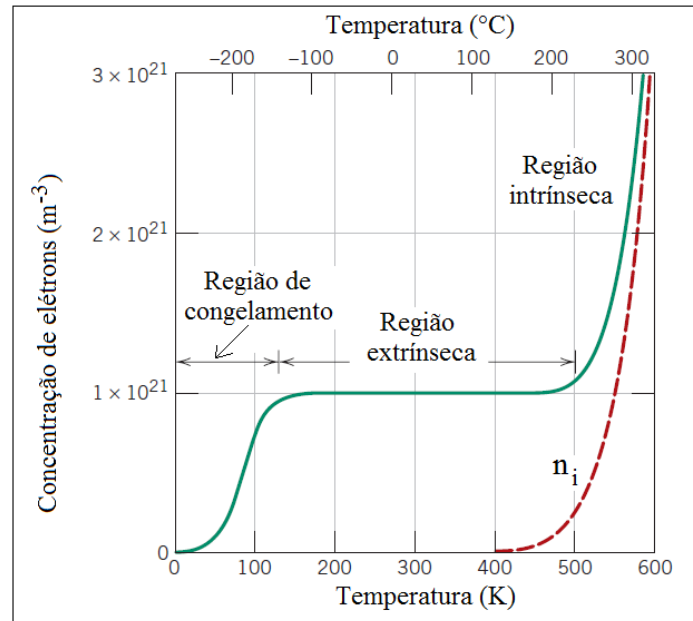


Figura 2.9: Concentração de elétrons em função da temperatura para um semicondutor de silício do tipo- n , dopado com 10^{21} m^{-3} átomos de fósforo (impurezas doadoras). A curva tracejada representa a variação intrínseca de portadores com a temperatura.

Fonte: Callister (2008)

O gráfico da Figura 2.13 mostra três diferentes regiões, que recebem o nome de região de congelamento, extrínseca e intrínseca. A região de congelamento é a faixa de temperatura que, para o caso do exemplo do silício, está abaixo de aproximadamente 100K, onde é possível perceber que a concentração de elétrons é muito reduzida, isto porque a energia térmica é insuficiente para excitar os elétrons do nível doador para a banda de condução ou entre a banda de valência e a de condução.

Na faixa de temperatura entre 150K e 450K, aproximadamente, a concentração de elétrons é constante (ver Figura 2.9). Nesta faixa de temperatura o material é do tipo- n e a região é denominada região extrínseca. Elétrons desta região são excitados a partir do estado doador do fósforo para a banda de condução, uma vez que as excitações intrínsecas através do *gap* de energia são insignificantes comparadas às excitações devido aos doadores extrínsecos [15].

Acima de 450K a concentração intrínseca passa a ser importante, e cresce exponencialmente com a temperatura. A concentração de elétrons aumenta acima do valor de $1 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$, e o seu valor se aproxima da curva tracejada (material intrínseco) conforme a temperatura for aumentando [6].

Uma vez que o semicondutor se encontra nesta região, ele se torna intrínseco, pois à medida que a temperatura aumenta, a concentração de elétrons na banda de condução

provenientes da excitação térmica (elétrons oriundos da banda de valência) aumenta, e torna-se muito maior que os elétrons provenientes do nível doador [15].

Mais adiante, no capítulo 4, onde serão discutidos os resultados experimentais, verificaremos que o regime intrínseco pode ser observado em filmes metálicos de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ crescidos em condições específicas.

2.5 Propriedades gerais do $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$

O telureto de chumbo (PbTe) é um semicondutor de *gap* estreito do grupo IV-VI da tabela periódica e apresenta características diferentes dos outros semicondutores, como por exemplo, elevado valor do fator g de Landé, forte anisotropia das massas, dependência anômala do *gap* de energia com a temperatura, etc.

Assim como os outros semicondutores de *gap* estreito como SnTe , PbSe e PbS , incluindo os calcogenetos EuTe e EuSe , o PbTe se cristaliza na estrutura cúbica do NaCl , também conhecido como sal de gema ou sal de rocha [19]. Os compostos do grupo IV-VI são semicondutores degenerados que apresentam comportamento metálico, mas com concentração de portadores muito menores do que nos metais [26].

A estrutura do PbTe é uma rede cúbica de face centrada (ver Figura 2.10), que possui natureza química predominantemente iônica e uma forte contribuição de forças eletrostáticas entre os ânions metálicos (ex: Pb^{+2}) e cátions de calcogênio (ex: Te^{-2}) [6].

A introdução do átomo de európio no PbTe dá origem a liga ternária de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$. Sua estrutura permanece inalterada, mesmo para valores de x variando entre $x = 0$ (PbTe puro) e $x = 1$ (EuTe) [20].

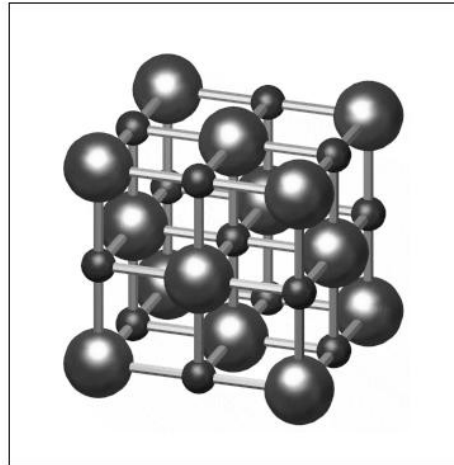


Figura 2.10: Estrutura cristalina do tipo NaCl e do PbTe. As esferas maiores representam os átomos de sódio ou chumbo, enquanto que as menores representam os átomos de cloro ou telúrio.

Fonte: Krenn (1999)

Está inclusão de európio no PbTe faz variar de forma considerável o *gap* de energia mesmo para baixas concentrações. Isto permite que estes filmes sejam aplicados como material básico na construção de sensores e dispositivos de detecção que podem operar desde o infravermelho até a região da luz visível [21].

2.5.1 *Gap* de energia do $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$

Uma característica importante do PbTe é o seu *gap* de energia que aumenta com a elevação da temperatura, ao invés de diminuir como o silício e o germânio [22].

Pode-se calcular o valor do *gap* de energia do $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ através da expressão empírica abaixo [27].

$$\varepsilon_g(x, T) = 189,7 + 0,48T^2 \frac{(1 - 7,56x)}{T + 29} + 4480x \quad (10)$$

onde x é a concentração de európio, e T a temperatura em kelvin (K).

A expressão (10) calcula o valor do *gap* de energia do $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ que está em unidades de meV, sendo válida para concentrações de európio que variam de $x = 0$ até $x = 0.1$.

O valor do *gap* de energia do PbTe puro ($x = 0$) para uma temperatura de 5K é de 190 meV. No entanto, se a temperatura deste for elevada até 300K, o seu *gap* aumenta para o valor de 321 meV.

A Figura 2.11 (a) mostra o comportamento do *gap* de energia do $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ com a temperatura para valores de $x = 0\%$, 1% e 4% , para valores de temperatura entre 4,2K a 300K. Em (b) temos a variação do *gap* em função da concentração x de európio em $T = 300\text{K}$.

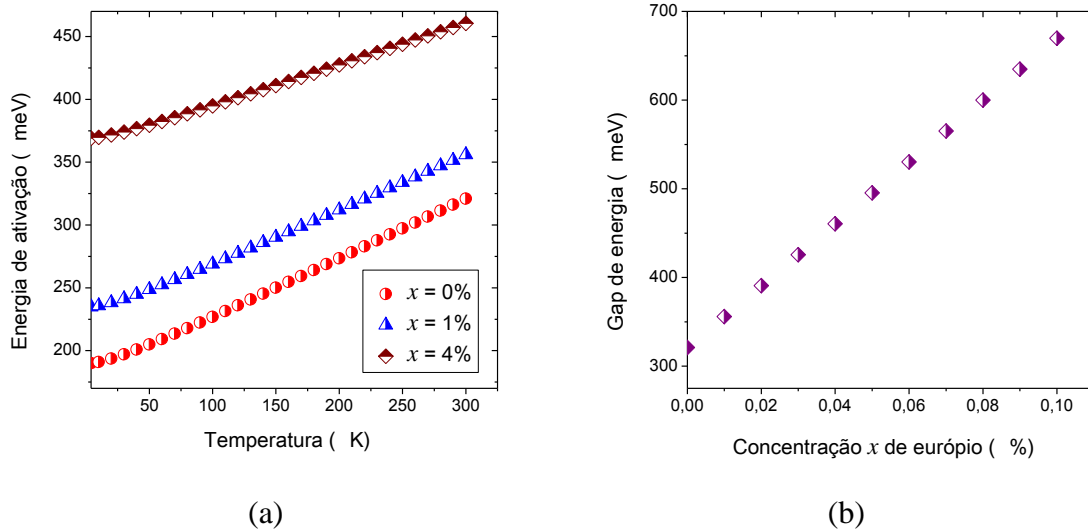


Figura 2.11: Variação do *gap* do $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ como função da temperatura para alguns valores de concentração x de európio. (b) Variação do *gap* em função de x em $T = 300\text{K}$.

2.6 Epitaxia por feixe molecular

A epitaxia por feixe molecular é uma técnica de crescimento de filmes que utiliza uma câmara de ultra-alto vácuo, com pressões da ordem de 10^{-10} Pa, onde os elementos constituintes são sublimados em fontes ou células de efusão altamente estáveis [23].

O sistema epitaxial possui a vantagem do controle da composição [30]; da redução de defeitos e impurezas indesejadas [11], e do controle da espessura da amostra em nível de monocamadas atômicas [24].

Em particular, o MBE da Riber, 32P, é um sistema dotado de fontes ou células de efusão individuais, isoladas com nitrogênio líquido, voltadas para um substrato que está situado a 120 mm da boca das fontes (ver Figura 2.18). Em cada uma dessas fontes coloca-se um composto ou elemento químico de interesse (ex: PbTe). O sistema, no qual foram crescidas as duas séries de amostras investigadas neste trabalho, está equipado com oito fontes de material sólido, cada qual preenchida com: SnTe , $\text{Te}_2(1)$, $\text{Te}_2(2)$, PbTe , Eu , CaF_2 , Bi_2Te_3 e BaF_2 [25].

Quando as fontes estão aquecidas, o material no seu interior sublima em direção ao substrato, onde se deposita, podendo crescer sequencialmente camadas de diferentes materiais [25], conforme está ilustrado na Figura 2.12.

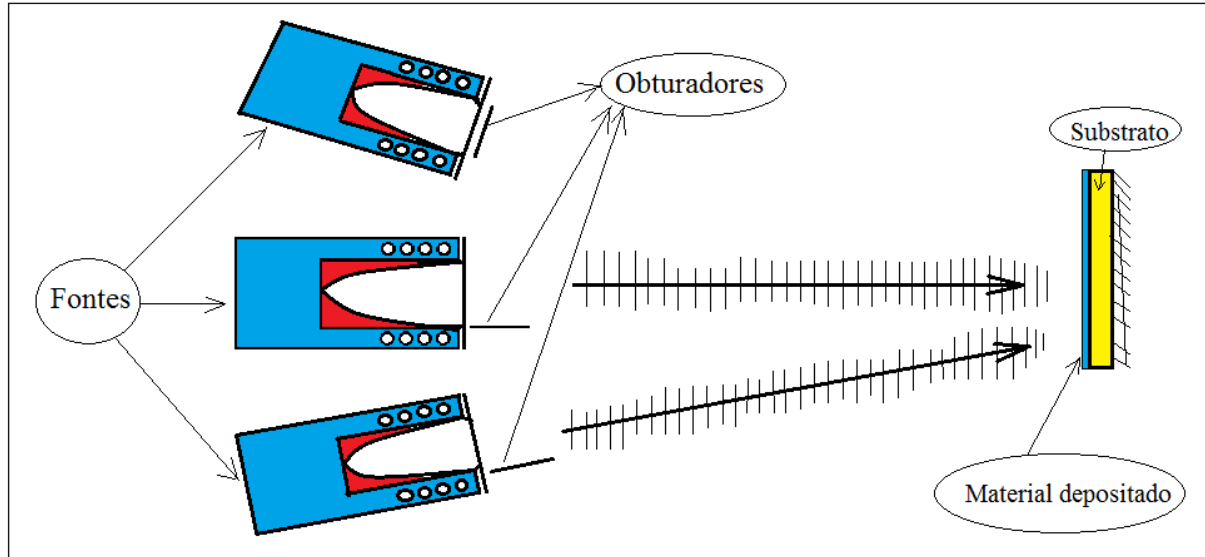


Figura 2.12: Esquema da técnica de epitaxia por feixe molecular, com fontes ou células de efusão apontadas para o substrato. Estas células fornecem os feixes atômicos ou moleculares. Obturadores interrompem a deposição de cada feixe sobre o substrato aquecido.

Fonte: Shackelford (2008)

Os obturadores podem abrir e fechar rapidamente a saída das células e, com isso permitir a deposição de cada feixe sobre o substrato [11]. A deposição do material se faz de forma lenta e assim se obtém filmes finos cristalinos de altíssima qualidade e pureza, com espessura que podem variar de alguns angstroms a dezenas de microns [25].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Crescimento das amostras $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$

As amostras utilizadas neste trabalho foram produzidas no Laboratório Associado de Sensores e Materiais, instalado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.

As duas séries (série 1 e 2) de filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo-*p*, investigados, foram crescidos, sobre substratos de BaF_2 , na direção [111], pela técnica de epitaxia por feixe molecular. As tabelas 3.1 e 3.2 mostram as características das duas séries com os seguintes parâmetros de crescimento:

Parâmetros de crescimento da série 1

Temperatura do substrato = 208,5°C

Tempo de deposição = 2 horas

Taxa de deposição $\cong 3,89 \text{ \AA/s}$

Espessura do filme $\cong 2,80 \text{ }\mu\text{m}$

Parâmetros de crescimento da série 2

Temperatura do substrato = 360,0°C

Tempo de deposição = 2 horas

Taxa de deposição $\cong 4,4 \text{ \AA/s}$

Espessura do filme $\cong 3,15 \text{ }\mu\text{m}$

Tabela 3.1: Características de crescimento das amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ da série 1

x	Fluxos (Torr)		
	PbTe	Te ₂	Eu
0,00	4,7e-7	9,0e-8	0
0,01	4,8e-7	9,0e-8	4,5e-9
0,02	4,5e-7	9,0e-8	8,5e-9
0,03	4,7e-7	9,0e-8	1,5e-8
0,04	4,5e-7	9,0e-8	1,6e-8
0,05	4,2e-7	9,0e-8	2,1e-8
0,06	4,5e-7	9,0e-8	2,8e-8
0,07	4,1e-7	9,0e-8	2,7e-8
0,08	4,2e-7	9,0e-8	3,3e-8
0,09	4,2e-7	9,0e-8	3,8e-8
0,10	4,1e-7	9,0e-8	4,3e-8

Tabela 3.2: Características de crescimento das amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ da série 2

x	Fluxos (Torr)		
	PbTe	Te_2	Eu
0,00	1,0e-6	3,8e-8	0
0,02	1,0e-6	7,2e-8	2,0e-8
0,04	1,0e-6	1,1e-7	4,2e-8
0,06	1,0e-6	1,5e-7	6,2e-8
0,08	1,0e-6	1,9e-7	8,7e-8
0,1	1,0e-6	2,3e-7	1,1e-7

Todas as amostras, independente da faixa de temperatura, são do tipo- p . Dado que vacâncias de Pb, na liga de PbTe funcionam como fontes de buracos [21], é possível o controle do tipo de portadores nas amostras, através da oferta de um fluxo adicional de átomos de Te.

Foram utilizadas três fontes para o crescimento das amostras: PbTe, Te_2 e Eu. A fim de se obter amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ com diferentes concentrações de Eu, as razões entre os fluxos das fontes, contendo Eu e PbTe, foram variadas.

Em todas as amostras, os contatos elétricos foram confeccionados com a fixação de quatro fios de ouro com índio na superfície das amostras, conforme pode ser visto na Figura 3.1. As gotas de índio, onde os fios de ouro foram fixados, distribuem-se da forma mais simétrica possível. O índio foi escolhido como material de contato por apresentar maior qualidade durante as medições, como baixo ruído no sinal e menor resistividade.

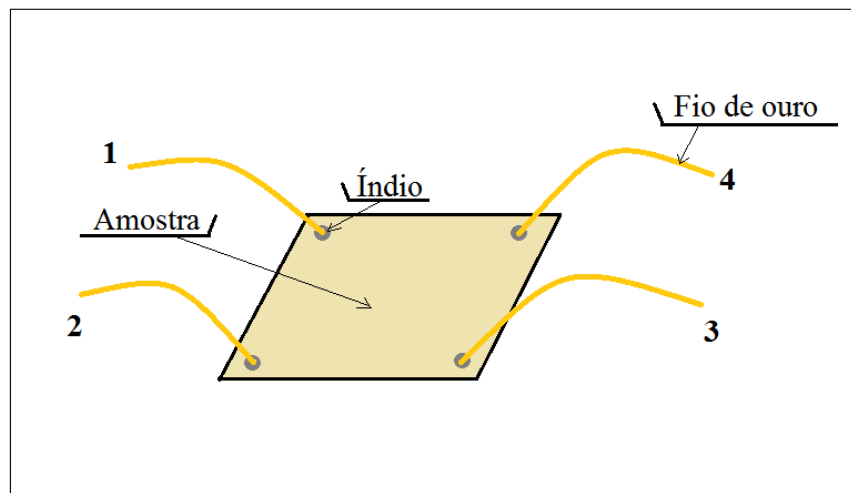


Figura 3.1: Representação esquemática de uma amostra de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ mostrando os contatos elétricos. Cada contato entre um fio de ouro e a superfície do filme foi soldado com índio.

3.2 Montagem experimental

Para as medições em baixas temperaturas de resistência elétrica foi utilizado um criostato de gás Hélio de circuito fechado que pode variar valores de temperatura na faixa de 7K até 310K. O sistema de medições conta ainda com controle de temperatura, instrumentos de medição e interface computacional para aquisição de dados. A Figura 3.2 detalha a montagem experimental onde foram realizadas parte das medições.

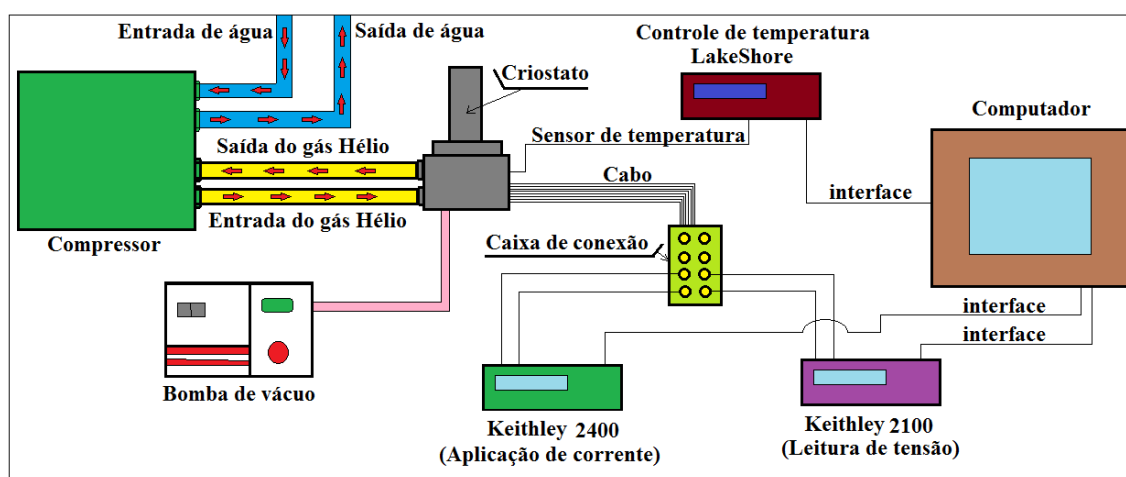


Figura 3.2: Esquema de ligação do criostato para amostras de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ de tipo- p em baixa temperatura. Para diminuir a temperatura do criostato, utilizou-se um compressor (refrigerado a água) com gás hélio, e uma bomba de vácuo acoplado a ele. Aplicava-se uma corrente elétrica na amostra com uma fonte Keithley 2400 e lia-se a tensão numa fonte Keithley 2100. A temperatura era medida por um controlador LakeShore. Os dados de temperatura e tensão lidos nos aparelhos eram então transferidos para o computador através da interface.

Antecedendo o processo de medição, com o intuito de remover possíveis impurezas na superfície das amostras, elas foram introduzidas em um béquer com acetona ($CH_3(CO)CH_3$) e permaneceram imersas por 5min. Para a retirada da acetona, as amostras foram colocadas num outro béquer com metanol (CH_3OH) permanecendo por mais 5 min. Para a retirada do metanol utilizou-se um último béquer contendo água durante o mesmo intervalo de tempo.

Para a realização de parte das medições, foi necessário montar um novo porta-amostra atendendo a geometria dos filmes e disponibilidade espacial da fiação presente no criostato (Figura 3.3).

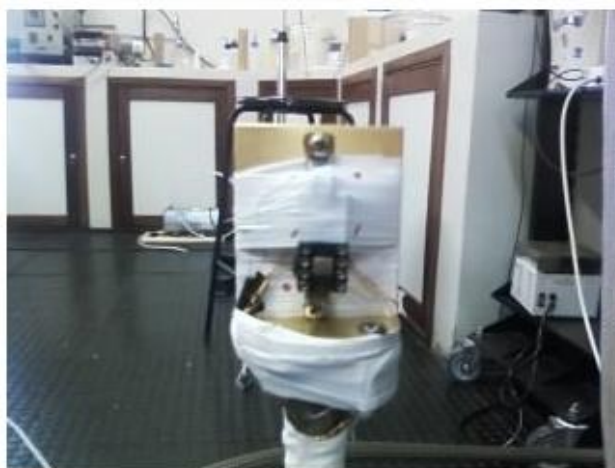


Figura 3.3: Porta-amostra utilizado para fazer as medições de resistência elétrica das amostras.

O porta-amostra construído para as medições apresenta as seguintes vantagens com relação ao comumente utilizado nesse tipo de equipamento:

- 1) Efeito de mal-contato reduzido;
- 2) Simplicidade na troca das amostras no criostato;
- 3) Redução de insumo. Isto porque a quantidade de fios de ouro para solda é menor devido ao tamanho reduzido do porta-amostra;
- 5) Diminuição de troca de calor que antes era de aproximadamente 15K e atualmente esta abaixo de 7K.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados das medições realizadas em duas séries de amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo- p (descritas no capítulo 3), onde foram medidos os valores de resistência elétrica em função da temperatura.

Veremos como o aumento na concentração de európio conduz a uma transição metal-isolante que ocorre em torno de $x = 5\%$, e que esses resultados estão de acordo com os encontrados na literatura [1].

A partir da análise realizada nas curvas de resistência elétrica e utilizando o método de energia de ativação diferencial (DAE) [26], foram investigados os mecanismos de condução presentes nas amostras.

Para as amostras das duas séries investigadas, observou-se que os níveis $4f$ originados a partir dos átomos de Eu, desempenham um papel importante no processo de condução tanto em baixa quanto em altas temperaturas. Esse resultado foi publicado recentemente como consequência do trabalho realizado durante a investigação apresentada nessa dissertação [5]. Foi verificado também que a condução por banda é o mecanismo de condução dominante nas amostras isolantes ($x > 6\%$) na faixa de temperaturas compreendidas entre 200 – 400K, com os portadores de carga sendo excitados entre a banda de valência e os níveis $4f$ provenientes dos átomos de Eu.

Na série 2, foi observado um comportamento anômalo nas amostras metálicas para temperaturas superiores a 330K. Esse efeito foi atribuído ao regime intrínseco atingido nessa região de temperatura e se deve as características de crescimento das amostras.

4.1 Medições realizadas na Série 1.

A Figura 4.1 apresenta a resistência elétrica normalizada (R_N) para concentrações de Eu com $x = 4\%$, 5% , 6% , 8% e 9% . Esses valores foram obtidos a partir das medidas das resistências elétricas das amostras no intervalo de temperatura entre 5K e 400K. Através desta figura é possível observar que uma transição metal-isolante ocorre em cerca de 5% , o que está de acordo com os resultados relatados na literatura.

Entre 350K e 400K fica claro que a amostra com $x = 4\%$ apresenta um comportamento metálico, isto é, o valor da resistência cresce com o aumento da temperatura. Para $x = 5\%$, é possível observar, através do *inset*, que o valor da resistência oscila com a temperatura, indicando que esta amostra se encontra numa região de transição. As amostras com $x = 6\%$, 8% e 9% apresentam um comportamento isolante, isto é, o valor da resistência decresce com o aumento da temperatura.

Entretanto, além da amostra com $x = 5\%$, a amostra com $x = 4\%$ também se encontra numa região de transição, pois ela apresenta tanto o comportamento metálico quanto isolante dependendo da região de temperatura. Isto pode ser visualizado na Figura 4.1, onde é possível perceber que a inclinação da curva de resistência elétrica altera sua inclinação em $T \sim 200\text{K}$.

Para temperaturas abaixo de 130K, a amostra com $x = 8\%$ exibiu valores de resistência elétrica maiores apenas do que a amostra de 4% , e menores que todas as outras amostras.

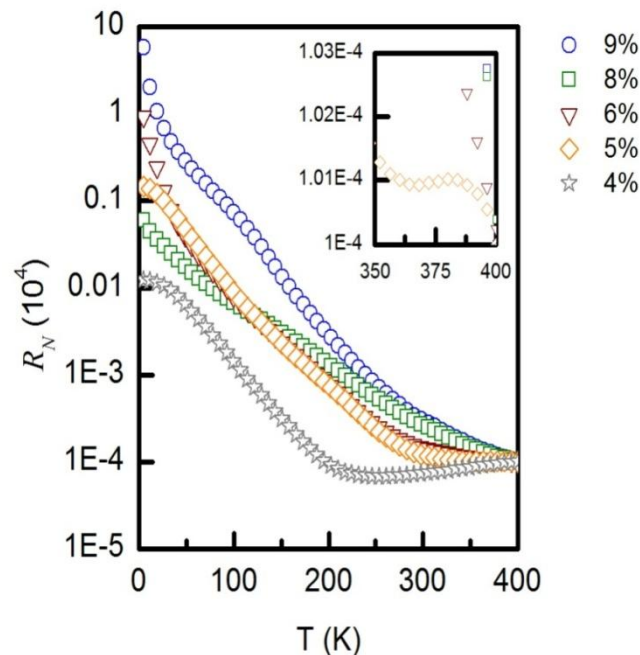


Figura 4.1: Resistência elétrica das amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo- p com concentrações de Eu com $x = 4\%$, 5% , 6% , 8% , 9% , em função da temperatura, normalizada para o valor da resistência em $T = 400\text{K}$. A transição metal-isolante ocorre em torno de 5% , que pode ser vista através do *inset* do gráfico, a qual o valor de sua resistência oscila com a temperatura, indicando que esta amostra se encontra numa região de transição.

A fim de investigar os mecanismos de condução nas amostras isolantes ($x > 5\%$), foi realizada uma análise usando o método DAE. Este método permite obter as energias de ativação envolvidas no transporte dos portadores em um regime não-metálico.

O método consiste na obtenção das energias de ativação a partir da derivação numérica do logaritmo natural das curvas de resistência elétrica $\left(\frac{d(\ln R)}{d(k_B T)^{-1}}\right)$ como uma função de $(k_B T)^{-1}$.

A dependência da temperatura do DAE é um bom método para distinguir entre salto de alcance variável (VRH), salto entre vizinhos mais próximos (NNH), ou condução por banda. Assim, se os regimes de condução por banda ($\exp\left(\frac{hv}{k_B T}\right)$), e NNH ($\exp\left(\frac{hv'}{k_B T}\right)$), estão presentes, onde hv e hv' são constantes, as energias de ativação resultante obtida a partir da derivada numérica devem ser constantes.

Na Figura 4.2, são mostrados os valores de energia de ativação como função da temperatura, obtidos a partir das curvas de resistência elétrica apresentados na Figura 4.1. Pode-se observar que as amostras com $x = 8\%$ e 9% apresentam *plateaus* na região de alta temperatura ($T > 200\text{K}$), indicando que a condução por banda domina nesta faixa de temperatura.

Os valores negativos de energia de ativação para a amostra com $x = 4\%$ vêm do caráter metálico desta amostra, observando-se que à medida que diminui a temperatura, a energia aumenta até um máximo, e troca a inclinação por volta de 177K .

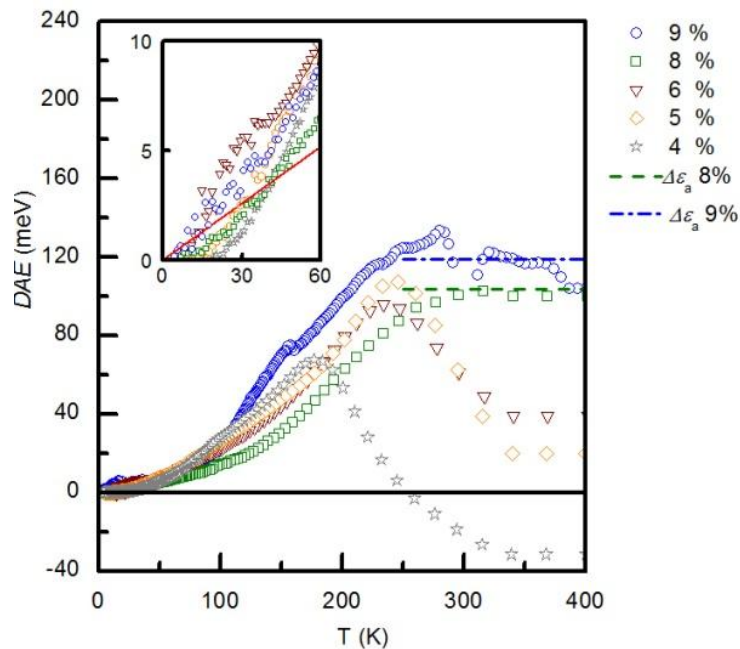


Figura 4.2: Energia de ativação como função da temperatura, obtidos a partir das curvas de resistência elétrica apresentados na Figura 4.1. As amostras com $x = 8\%$ e 9% apresentam *plateaus* na região de alta temperatura, indicando o domínio desta região pela condução por banda, enquanto os valores negativos da energia de ativação para a amostra com $x = 4\%$ vêm do caráter metálico desta amostra.

A inversão da inclinação com a diminuição da temperatura também é observada para as amostras com $x = 5\%$ e 6% , e indica que estas amostras estão na região de transição. Isto revela que, embora a curva de resistência elétrica para a amostra isolante com $x = 6\%$ apresente um comportamento semelhante em toda faixa de temperatura medida, esta amostra não é totalmente isolante.

Além disto, para baixas temperaturas ($T < 40\text{K}$), é possível observar através do *inset* da Figura 4.2, que as energias de ativação para as amostras com $x = 4\%$, 5% e 8% caem abaixo da energia térmica (linha cheia), enquanto as amostras com $x = 6\%$ e 9% permanecem acima dela, mesmo nesta temperatura. Esta é uma indicação de que a energia térmica pode desempenhar um papel importante, mesmo em baixa temperatura, isto é, os portadores de carga (buracos) podem ser ativados termicamente, a partir de uma região de estados localizados para uma região de estados estendidos, que conduzem a uma redução da resistência elétrica. Isto pode explicar a saturação da resistência observada para as amostras 4% e 5% , e a redução da resistência da amostra com $x = 8\%$ em baixa temperatura.

Além disso, todas as amostras apresentam uma diminuição da energia de ativação, quando a temperatura diminui abaixo certo valor. Esta faixa de temperatura, onde não é possível identificar qual o regime de condução dominante ($T < 100\text{K}$), recebe o nome de regime de condução mista.

Os valores de energia de ativação obtidos nos *plateaus* em altas temperaturas para as amostras com $x = 8\%$ e 9% indicam que deve haver um nível de energia separado da banda de valência que é menor que o *gap* de energia. O *gap* de energia $\Delta\varepsilon_G$ para as amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ das amostras com $x = 8\%$ e 9% é cerca de 606 meV e 641 meV respectivamente, usando a Equação (10) dada pela referência [27], sendo quase constante entre 300K e 400K .

Os valores apresentados na Figura 4.2 mostram que, de fato, os portadores não são ativados entre a banda de valência e a banda de condução, isto é, entre os pontos L_6^+ e L_6^- , pois apresentam valores de energia menores que o *gap* de energia na mesma faixa de temperatura.

O cálculo das transições interbandas tendo o nível $4f$ como estado inicial das transições, que penetra no *gap* de energia para $x > 6\%$ está em acordo com [20], pode ser calculado usando $\Delta\varepsilon_{4f}(x) = (0,34 + 2,03x)$, o que conduz a valores de 502 meV e 523 meV para $x = 8\%$ e 9% , respectivamente. Considerando que a ativação dos portadores ocorre entre o ponto L_6^+ e o nível $4f$ (estados vazios da banda $4f$), é possível calcular o valor da energia de ativação com a equação $\Delta\varepsilon_a(x) = \Delta\varepsilon_G(x) - \Delta\varepsilon_{4f}(x)$, que fornece os valores de

104 meV para $x = 8\%$ e 118 meV para $x = 9\%$ aproximadamente. Estes valores são indicados na Figura 4.2 com as linhas tracejadas e estão em boa concordância com os valores obtidos através do método DAE, uma vez que as linhas tracejadas estabelecem-se aproximadamente nos *plateaus*.

A Figura 4.3 indica as posições do nível $4f$, com respeito a banda de valência L_6^+ e a banda de condução L_6^- , e mostra as energias $\Delta\varepsilon_G(x)$, $\Delta\varepsilon_{4f}(x)$ e $\Delta\varepsilon_a(x)$. Na Figura 4.3 é apresentada uma representação simplificada do mecanismo de energia de ativação discutido acima.

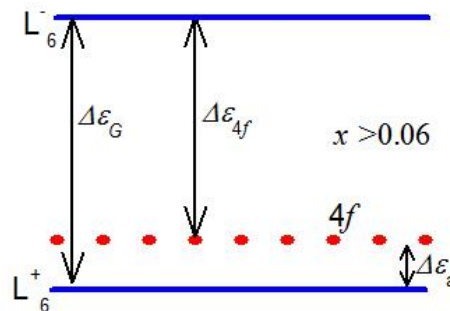


Figura 4.3: Descrição pictórica do nível $4f$ com respeito a banda de valência L_6^+ , banda de condução L_6^- , e as energias $\Delta\varepsilon_G(x)$, $\Delta\varepsilon_{4f}(x)$ e $\Delta\varepsilon_a(x)$. Os valores calculados para $\Delta\varepsilon_a(x)$ estão muito próximos daqueles obtidos a partir dos *plateaus* observados na Figura 4.2 para as amostras com 8% e 9%.

Estes resultados revelam a influência do nível $4f$ no transporte elétrico nos filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo- p no regime isolante. O método DAE permite encontrar com grande precisão os valores de energias envolvidos nas transições entre níveis de energia sem que para isso seja necessário nenhuma medição adicional além das medições de resistência elétrica.

4.2 Medições realizadas na Série 2

Para a investigação das amostras da série 2 foram adotados os mesmos procedimentos que os utilizados nas medições da série 1. Foram medidas as resistências elétricas das amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo- p no intervalo de temperatura entre 250K e 450K para concentração de $x = 0\%$, 2%, 4%, 6%, 8% e 10%.

A Figura 4.4 mostra a resistência elétrica normalizada (R_N) em função da temperatura das amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo- p na faixa de 250K a 450K com $x = 0\%$, 2%, 4%, 6%, 8% e 10%. A transição metal-isolante para estas amostras ocorreu em torno de $x \sim 6\%$. A amostra

com $x \sim 6\%$ está numa região de transição e não pode ser considerada como um isolante ou como um metal porque o valor da resistência oscila com a temperatura.

As amostras com $x = 0\%$, 2% e 4% de Eu apresentam um comportamento metálico entre 250K e 330K , ou seja, o valor da resistência elétrica aumenta com a elevação da temperatura. Porém, inesperadamente, foi observado um decréscimo da resistência quando a temperatura atinge valores superiores a 330K conforme pode ser observado na Figura 4.4.

A análise realizada nas curvas de resistência elétrica utilizando também o método DAE, revelou que este efeito é originado a partir do regime intrínseco em altas temperaturas. Este efeito não foi observado nos resultados anteriores já publicados para filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo- p da série 1, e atribuímos esse fato as diferentes condições de crescimento das amostras da série 2 (ver Tabelas 3.1 e 3.2).

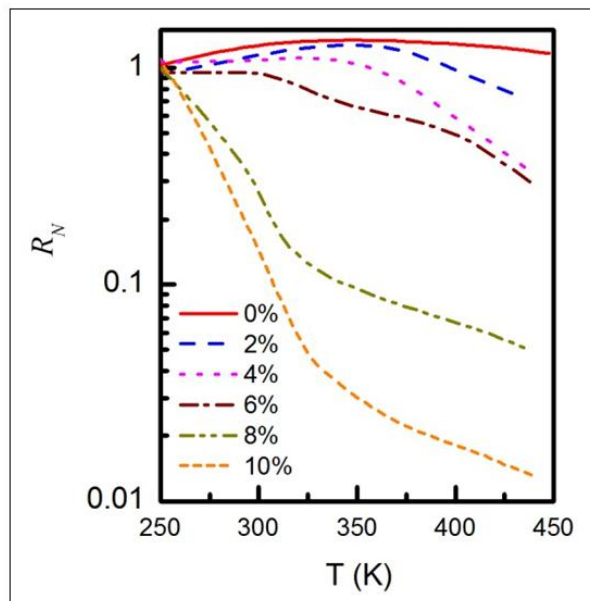


Figura 4.4: Gráfico da resistência elétrica normalizada (R_N) em escala logarítmica em função da temperatura no intervalo de $250\text{-}450\text{ K}$ para amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo- p com concentrações $x = 0\%$, 2% , 4% , 6% , 8% e 10% . Para as amostras metálicas $x = 0\%$, 2% e 4% , a resistência diminui quando as temperaturas atingem valores superiores a cerca de 330K , indicando o efeito do regime intrínseco durante o transporte elétrico.

As amostras com $x = 8\%$ e 10% possuem valores de resistência elétrica que diminuem com o aumento da temperatura, apresentando um comportamento semelhante ao de um isolante em toda a faixa de temperaturas medida. Para essas amostras, a análise pelo método DAE mostra que condução por banda é o mecanismo dominante em toda a faixa de temperatura investigada e tem valores de energias próximos dos valores calculados para a

série 1. Isso indica que as diferentes condições de crescimento não tem influência significativa nas amostras isolantes.

A Figura 4.5 (a) e (b) apresenta as energias de ativação calculadas como função da temperatura obtida a partir das curvas de resistência elétrica apresentadas na Figura 4.4.

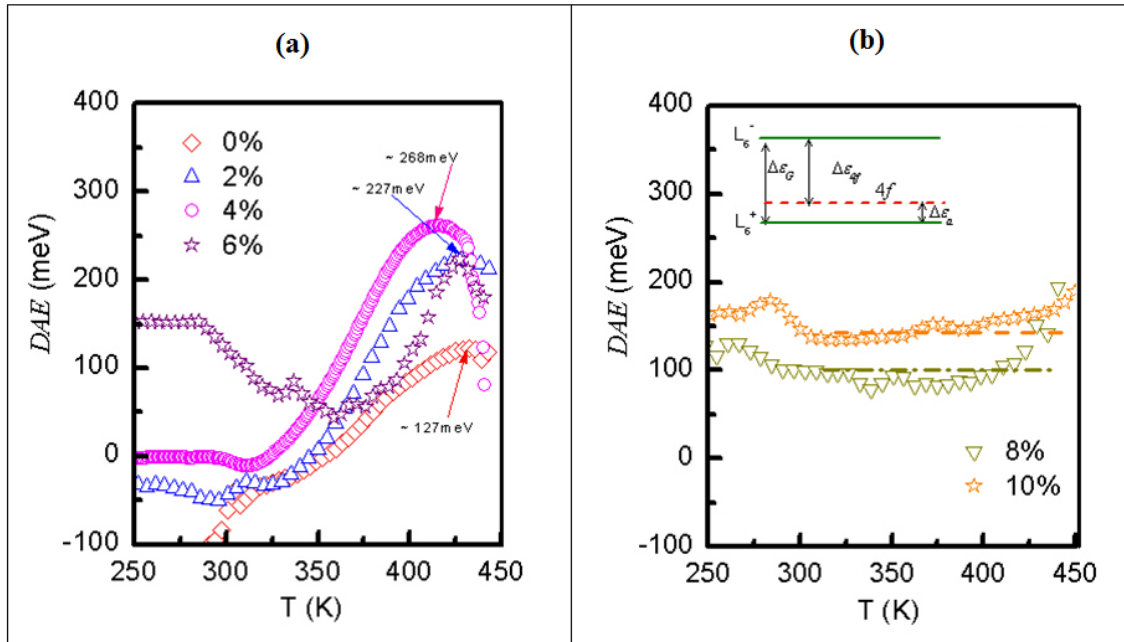


Figura 4.5: Energia de ativação como uma função da temperatura obtida a partir das curvas de resistência elétrica apresentados na Figura 4.4. (a) Abaixo da temperatura ambiente as energias de ativação são negativas, indicando que o regime metálico é o mecanismo dominante da condução e, quando a temperatura aumenta, o regime intrínseco começa a desempenhar um papel importante no transporte elétrico. Neste caso, as energias de ativação devem ser metade do *gap* de energia, tal como indicado pelas setas na figura (ver texto para mais explicações). (b) Para amostras com $x = 8\%$ e 10% , o regime de condução por banda domina em toda a faixa de temperatura medida. O *insert* descreve o efeito do nível $4f$ no regime de condução para as amostras isolantes.

Na Figura 4.5 (a), o método DAE mostra que a diminuição da resistência elétrica para $T > 330\text{K}$ observada nas amostras com $x = 0\%$, 2% e 4% é causada pelos portadores gerados no regime intrínseco. Nesta figura, observa-se que para T abaixo da temperatura ambiente, as energias de ativação são negativas, indicando que o regime metálico é o mecanismo de condução dominante como esperado. Por outro lado, quando a temperatura aumenta, os portadores começam a ser excitados entre as bandas, até que o regime intrínseco se estabeleça em torno de 400K . Neste caso, as energias de ativação devem ser a metade da diferença de energia (ver a Equação (11)). Na verdade, isso pode ser verificado quando se compara os valores de energia obtida a partir do método de DAE com os valores calculados de $E_g/2$.

Utilizando a Equação (10) dada na ref. [27] que leva em conta a concentração de Eu, os valores obtidos de $E_g/2$ são $183,5$, $215,5$ e $246,2$ meV para as amostras com $x = 0\%$, 2% e

4%, respectivamente, enquanto os valores obtidos a partir do método DAE, são aproximadamente de 127, 227 e 268 meV para $x = 0, 2$ e 4%, respectivamente (ver *plateaus* indicados na Figura 2 (a)).

A boa concordância entre os valores confirma que as amostras alcançam o regime intrínseco nas temperaturas em torno de 400K. Acreditamos que este fato é uma consequência das diferentes condições de crescimento das amostras estudadas aqui (a temperatura do substrato e a taxa de deposição são mais elevados do que os valores utilizados na série 1). Além disso, as medições das curvas de resistência elétrica foram realizadas três vezes em cada amostra a fim de excluir os efeitos de ciclos térmicos.

Pode-se aplicar um modelo de condução simples de duas bandas para realizar o ajuste dos dados experimentais considerando que a condução elétrica ocorre no regime intrínseco. Assim, assumimos que o efeito da concentração dos portadores $p(T)$ é uma combinação de elétrons e buracos do regime intrínseco e dos buracos obtidos a partir do desvio da composição estequiométrica durante o processo de crescimento, ou seja, $p(T) = p_i(T) + n_i(T) + p_0$, onde p_0 é a concentração de portadores na temperatura ambiente e

$$n_i(T) = p_i(T) = (N_V N_C)^{1/2} \exp^{-E_g/2k_B T} \quad (11)$$

é a concentração intrínseca de portadores. E_g é o *gap* de energia [27], N_V e N_C são as densidade de estados das bandas de valência e de condução, respectivamente e k_B é a constante de Boltzmann. Fazendo-se uma aproximação, considerando que a mobilidade dos buracos é aproximadamente metade da mobilidade dos elétrons no PbTe ($\mu_p \sim 0.5\mu_e$), a resistência elétrica pode ser escrita como

$$R(T) = 1/[e\mu_p(1.5p_i + 0.5p_0)d] \quad (12)$$

onde e é a carga do elétron, e d é a espessura da amostra. Considera-se que a mobilidade pode ser descrita pela relação empírica $\mu = AT^{-\beta}$ (onde A e β are constantes). Esta relação dá uma boa descrição da mobilidade dos portadores quando se considera que a principal contribuição vem do mecanismo de espalhamento por fônons acústicos e ópticos [29].

Os ajustes utilizando a Equação (12), realizados sobre as curvas experimentais das amostras metálicas da Figura 4.4, são apresentados na Figura 4.6 com as resistências elétricas

normalizadas. Esta figura mostra que a equação (12) dá um bom ajuste para a amostra com $x = 0\%$, mas apenas um ajuste razoável para as amostras com $x = 2\%$ e 4% , em que os ajustes foram possíveis apenas a temperaturas mais elevadas.

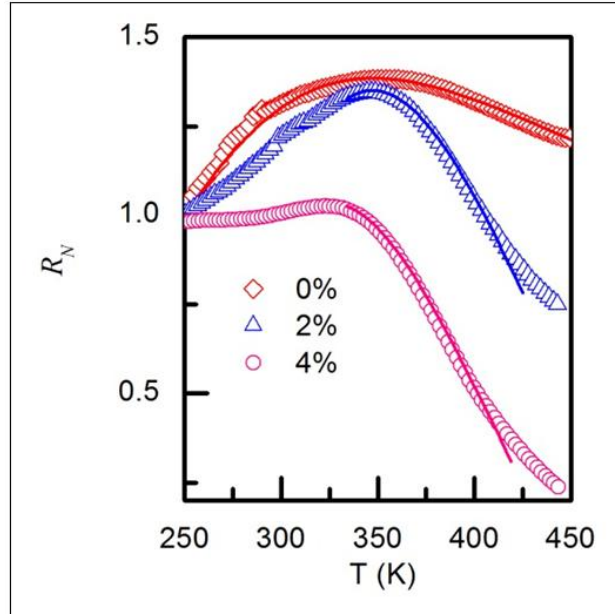


Figura 4.6: Resistência elétrica normalizada como uma função da temperatura, para amostras com $x = 0\%$, 2% e 4% . As linhas contínuas representam os ajustes obtidos considerando a contribuição dos portadores originados do regime intrínseco.

Isto pode ser devido ao aumento do *gap* de energia, com a concentração de Eu, que desloca o regime intrínseco em temperaturas mais elevadas. Para o ajuste foi utilizado A , β e p_0 , como parâmetros. Os valores obtidos estão listados na Tabela 1.

Tabela 4.1 – Concentração de európio e parâmetros de ajuste, onde $\mu = AT^{-\beta}$.

$x(\%)$	$A(10^5 Km^2/V.s)$	β	$p_0(10^{23} m^{-3})$
0	2.5	2.6	0.32
2	2.5	2.6	0.22
4	2.5	2.6	0.11

De acordo com a Tabela 4.1, verificou-se que os parâmetros A e β são constantes para as três amostras. O valor de 2,6 obtido por β é muito próximo dos valores já relatado na literatura [29] e indica que o espalhamento de fônons é o mecanismo dominante para esta amostra na região das temperaturas investigadas.

Já tinha sido observado em estudos anteriores que a introdução de Eu reduz a concentração de buracos [28]. Isto está de acordo com a Tabela 1, onde é possível observar que os valores de p_0 são reduzidos ligeiramente com o aumento de concentração de Eu.

No entanto, os valores de p_0 obtidos a partir dos ajustes são aproximadamente uma ordem de grandeza menores do que os valores medidos à temperatura ambiente ($\sim 10^{23} m^{-3}$). Isto pode ser atribuído ao modelo simplificado utilizado na análise, que não considera a competição entre o regime metálico e de condução por banda nas amostras metálicas na região de altas temperaturas. Apesar deste fato, o modelo é capaz de reproduzir os perfis observados nas curvas experimentais, dando uma confirmação adicional de que o efeito observado para as amostras metálicas são, de fato, causados pelo regime intrínseco.

Além disso, para as amostras isolantes, assim como os valores observados para a amostras isolantes da série 1, os valores de energia de ativação obtidos em altas temperaturas a partir dos *plateaus*, indicam que deve haver um nível de energia dentro do *gap* de energia (ver Figura 4.5 (b)). O *gap* de energia $\Delta\varepsilon_G$ para as amostras de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ com $x = 8\%$ e 10% esperados são por volta de 600 meV e 670 meV respectivamente, usando a equação dada na ref. [26] e quase constante entre 300K e 440K.

Novamente, considerando que os portadores são ativados entre o ponto L_6^+ e o nível $4f$, calculamos a energia de ativação como $\Delta\varepsilon_a(x) = \Delta\varepsilon_G(x) - \Delta\varepsilon_{4f}(x)$ que fornece os valores de 98 meV para $x = 8\%$ e 127 meV para $x = 10\%$. Estes valores estão indicados na figura 4.5 (b) como linhas tracejadas e estão em boa concordância com os valores obtidos por meio do método de DAE aplicado aos dados experimentais. Este resultado indica que as amostras isolantes são menos sensíveis a variações nas condições de crescimento do que as amostras metálicas. O *insert* na Figura 4.5 (b) indica a posição do nível $4f$ em relação à banda de valência (L_6^+), banda de condução (L_6^-) e as energias $\Delta\varepsilon_G(x)$, $\Delta\varepsilon_{4f}(x)$ e $\Delta\varepsilon_a(x)$.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho apresentamos e discutimos os resultados de medições realizadas em duas séries de amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo- p crescidas por meio da técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE). Em ambas as séries, foi observado a transição metal-isolante que ocorre para concentrações de Eu (x) da em torno de 6%. As séries são identificadas como série 1 e série 2, e são definidas pelas suas diferentes condições de crescimento. Os resultados mostraram que, além do efeito de transição metal-isolante, foi observado também um efeito anômalo nas amostras metálicas da série 2 para temperaturas maiores que 300K. Na séries 1, foi possível descrever os mecanismo de condução em baixas temperaturas em detalhes, revelando o efeito da temperaturas nos perfis das curvas de resistência elétrica em função da temperatura.

Para as amostras da série 1, apresentamos as medições de resistência elétrica para x variando de 0% a 9% entre as temperaturas de 5K- 400K. Utilizando o método de energia de ativação diferencial, verificou-se que para $T > 200\text{K}$ a condução por banda é dominante nas amostras isolantes com $x = 8\%$ e 9% . Foram comparados os valores de energia de ativação dos plateaus obtidos da análise dos dados experimentais das nas amostras com 8% e 9%, com os valores teóricos calculados das transições entre a banda de valência e o nível $4f$, e encontrou-se um bom acordo. No que diz respeito às propriedades elétricas, a descrição física obtida através da análise da energia de ativação, dá uma nova visão sobre os mecanismos de condução em filmes $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo- p , em relação da influência dos níveis $4f$ no processo de transporte nas amostras isolantes.

Verificamos também, para essa série, que quando a temperatura é reduzida para $T < 150\text{K}$, todas as amostras apresentam uma diminuição da energia de ativação. Em temperaturas inferiores a 100K, não é possível identificar qual regime de condução predomina, indicando-se que esta região é dominada por um regime de condução mista.

Além disso, verificou-se que a saturação/redução das resistências a baixas temperaturas observadas para as amostras com 4%, 5% e 8% estão relacionados com a relação entre a energia de ativação e a energia térmica. Observou-se que quando a energia de ativação torna-se menor que a energia térmica, que ocorre para temperaturas menores que 40K, existe uma diminuição da resistência elétrica, indicando que os portadores (buracos) podem ser

ativados termicamente a partir de uma região de estados localizados para uma região de estados não localizados, o que conduz a uma redução da resistência elétrica.

Apresentamos também os resultados das medições de resistência elétrica da série 2 com x variando de 0% a 10% no intervalo de temperatura de 250 – 450K.

Conforme esperado, as amostras com $x = 0\%$, 2% e 4% apresentaram um comportamento metálico na região de temperaturas entre 250K a 330 K e uma queda inesperada para temperaturas superiores a 330K.

O método DAE mostrou que a diminuição da resistência elétrica para $T > 330\text{K}$ observada nas amostras com $x = 0\%$, 2% e 4% foi causada pelos portadores adicionais gerados no regime intrínseco quando os portadores começam a ser excitados entre as bandas. Isso pode ser verificado comparando os valores de energia obtida a partir do método de DAE com os valores calculados de $E_g/2$.

Por outro lado, as amostras com $x = 8\%$ e 10% apresentaram um comportamento semelhante ao de um isolante em toda a faixa de temperaturas medida, isto é, R_N diminui à medida que T aumenta. Verificamos que esses comportamentos são muito similares aos observados nas amostras da série 1.

Acreditamos que o efeito do regime intrínseco nas curvas de resistência elétrica observado na série 2 é uma consequência das diferentes condições de crescimento das séries (a temperatura do substrato, de crescimento, e a taxa de deposição são mais elevados do que os utilizados para a série 1). Esse resultado mostrou que é possível modificar os regimes de condução das amostras metálicas em altas temperaturas por meio de alterações nos parâmetros de crescimentos e que amostras isolantes são menos sensíveis a essas variações.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

1. Fazer Efeito Hall das amostras com o intuito de calcular a concentração de portadores e o nível de Fermi, e verificar a dinâmica desse nível na densidade de estados.
2. Realizar medições de magnetorresistência nas amostras metálicas em alta temperatura para observar qual é o efeito do regime intrínseco na resposta ao campo magnético
3. Realizar medições de magnetorresistência das amostras isolantes para verificar o efeito de *spin-splitting* no transporte elétrico. É possível que, devido ao elevado valor do fator g de Landé, o efeito Zeeman produza uma queda de resistividade na presença de campo aplicado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] COAQUIRA, J. A. H. et Al, Electrical characterization of p-type $Pb_{1-x}Eu_xTe$. *Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism*, v.16, n.1, p.115-118, feb. 2003.
- [2] LANCIOTTE, F.; CHIQUITO A. J. Super-redes semicondutoras: Um laboratório de mecânica quântica. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 26, n. 4, p. 315-322, set. 2004.
- [3] ANDERSON, P. W. Absence of diffusion in certain random lattices, *Physical Review*, v. 109, n. 5, mar 1958.
- [4] PERES, M. L. *Localização de Anderson e transição metal-isolante em filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ do tipo p*. Tese (Doutorado em Ciência) – Instituto de Física. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2008.
- [5] PERES, M. L. et al. Conduction mechanisms in p-type $Pb_{1-x}Eu_xTe$ alloys in the insulator regime. *Journal Applied Physics Letters*, v.88, p. 123708-3, jun. 2012.
- [6] RESENDE, S. M. *Materiais e dispositivos eletrônicos*. 2. ed. São Paulo: Editora da Física, 2004. 547p.
- [7] KITTEL, C. *Introdução à física do estado sólido*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- [8] GRUNDMANN, M. *The physics of semiconductors: an introduction including nanophysics and applications*. 2. ed Heidelberg: Springer-Verlag Berlim Heidelberg, 2010. 862p.
- [9] EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica – Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. Tradução de Paulo Costa Ribeiro, Ênio Frota da Silveira e Marta Feijó Barroso. 6. ed. Rio de Janeiro: Campus, 1979. p. 395. Título original: *Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles*.
- [10] PADILHA, A. F. *Materiais para engenharia: estrutura e propriedades*. São Paulo: Hemus, 2007. p. 70.
- [11] SHACKELFORD, J. F. *Ciência dos Materiais*. 6. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008. 556p.
- [12] CAMARGO, F. *Fatores que influenciam a resolução em energia na espectrometria de partículas alfa com diodos de Si*. Dissertação (Mestrado em Ciência na área de Tecnologia nuclear – aplicações) – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2005.
- [13] MELLO, H. A. de; BIASI, R. S. de. *Introdução à Física dos semicondutores*. São Paulo: Edgard Blücher, 1975. 124p.
- [14] VLACK, L. H. V. *Princípios de ciências dos materiais*. São Paulo: Edgard Blücher, 1970. p. 109-110.
- [15] CALLISTER, W. D. Jr. *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705p.

- [16] NUSSBAUM, A. *Comportamento eletrônico e magnético dos materiais*. São Paulo: Edgard Blücher, 1973. p. 44-50.
- [17] SINGH, J. *Physics of Semiconductors and Their Heterostructures*. Singapore: McGraw-Hill, 1993. 851p.
- [18] IIDA, M. et al, Experimental Studies on the Electronic Structure of $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 32, n. 10, p. 4449-4453, oct. 1993.
- [19] ANJOS, A. M. P. dos. *Estruturas de Barreira Dupla PbTe/PbEuTe crescidas por epitaxia de feixe molecular*. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Sensores e Materiais) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. São José dos Campos, 2006.
- [20] KRENN, H. et al, Interband and Kerr rotation and magnetization of $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ in the concentration range $0 < x \leq 1$. *Physical Review B*, v.60, n.11, p. 8117-8128, set. 1999.
- [21] PARADA, N. J., PRATT, G. W., New model for vacancy states in PbTe. *Physical Review Letter*, v. 22, n.5, p. 180-182, feb. 1969.
- [22] BARROS, A. S. *Caracterização elétrica de junções P-N PbTe para aplicações em detectores de infravermelho*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. São José dos Campos, 2004.
- [23] MORENO, B. L. D. *Multicamadas magnéticas de telureto de európio e semicondutores IV-VI crescidas por epitaxia de feixe molecular*. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. São José dos Campos, 2008.
- [24] MENGUI, U. A. *Processos Litográficos em filmes epitaxiais de compostos IV-VI para medidas Hall e o estudo da dopagem do telureto de chumbo com fluoreto de bário*. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. São José dos Campos, 2008.
- [25] SOUZA, L. R. de *Fenômenos de transporte em superredes de InAs/GaAs contendo pontos quânticos*. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais para Engenharia) – Instituto de Ciências Departamento de Física e Química. Itajubá: Universidade Federal de Itajubá, 2005.
- [26] RUBINGER, R. M. et al. Temperature-dependent activation energy and variable range hopping in semi-insulating GaAs. *Semiconductor Science and Technology*, v.21, p. 1681-1685, oct. 2006.
- [27] YUAN, S. et al, Magnetorefractivity epilayers and $\text{PbTe}/\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ multiple quantum wells. *Physical Review B*, v.55, n.7, p. 4607-4610, feb. 1997.
- [28] PERES, M. L. et al. Antilocalization of role carriers in $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ alloys in metallic regime. *Physical Review B*, v.79, p. 085309-5, feb. 2009.
- [29] FEIT, Z. et al. Temperature dependence of mobility in heavily doped n-type PbTe layers grown by LPE. *Physics Letters*, v.98A, n.8,9, p. 451-454, sept. 1983.

[30] SPRINGHOLZ, G.; BAUER G.; IHNINGER. MBE of high mobility PbTe films and PbTe/ $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ heterostructures. *Journal of crystal growth*, v.127, p. 302-307, feb. 1993.