



Ministério da Educação

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

Criada pela lei nº 10435, de 24 de abril de 2002

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Wellington Possidônio do Prado

**PROPRIEDADES DE TRANSPORTE ELÉTRICO E
FOTOCONDUÇÃO EM FILMES EPITAXIAIS DE PbTe:CaF₂**

Itajubá, maio de 2025



Ministério da Educação

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

Criada pela lei n° 10435, de 24 de abril de 2002

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Wellington Possidônio do Prado

**PROPRIEDADES DE TRANSPORTE ELÉTRICO E
FOTOCONDUÇÃO EM FILMES EPITAXIAIS DE PbTe:CaF₂**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Linha de Pesquisa: Semicondutores.

Orientador: Dr. Marcelos Lima Peres.

Coorientadora: Dr^a. Suelen de Castro.

Itajubá, maio de 2025

*Dedico este trabalho à minha esposa Rafaela e aos meus
filhos Eduardo e Beatriz.*

AGRADECIMENTOS

À minha esposa, pela paciência, compreensão e suporte incondicional ao longo desta jornada. Seu apoio foi essencial para que eu superasse os desafios e alcançasse este marco tão importante em minha trajetória acadêmica e pessoal.

Aos meus companheiros de laboratório, Alexsander e Matheus, bem como a todos os alunos de iniciação científica que contribuíram nas medições deste trabalho e de outros durante este período. Um agradecimento especial ao Dr. Luís, pelos ensinamentos no manuseio dos equipamentos em laboratório, pelas discussões científicas enriquecedoras e pela amizade que tornou o trabalho mais leve e motivador.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelos Lima Peres, pela orientação, pela paciência, pelos conselhos valiosos e pela oportunidade de expandir meus horizontes ao me apresentar o CEITEC, na República Tcheca. Essa experiência fortaleceu ainda mais minha paixão pela Física experimental e pela pesquisa científica. Sua dedicação, comprometimento e conhecimento foram fontes de inspiração ao longo de todo o programa de mestrado.

À minha coorientadora, Prof^a. Dr^a. Suelen de Castro, pela atenção, pela disponibilidade e paciência em transmitir seus conhecimentos e pelas contribuições fundamentais na construção deste trabalho, assim como na colaboração e empenho nas publicações de artigos do grupo.

Ao Dr. Paulo Rappl, Dr. Eduardo Abramof e Dr. Anderson Okasaki pela fundamental colaboração no crescimento das amostras utilizadas neste trabalho, cujo trabalho foi essencial para o desenvolvimento desta pesquisa.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste projeto deixo meu mais sincero agradecimento. Este trabalho é também o reflexo do esforço e da dedicação de cada um de vocês.

Por fim, à CAPES, pelo apoio financeiro que possibilitou a realização deste estudo e contribuiu para o avanço do conhecimento científico.

“Eu prefiro ter perguntas que não podem ser respondidas a respostas que não podem ser questionadas.” (Richard Feynman)

RESUMO

Neste trabalho foi realizada uma investigação do efeito da fotocondutividade em filmes epitaxiais de PbTe e PbTe dopado com CaF₂ em diferentes temperaturas de dopagem: 610 °C, 700 °C e 1250 °C. Foram efetuadas medições de resistividade elétrica, fotocondutividade e efeito Hall na faixa de temperatura entre 300 K e 1,9 K, com e sem a incidência de luz sobre a superfície das amostras, revelando um forte impacto da dopagem sobre as propriedades elétricas e fotocondutivas dos filmes. Os resultados mostraram que a dopagem com CaF₂ altera significativamente o comportamento da fotocondutividade, com um aumento expressivo em suas amplitudes em baixas temperaturas, exibindo valores cerca de 100 vezes superiores aos obtidos em temperatura ambiente. Adicionalmente, foi constatado que o efeito de fotocondutividade persistente é suprimido nas amostras dopadas em 610 °C e 700 °C, em contraste com os resultados apresentados pelas amostras dopadas em 1250 °C e de PbTe sem dopagem, onde esse efeito é observado ao longo de toda a faixa de temperatura analisada. A partir dos ajustes exponenciais das curvas de fotocondutividade, foram determinadas as barreiras de energia associadas ao efeito de persistência. O filme de PbTe exibiu uma barreira de energia mais profunda, seguido pela amostra dopada em 610 °C, que também revelou uma barreira de energia adicional mais rasa em baixas temperaturas, possivelmente relacionada à supressão do efeito de fotocondutividade persistente. As medições de efeito Hall confirmaram que o aumento da fotocondutividade, nas amostras de PbTe e PbTe dopado com CaF₂ em 1250 °C, decorre do aumento na concentração dos portadores durante a iluminação, enquanto para as amostras de PbTe dopadas em 610 °C e 700 °C, deve-se ao aumento na mobilidade dos portadores. Por fim, um simples modelo clássico de Drude para a amplitude da fotocondutividade foi empregado para descrever os efeitos observados.

Palavras-chave: Fotocondutividade persistente, PbTe dopado com CaF₂, Filmes epitaxiais

ABSTRACT

In this work, an investigation was conducted into the photoconductivity effect in epitaxial films of PbTe and PbTe doped with CaF₂ at different doping temperatures: 610 °C, 700 °C, and 1250 °C. Measurements of electrical resistivity, photoconductivity, and the Hall effect were carried out over a temperature range from 300 K to 1.9 K, both with and without light incidence on the sample surfaces, revealing a strong impact of doping on the electrical and photoconductive properties of the films. The results demonstrated that doping with CaF₂ significantly alters the photoconductivity behavior, with a marked increase in its amplitude at low temperatures, showing values approximately 100 times higher than those obtained at room temperature. Additionally, it was observed that the persistent photoconductivity effect is suppressed in samples doped at 610 °C and 700 °C, in contrast to the results for samples doped at 1250 °C and PbTe, where this effect is observed throughout the entire analyzed temperature range. From the exponential fitting of the photoconductivity curves, energy barriers associated with persistence were determined. The PbTe film exhibited the deepest energy barrier, followed by the sample doped at 610 °C, which also revealed an additional shallow energy barrier at low temperatures, possibly related to the suppression of the persistent photoconductivity effect. In contrast, for the sample doped at 700 °C, this correlation could not be established, as only a very shallow energy barrier was identified. Hall effect measurements confirmed that the increase in photoconductivity in the PbTe and PbTe doped with CaF₂ at 1250 °C samples is due to an increase in carrier concentration when samples are illuminated, whereas for the PbTe samples doped at 610 °C and 700 °C, it is attributed to an increase in carrier mobility. Finally, a simple classical Drude model for photoconductivity amplitude was employed to describe the observed effects.

Keywords: Persistent photoconductivity, CaF₂-doped PbTe, Epitaxial films

Lista de Figuras

- Figura 1:** Dependência do *gap* de energia (E_g) em função da temperatura (T) conforme o modelo empírico do pseudopotencial calculado no ponto L da zona de *Brillouin* de acordo com a Equação (1). 17
- Figura 2:** Célula unitária do PbTe. Ilustração de uma estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada (cfc) com parâmetro de rede (a). Os íons de chumbo são representados pelas esferas verdes enquanto os íons de telúrio são representados pelas esferas azuis. 18
- Figura 3:** Condutividade (σ) em função do tempo (t) para um filme epitaxial de PbTe a 300 K. A região em azul do gráfico evidencia o aumento expressivo da condutividade elétrica enquanto o LED esteve ligado. As regiões em branco indicam os momentos em que o LED esteve desligado. O *inset* ilustra, de forma esquemática, o arranjo experimental em medições de fotocondutividade, onde o filme semiconductor é iluminado uniformemente em sua superfície. 20
- Figura 4:** Ilustração esquemática das bandas em um semiconductor puro, incluindo a banda de valência (BV), a banda de condução (BC) e a banda de energia proibida (E_g), destacando o comportamento dos portadores para $T = 0$ K e em $T > 0$ K. 21
- Figura 5:** Ilustração esquemática do efeito de fotocondutividade por (a) transição direta e (b) transição indireta, efetuada com o auxílio de um fônon da rede. 22
- Figura 6:** Representação esquemática de um material condutor ou semiconductor de dimensões d , l e w . Um campo elétrico \mathbf{E} na direção x gera uma corrente elétrica \mathbf{I} na direção x . Um campo magnético \mathbf{B} na direção z gera uma força magnética (\mathbf{F}_B) na direção y causando um acúmulo de cargas nas bordas surgindo uma tensão Hall (\mathbf{V}_H). 27
- Figura 7:** Ilustração esquemática do equipamento de MBE Riber 32P, visto de cima para baixo: a) câmara de crescimento ou câmara principal; b) câmara de preparação ou intermediária; c) câmara de carregamento ou câmara de introdução e d) seção reta transversal da câmara de crescimento, visão ampliada. Fonte: [52] 32
- Figura 8:** (a) Imagem da amostra e o LED acoplados ao porta amostras. (b) Diagrama esquemático das conexões elétricas utilizadas para a realização das medições de fotocondutividade nas amostras de PbTe não dopado e PbTe dopado com CaF_2 , seguindo o método de van der Pauw. 35
- Figura 9:** Imagem do PPMS (*Physical Property Measurement System*) fabricado pela empresa *Quantum design*, localizado no Laboratório de Transporte Elétrico em Baixas Temperaturas (LTEBT) da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI). Este equipamento foi utilizado durante as medições de transporte elétrico nas amostras de PbTe não dopado e PbTe dopado com CaF_2 analisadas neste trabalho. 36
- Figura 10:** (a) Diagrama esquemático das conexões elétricas utilizadas para a realização das medições de efeito Hall nas amostras de PbTe não dopado e PbTe dopado com CaF_2 , seguindo o método de van der Pauw. (b) Resistência transversal (R_{xy}) em função do campo magnético (B) para a amostra de PbTe não dopado a 300 K (quadrados azuis abertos). A linha sólida em vermelho representa o ajuste linear dos dados experimentais para a obtenção do coeficiente Hall e conseqüentemente, a concentração e a mobilidade dos portadores de carga. O inset indica a direção de aplicação do campo magnético durante as medições de efeito Hall. 37
- Figura 11:** Resistividade elétrica (ρ) em função da temperatura (T) da amostra de PbTe não dopado (a) e das amostras de PbTe dopado com CaF_2 variando a temperatura da fonte do agente dopante em 610 °C (b), 700 °C (c) e 1250 °C (d) sob as condições de exposição à luz “On” (círculos azuis abertos) e na ausência de luz “Off” (quadrados pretos abertos). 40

Figura 12: Comparativo entre a resistividade elétrica em função da temperatura para as amostras de PbTe não dopado e PbTe dopado com CaF ₂ , sem a incidência de luz (a) e com a incidência de luz sobre a superfície das amostras (b), variando a temperatura da fonte do agente dopante entre 610 °C a 1250 °C.	42
Figura 13: Condutividade normalizada (σ/σ_0) da amostra de PbTe não dopado em função do tempo (t) nas temperaturas entre 300 e 150 K (a) e nas temperaturas entre 125 a 1,9 K (b). Amplitudes normalizadas de fotocondutividade ($\sigma_{\text{máx}}/\sigma_0$) em função do tempo para a amostra de PbTe (c). O <i>inset</i> da Figura (c) apresenta o logaritmo natural da concentração de portadores em relação ao inverso da energia térmica, o qual foi extraída uma energia de ativação ε_a de aproximadamente 83 meV, entre 200 – 300 K.	43
Figura 14: Condutividade normalizada (σ/σ_0) da amostra de PbTe:CaF ₂ (610 °C) em função do tempo entre 300 a 125 K (a) e entre 100 a 1,9 K (b). Amplitudes normalizadas de fotocondutividade ($\sigma_{\text{máx}}/\sigma_0$) para a amostra de PbTe:CaF ₂ (610 °C) (c). O <i>inset</i> da Figura (c) apresenta o logaritmo natural da concentração de portadores em função de $1/k_B T$, a partir do qual foi possível extrair uma energia de ativação ε_a de aproximadamente 9,5 meV na faixa de temperatura entre 150 – 300 K.	45
Figura 15: Condutividade normalizada (σ/σ_0) da amostra de PbTe:CaF ₂ (700 °C) em função do tempo entre 300 a 150 K (a) e entre 125 a 1,9 K (b). Amplitudes normalizadas de fotocondutividade ($\sigma_{\text{máx}}/\sigma_0$) para a amostra de PbTe:CaF ₂ (700 °C) (c). O <i>inset</i> da Figura (c) apresenta o logaritmo natural da concentração de portadores em função de $1/k_B T$. Do ajuste linear, foi possível extrair uma energia de ativação ε_a de aproximadamente 25 meV.	46
Figura 16: Condutividade normalizada (σ/σ_0) da amostra de PbTe:CaF ₂ (1250 °C) em função do tempo entre 300 a 200 K (a) e entre 175 a 50 K (b). Amplitudes normalizadas de fotocondutividade ($\sigma_{\text{máx}}/\sigma_0$) para a amostra de PbTe:CaF ₂ (1250 °C) (c). O <i>inset</i> da Figura (c) apresenta o logaritmo natural da concentração de portadores em função de $1/k_B T$. Do ajuste linear, foi extraída uma energia de ativação ε_a de aproximadamente 78 meV.	47
Figura 17: Comparativo das curvas de condutividade normalizada em função do tempo entre as amostras analisadas em 300 K (a), assim como em 50 K (b). (c) Diagrama dos níveis de energia entre o bandgap, ilustrando regiões acessíveis aos portadores de carga.	48
Figura 18: Gráfico de Arrhenius para as amostras de PbTe não dopado em (a), PbTe:CaF ₂ (610 °C) em (b), PbTe:CaF ₂ (700 °C) em (c) e PbTe:CaF ₂ (1250 °C) em (d). As linhas tracejadas em vermelho representam os ajustes lineares usando a equação $\tau = \tau_0 e^{\Delta\varepsilon/k_B T}$ para obter as energias de ativação. Os <i>insets</i> mostram o decaimento das curvas de fotocondutividade em 300 K logo após o LED ser desligado, o qual foi ajustada com a combinação de duas funções exponenciais obtendo-se os tempos de recombinação τ	50
Figura 19: Concentração de portadores para a amostra de PbTe não dopado em (a) e para as amostras de PbTe:CaF ₂ variando a temperatura da fonte do dopante em 610 °C (c), 700 °C (e) e 1250 °C (g). Mobilidade dos portadores para a amostra de PbTe não dopado em (b) e para as amostras de PbTe:CaF ₂ variando a temperatura da fonte do dopante em 610 °C (d), 700 °C (f) e 1250 °C (h).	53
Figura 20: Comparação entre os valores experimentais e teóricos na amplitude da fotocondutividade em função da temperatura para as amostras de PbTe não dopado (a), PbTe:CaF ₂ (610 °C) (b), PbTe:CaF ₂ (700 °C) (c) e PbTe:CaF ₂ (1250 °C) (d). Os dados experimentais são indicados pelos círculos abertos em azul e os valores obtidos através do modelo teóricos, com base na Equação (27), são representados pelas linhas sólidas em vermelho.	56
Figura 21: Dependência da mobilidade dos portadores de carga em relação a temperatura para a amostra de PbTe não dopado (a) e PbTe:CaF ₂ variando a temperatura da fonte dopante em 610 °C (b), 700 °C (c) e 1250 °C (d). As linhas sólidas em vermelho mostram que as mobilidades se comportam como uma lei de potência $\mu \propto T^{-\alpha}$	57

Lista de Tabelas

Tabela 1: Mobilidade dos portadores de carga para alguns semicondutores da família IV-VI da tabela periódica.....	18
Tabela 2: Parâmetros de crescimento das amostras de PbTe e PbTe:CaF ₂ pela técnica de Epitaxia por Feixe Molecular.	34
Tabela 3: Energias de ativação encontradas na literatura especializada para PbTe não dopado e PbTe com diferentes dopagens.	52
Tabela 4: Valores de α extraídos do ajuste linear do logaritmo natural da mobilidade dos portadores de carga em função do logaritmo natural da temperatura para as amostras de PbTe e PbTe:CaF ₂ de acordo com a lei de potências dada por $\mu \propto T^{-\alpha}$	58

Lista de Abreviaturas

AlSb – Antimoneto de Alumínio

Au – Ouro

BaF₂ – Fluoreto de Bário

BC – Banda de Condução

Bi – Bismuto

BV – Banda de Valência

CaF₂ – Fluoreto de Cálcio

CFC – Cúbica de face centrada

E_g – Energia do *gap*

Eu – Európio

Ge – Germânio

GIFES – Grupo de Investigação em Física do Estado Sólido

He – Hélio

In – Índio

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

IR – *Infrared*

LAS – Laboratório Associado de Sensores e Materiais

LED – *Light Emitting Diode*

LTEBT – Laboratório de Transporte Elétrico em Baixas Temperaturas

MBE – *Molecular Beam Epitaxy*

meV – milielétron-volt

Pb – Chumbo

PbTe – Telureto de Chumbo

PbSe – Seleneto de Chumbo

PPMS – *Physical Property Measurement System*

RHEED – *Reflection High Energy Electron Diffraction*

Si – Silício

Sn – Estanho

SnTe – Telureto de Estanho

UHV – *Ultra-High Vacuum*

UNIFEI – Universidade Federal de Itajubá

Te – Telúrio

Sumário

1	Introdução	13
2	Revisão Bibliográfica	16
2.1	Propriedades elétricas e estruturais do PbTe	16
2.2	Fotocondutividade	19
2.3	Efeito Hall.....	26
3	Materiais e Métodos	31
3.1	Epitaxia por feixe molecular.....	31
3.2	Medições elétricas e de fotocondutividade.....	34
4	Resultados e Discussões	39
4.1	Resistividade elétrica em função da temperatura.....	39
4.2	Fotocondutividade normalizada em função do tempo.....	43
4.3	Energias de ionização / Barreiras de energia	49
4.4	Concentração e mobilidade dos portadores de carga.....	52
5	Conclusões	59
	Referências	61

1 Introdução

O avanço da tecnologia e das ciências dos materiais tem ampliado significativamente o campo de aplicações dos semicondutores, com destaque para aqueles que apresentam propriedades únicas em contextos optoeletrônicos e quânticos. Dentre os materiais do grupo IV-VI da tabela periódica, o telureto de chumbo (PbTe) destaca-se por sua combinação de propriedades elétricas e ópticas, como seu *gap* de energia estreito e direto, sua elevada mobilidade eletrônica e sua alta eficiência termoelétrica [1-3]. Esses atributos tornam o PbTe uma opção promissora para o desenvolvimento de dispositivos como detectores infravermelhos (*IR*), fotodiodos e sensores fotônicos [4-8].

Nas últimas décadas, o PbTe tem sido amplamente investigado por suas aplicações em dispositivos sensíveis à radiação infravermelha e, mais recentemente, por seu potencial como plataforma para estudos de fenômenos quânticos, incluindo estados topológicos de superfície e acoplamento spin-órbita [9-11]. Em particular, a introdução de dopantes ao PbTe revelou-se uma ferramenta poderosa para o ajuste de suas propriedades eletrônicas, permitindo o controle da concentração de portadores de carga, mobilidade e fenômenos de espalhamento [12-15]. Tais dopagens possibilitam ainda a exploração de novos regimes físicos, como o confinamento quântico em filmes finos e heteroestruturas, incluindo poços quânticos [16-18].

Entre os diversos fenômenos estudados em materiais semicondutores, a fotocondutividade merece destaque por sua relevância tanto em aplicações tecnológicas quanto em investigações fundamentais. Devido à sua simplicidade, a fotocondutividade tornou-se uma ferramenta poderosa para investigar a dinâmica dos portadores de carga e suas interações com as estruturas de banda em dispositivos eletrônicos. Materiais fotocondutivos, quando expostos à luz, apresentam um aumento na condutividade elétrica, tornando-os úteis para o desenvolvimento de dispositivos sensíveis à luz, como fotodetectores [19], células solares [20] e sensores de imagem [21].

Um efeito muito importante observado em semicondutores é a fotocondutividade persistente. Nesse fenômeno, ao serem expostos à luz, os elétrons absorvem energia dos fótons e são excitados para níveis energéticos mais elevados, tornando-se condutores temporários de corrente elétrica. Após a remoção da luz, os elétrons excitados não retornam imediatamente ao estado fundamental de menor energia. Em vez disso, eles permanecem em estados energéticos mais altos por um período prolongado. O estudo desse comportamento permite a localização de níveis de defeito nos semicondutores e a determinação de suas energias de ativação, além de

impulsionar aplicações em dispositivos optoeletrônicos [22-24] e memórias holográficas [25, 26].

A utilização de filmes epitaxiais de PbTe e suas ligas dopadas tem permitido avanços significativos na compreensão dos mecanismos de transporte elétrico e resposta óptica em materiais semicondutores. Técnicas de crescimento, como a epitaxia por feixe molecular (MBE), possibilitam a obtenção de filmes finos com alta qualidade cristalina, abrindo novas perspectivas para a exploração de propriedades ópticas e elétricas sob diferentes condições de temperatura e iluminação [27].

Neste contexto, a dopagem de filmes epitaxiais de PbTe tem mostrado um impacto significativo nas propriedades elétricas e fotocondutivas desses compostos, especialmente em baixas temperaturas. Investigações recentes demonstraram que a dopagem pode alterar tanto a amplitude quanto a dinâmica da resposta fotocondutiva, levantando questões relevantes sobre os mecanismos de captura e recombinação de portadores de carga em semicondutores dopados [28].

Neste trabalho, foi investigado o efeito da fotocondutividade em filmes epitaxiais de PbTe puro e PbTe dopado com fluoreto de cálcio (CaF_2), sob diferentes temperaturas de dopagem. Foram realizadas medições de resistividade elétrica, fotocondutividade e efeito Hall na faixa de temperatura entre 300 K a 1,9 K, com e sem incidência de luz sobre as amostras. Os resultados apontam que a dopagem do PbTe com CaF_2 altera significativamente as propriedades elétricas e de fotocondutividade em baixas temperaturas, relacionadas a concentração e mobilidade dos portadores de carga. Essas descobertas podem contribuir para o avanço e para o entendimento dos mecanismos de fotocondutividade em materiais semicondutores estruturados com base no PbTe, além de estimular o desenvolvimento de novos dispositivos optoeletrônicos.

Este trabalho se divide em cinco capítulos. No Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica, são apresentadas as propriedades elétricas e estruturais do PbTe, abordando suas características fundamentais, como seu *gap* de energia estreito, sua alta mobilidade de portadores em baixas temperaturas e sua eficiência termoelétrica. Também foram apresentados os conceitos de fotocondutividade em semicondutores, incluindo os mecanismos subjacentes e potenciais aplicações, além de uma descrição do efeito Hall e sua relevância na caracterização elétrica de materiais. Os tópicos abordados neste capítulo fornecem a base necessária para uma melhor compreensão do Capítulo 4 – Resultados e Discussões.

No capítulo 3 – Materiais e Métodos, é apresentado o processo de crescimento dos filmes epitaxiais de PbTe e PbTe:CaF₂ pela técnica de epitaxia por feixe molecular (do inglês, *Molecular Beam Epitaxy* – MBE), ressaltando o controle preciso das condições experimentais e a qualidade cristalina dos filmes. Também foram descritas as metodologias de caracterização elétrica, empregando o método de van der Pauw, nas medições de fotocondutividade e efeito Hall, com o objetivo de investigar as propriedades elétricas das amostras e os impactos da dopagem com CaF₂. As medições foram realizadas com o equipamento PPMS (*Physical Property Measurement System*) fabricado pela empresa *Quantum Design*, que permitiram medições em condições controladas de pressão, temperatura e campo magnético.

No capítulo 4 – Resultados e Discussões, são apresentados os dados experimentais e as análises realizadas para as medições de transporte elétrica nas amostras de PbTe puro e PbTe dopado com CaF₂, investigando a resistividade elétrica, a fotocondutividade e os parâmetros extraídos de medições de efeito Hall, como concentração e mobilidade dos portadores de carga. Os resultados mostram que a dopagem do PbTe com CaF₂ altera significativamente o comportamento eletrônico e fotocondutivo das amostras. O capítulo conclui com uma análise comparativa entre os dados experimentais e um modelo clássico de Drude, fornecendo uma base sólida para a interpretação das propriedades de transporte e da resposta fotocondutiva nos filmes finos estudados.

Finalmente, no Capítulo 5 – Conclusões, são discutidas as causas do aumento significativo na amplitude da fotocondutividade em baixas temperaturas, bem como a ausência do efeito de fotocondutividade persistente observado em algumas amostras e presente em outras em toda a faixa de temperatura analisada.

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, é apresentada uma revisão das propriedades elétricas e estruturais do telureto de chumbo (PbTe), fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho. Além disso, são discutidos conceitos essenciais sobre os fenômenos de fotocondutividade em semicondutores e as principais características relacionadas às medições do efeito Hall. Os tópicos abordados neste capítulo apresentam o embasamento necessário para a melhor compreensão dos resultados e discussões apresentados no Capítulo 4.

2.1 Propriedades elétricas e estruturais do PbTe

O PbTe é um composto binário pertencente ao grupo IV–VI da tabela periódica e apresenta características notáveis comparadas aos demais materiais semicondutores. Dentre elas destacam-se seu *bandgap* estreito, de aproximadamente 0,32 eV a 300 K e 0,19 eV a 4,2 K [29], sua elevada mobilidade de portadores de carga em temperaturas criogênicas e sua excepcional eficiência termoelétrica em altas temperaturas [30, 31]. Essas características tornam o PbTe um material de grande interesse para o estudo de transporte elétrico em condições extremas e o posiciona como um componente promissor em diversas aplicações, incluindo dispositivos termoelétricos, sensores de fluxo de calor, sensores infravermelho, fotodetectores e diodos laser [32-36].

Em contraste com a grande parte dos semicondutores, o *gap* de energia (E_g) do PbTe aumenta com o acréscimo da temperatura sob pressão constante, conforme ilustra a Figura 1. Essa dependência de E_g com relação a temperatura pode ser determinada utilizando o método empírico do pseudopotencial, calculado no ponto L da zona de *Brillouin*, de acordo com a seguinte expressão matemática [37]:

$$E_g(T) = 190 + \frac{0,45 T^2}{T + 50} \quad (1)$$

onde E_g é expresso em (meV) e T em kelvin (K). Essa relação entre o *gap* de energia e a temperatura ocorre devido as vibrações dos átomos na rede cristalina. À medida que a temperatura aumenta, a agitação atômica se torna mais intensa, provocando uma expansão na rede. Esse efeito acaba alterando a posição dos potenciais periódicos que definem a estrutura de bandas no semicondutor e conseqüentemente, modificando o valor de E_g .

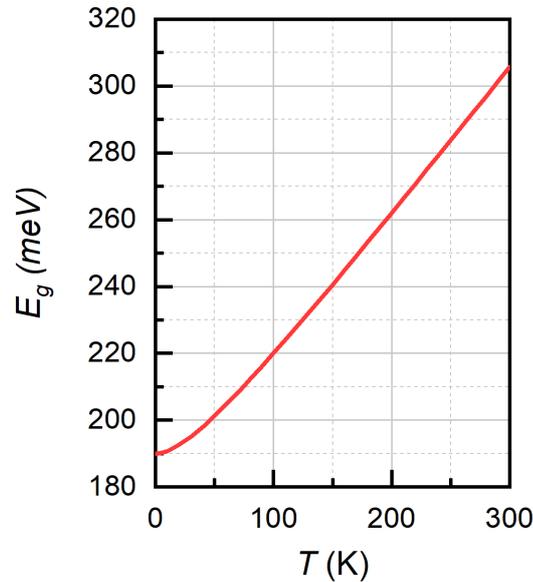


Figura 1: Dependência do *gap* de energia (E_g) em função da temperatura (T) conforme o modelo empírico do pseudopotencial calculado no ponto L da zona de Brillouin de acordo com a Equação (1).

A alta mobilidade dos portadores de carga em baixas temperaturas pode estar diretamente associada à redução do espalhamento por fônons, especialmente em redes cristalinas com baixa densidade de defeitos. Nessas condições, a energia térmica é insuficiente para excitar vibrações atômicas intensas o que resulta em uma diminuição significativa da resistência elétrica. No caso do PbTe, essa característica é ainda mais acentuada devido às pequenas massas efetivas dos portadores de carga, que variam aproximadamente entre $0,02 m_0$ e $0,31 m_0$, onde m_0 é a massa do elétron livre. Essa propriedade garante uma mobilidade superior, destacando o PbTe como um material de grande interesse tanto para estudos de fenômenos quânticos quanto para aplicações em transporte eletrônico [17, 38]. Para efeitos comparativos, a Tabela 1 abaixo apresenta os valores para a mobilidade dos portadores de carga em cm^2/Vs para as temperaturas de 300 K e 4,2 K entre semicondutores do grupo IV-VI da tabela periódica.

Além disso, o PbTe apresenta anisotropia nas massas efetivas dos portadores de carga, um reflexo de sua estrutura eletrônica. Os mínimos da banda de condução e os máximos da banda de valência estão localizados próximo ao ponto L na zona de *Brillouin*, onde a curvatura das bandas não é isotrópica. Essa anisotropia resulta em massas efetivas diferentes, sendo a massa efetiva longitudinal (m_l^*) $\approx 0,31 m_0$, ao longo do eixo principal do vale, maior que a massa efetiva transversal (m_t^*) $\approx 0,022 m_0$, associada às direções perpendiculares [39, 40]. A

razão anisotrópica m_l^*/m_t^* é em torno de 10 para o PbTe, enquanto para materiais isotrópicos essa razão é de 1. Esse fator impacta diretamente as propriedades de transporte eletrônico como mobilidade e condutividade, reforçando o potencial do PbTe em aplicações termoelétricas [41, 42].

Tabela 1: Mobilidade dos portadores de carga para alguns semicondutores da família IV-VI da tabela periódica.

Material	Tipo	μ_H (cm^2/Vs) a 300 K	μ_H (cm^2/Vs) a 4,2 K	Referência
PbTe	<i>n</i>	$10^3 - 10^4$	$10^5 - 10^6$	[30, 43]
	<i>p</i>	$10^2 - 10^3$	$10^4 - 10^5$	[28, 30, 43]
PbSe	<i>n</i>	$10^3 - 10^4$	$10^4 - 10^5$	[30, 43]
	<i>p</i>	$10^2 - 10^3$	$10^3 - 10^4$	[30, 43]
SnTe	<i>p</i>	$10^1 - 10^2$	$10^2 - 10^3$	[44, 45]

O PbTe apresenta uma estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada (cfc), semelhante à do NaCl. Sua célula unitária, ilustrada na Figura 2, é composta por íons de chumbo (Pb) e telúrio (Te) ocupando, respectivamente, as posições (0, 0, 0) e (1/2, 0, 0). Cada átomo na célula unitária possui seis átomos vizinhos mais próximos do tipo oposto, formando uma rede simétrica e densamente empacotada, com um parâmetro de rede de aproximadamente 6,462 Å [43].

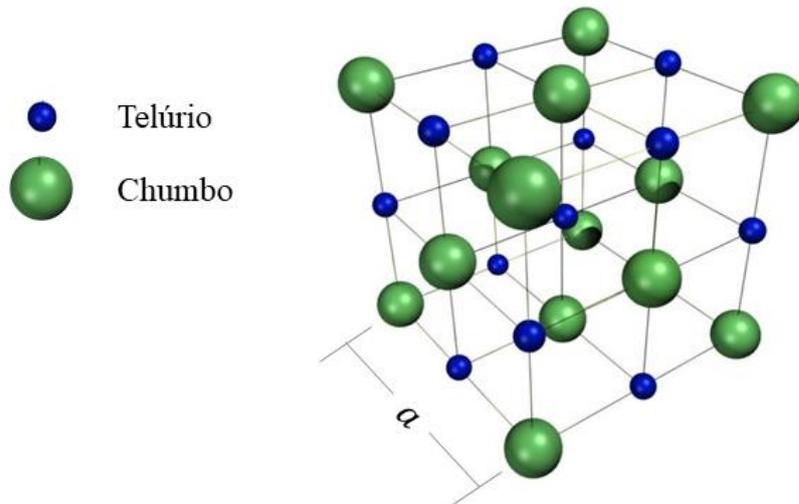


Figura 2: Célula unitária do PbTe. Ilustração de uma estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada (cfc) com parâmetro de rede (a). Os íons de chumbo são representados pelas esferas verdes enquanto os íons de telúrio são representados pelas esferas azuis.

Uma característica marcante dessa estrutura é a sua sensibilidade a pequenos desvios da estequiometria, causados por defeitos pontuais na rede cristalina, que impactam diretamente suas propriedades elétricas. De acordo com o modelo de defeitos, vacâncias de metal ou de calcogênio introduzem níveis ressonantes na banda de valência (BV) ou na banda de condução (BC), em função da forte perturbação causada na rede [46]. O excesso de átomos metálicos (vacâncias de Te) ou de calcogênio (vacâncias de Pb) criam níveis eletrônicos que atuam como doadores ou aceitadores, determinando o caráter tipo *p* ou tipo *n* do material. Assim, o balanço estequiométrico da liga influencia diretamente as propriedades elétricas do PbTe e sua aplicação em dispositivos semicondutores [47].

Diversos estudos [48-52] demonstram que as propriedades elétricas e estruturais do PbTe são significativamente influenciadas por materiais dopantes, impactando diretamente seu desempenho. Filmes de PbTe do tipo *p*, crescidos pela técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE), dopados com fluoreto de bário (BaF₂), resultou em um aumento notável na concentração de lacunas [53]. A produção de filmes epitaxiais de PbTe com alta densidade de portadores e elevada mobilidade eletrônica é crucial para suas aplicações tecnológicas.

Com base nesses resultados, este trabalho realizou um estudo das propriedades elétricas do PbTe dopado com CaF₂, com o objetivo de explorar como essa dopagem influencia as características elétricas do material e de contribuir para um melhor entendimento visando futuras aplicações em dispositivos optoeletrônicos baseados em compostos de PbTe dopados com CaF₂. Até o momento, não foram encontrados estudos semelhantes na literatura, exceto a referência [54], que serviu como base para o desenvolvimento desta pesquisa.

2.2 Fotocondutividade

A fotocondutividade é um fenômeno físico muito intrigante observado em materiais semicondutores, caracterizada pela variação da condutividade elétrica sob exposição à luz. Na Figura 3, é apresentada a curva da condutividade elétrica em função do tempo para um filme semicondutor de PbTe a 300 K. A região destacada em azul no gráfico corresponde ao período em que um LED azul, com comprimento de onda na faixa de 450 – 495 nm, esteve ligado. Nota-se um aumento expressivo na condutividade elétrica enquanto a luz incide sobre o material, evidenciando o efeito de fotocondutividade positiva. O *inset* na figura, muitas vezes apresentado em livros-texto [55], ilustra de forma esquemática o arranjo experimental utilizado para medições de fotocondutividade, no qual um filme semicondutor é iluminado uniformemente por uma luz L_0 incidente em sua superfície *A*. Os fótons absorvidos geram pares

elétron-buraco, aumentando assim as concentrações de portadores $n = n_0 + \Delta n$ e $p = p_0 + \Delta p$, para elétrons e buracos, respectivamente, onde n_0 e p_0 são as concentrações dos portadores em equilíbrio. Uma diferença de potencial V é aplicada nos terminais B e C do semiconductor, criando um campo elétrico F que força os portadores de carga a se movimentarem, resultando assim em uma corrente elétrica fotogerada I_{ph} . Esse comportamento torna os semicondutores fotocondutivos particularmente promissores para aplicações em dispositivos optoeletrônicos, como fotodetectores, células solares e sensores de imagem [19-21], [56].

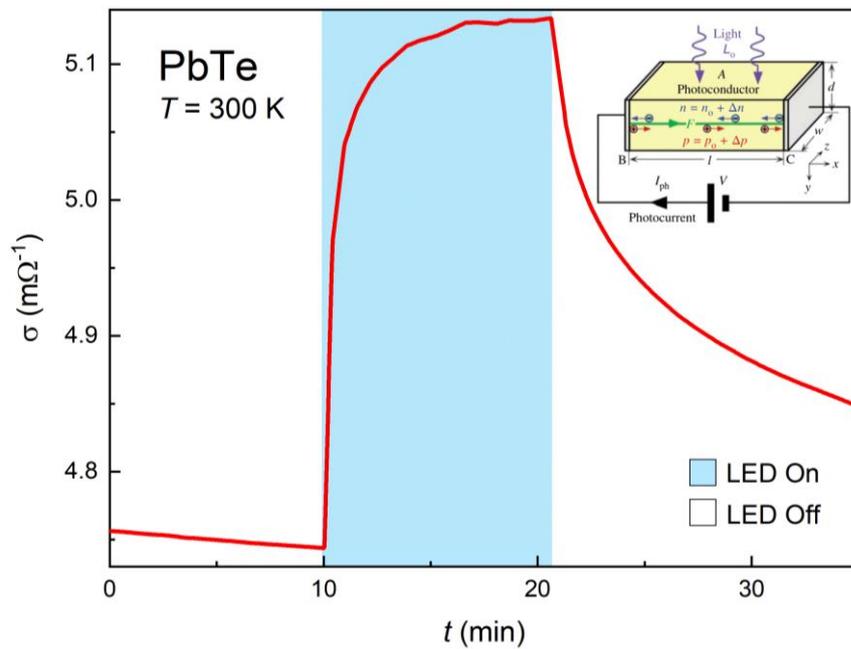


Figura 3: Condutividade (σ) em função do tempo (t) para um filme epitaxial de PbTe a 300 K. A região em azul do gráfico evidencia o aumento expressivo da condutividade elétrica enquanto o LED esteve ligado. As regiões em branco indicam os momentos em que o LED esteve desligado. O *inset* ilustra, de forma esquemática, o arranjo experimental em medições de fotocondutividade, onde o filme semiconductor é iluminado uniformemente em sua superfície.

Devido à simplicidade de suas medições, a fotocondutividade é amplamente utilizada como uma poderosa ferramenta para investigar a dinâmica dos portadores de carga e suas interações com as estruturas de banda em materiais semicondutores. Além disso, essas medições fornecem informações cruciais sobre a distribuição de estados eletrônicos e os processos de geração e recombinação de portadores de carga [57-59].

A compreensão do efeito de fotocondutividade em materiais semicondutores requer, antes de tudo, o entendimento do processo de condução elétrica nesses materiais. Nos semicondutores, o comportamento dos portadores de carga, como elétrons e lacunas, é determinado pelos níveis de energia que esses portadores podem ocupar, frequentemente

organizados em bandas de energia. Em semicondutores intrínsecos, ou seja, semicondutores livres de dopantes ou impurezas significativas que possam comprometer suas propriedades elétricas, as bandas mais próximas ao nível de Fermi são denominadas banda de valência e banda de condução, separadas por uma região proibida de energias chamada *gap* de energia E_g . Em condições onde $T = 0$ K, a banda de valência está completamente preenchida, enquanto a banda de condução está totalmente vazia, impossibilitando a condução elétrica. Contudo, à medida que a temperatura aumenta ($T > 0$ K), elétrons na banda de valência podem adquirir energia suficiente para atravessar o *gap* e serem promovidos à banda de condução, deixando estados vazios na banda de valência, como ilustrado na Figura 4. Esses estados vazios são conhecidos como lacunas ou buracos e se comportam como quase-partículas com carga positiva. Como resultado, o processo de condução elétrica em semicondutores intrínsecos ocorre de maneira simultânea: na banda de condução, por meio de elétrons, e na banda de valência, por meio de lacunas. A condutividade elétrica total é, portanto, a soma das contribuições de ambos os tipos de portadores e pode ser determinada, quantitativamente, da seguinte maneira:

$$\sigma_0 = e \left(n_0 \mu_{n_0} + p_0 \mu_{p_0} \right), \quad (2)$$

onde n_0 e p_0 representam as concentrações de elétrons e lacunas, respectivamente; μ_{n_0} e μ_{p_0} são as mobilidades dos elétrons e das lacunas; e e é a carga elementar do elétron livre.

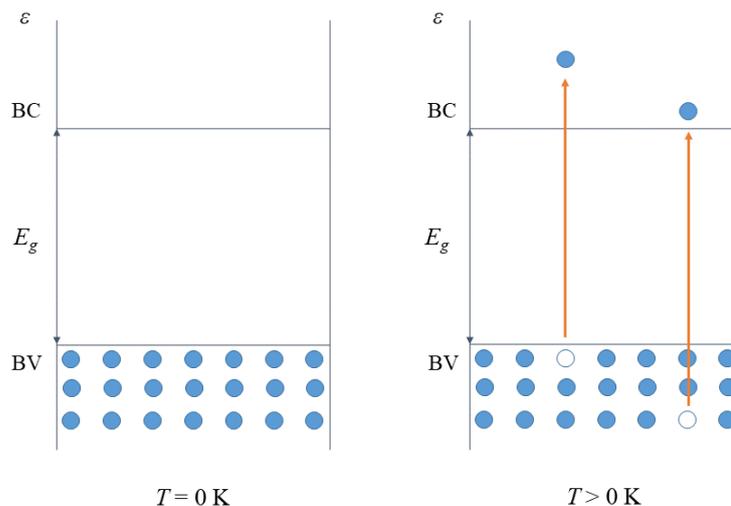


Figura 4: Ilustração esquemática das bandas em um semicondutor puro, incluindo a banda de valência (BV), a banda de condução (BC) e a banda de energia proibida (E_g), destacando o comportamento dos portadores para $T = 0$ K e em $T > 0$ K.

Outra forma de promover um elétron da banda de valência para a banda de condução é por meio da incidência de luz sobre o semiconductor, esse fenômeno é conhecido como fotocondutividade. Se a energia do fóton incidente for igual ou superior à E_g , os elétrons na banda de valência podem absorver a energia proveniente do fóton ($h\nu$) e serem excitados até a banda de condução. Esse processo resulta em uma alteração em sua condutividade elétrica, e a variação dessa condutividade é dada por:

$$\Delta\sigma = \sigma_{light} - \sigma_0, \quad (3)$$

onde σ_{light} é a condutividade elétrica quando o material está exposto a luminosidade e σ_0 representa a condutividade elétrica no escuro.

A transição entre as bandas de valência e condução em materiais semicondutores pode ocorrer de duas maneiras: direta ou indireta. Na transição direta, o vale da banda de condução (E_c) e o topo da banda de valência (E_v) estão localizados na mesma posição na rede recíproca, o que resulta em um *gap* mínimo direto, como ilustrado na Figura 5(a). Por outro lado, na transição indireta, a mudança de banda exige a assistência de fônons $h\nu_q$, que transferem momento ao elétron, garantindo a conservação do momento total. Esse processo é representado na Figura 5(b). A transição indireta é menos provável que a direta, uma vez que depende da interação do elétron com um fônon adequado, o que torna a probabilidade de ocorrência menor. Exemplos de semicondutores com *gap* indireto incluem o silício (Si), germânio (Ge) e o antimoneto de alumínio (AlSb).

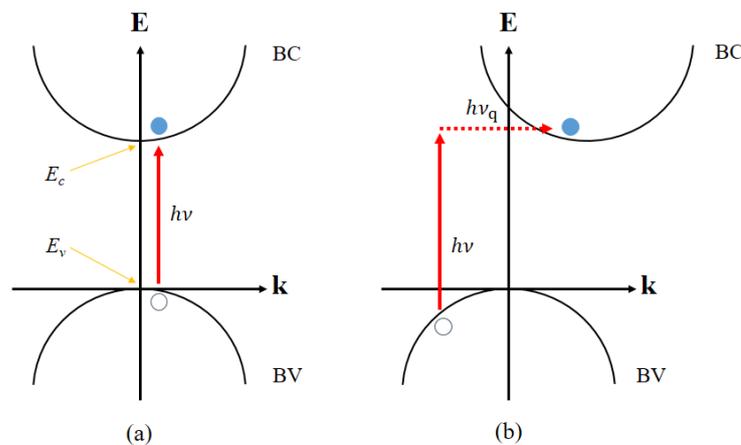


Figura 5: Ilustração esquemática do efeito de fotocondutividade por (a) transição direta e (b) transição indireta, efetuada com o auxílio de um fônon da rede.

Para efeitos de simplicidade, podemos considerar apenas um tipo de portador de carga no processo de condução. Dessa forma, a Equação (2) pode ser reescrita como:

$$\sigma_0 = en_0\mu_0 \quad (4)$$

onde, n_0 e μ_0 são, respectivamente, a concentrações e a mobilidade dos portadores de carga no escuro.

Quando o material é exposto à luz, a condutividade elétrica muda devido a alterações na concentração de portadores de carga $\Delta n = n_{light} - n_0$ e/ou na mobilidade desses portadores $\Delta\mu = \mu_{light} - \mu_0$, onde n_{light} e μ_{light} correspondem, respectivamente, à concentração e à mobilidade de portadores sob as condições de luz. Assim, a condutividade elétrica sob iluminação pode ser expressa por:

$$\sigma_{light} = e(n_0 + \Delta n)(\mu_0 + \Delta\mu). \quad (5)$$

Substituindo a Equação (5) e a Equação (4) na Equação (3), podemos determinar essa variação da condutividade devido a influência da luz, que será dada por:

$$\Delta\sigma = e\mu_0\Delta n + e(n_0 + \Delta n)\Delta\mu. \quad (6)$$

Portanto, a interação da luz com o material influencia diretamente seu comportamento elétrico, atuando tanto na geração de portadores adicionais quanto na alteração em sua mobilidade de portadores de carga.

De acordo com a Equação (6), podemos observar que, a fotocondutividade pode apresentar uma variação negativa, caso a concentração e/ou a mobilidade dos portadores sob a influência da luz sejam inferiores aos valores exibidos na ausência de iluminação. Esse fenômeno é conhecido como fotocondutividade negativa e ocorre quando a condutividade elétrica de um material diminui quando ele é exposto à luz, comparada à condutividade no escuro.

Um dos fatores que pode levar a fotocondutividade negativa é a captura de portadores por armadilhas associadas a defeitos estruturais, impurezas ou estados localizados [60]. Esses portadores capturados deixam de contribuir para o transporte elétrico, reduzindo a condutividade do material. Além disso, a interação da luz com o material pode alterar a

mobilidade dos portadores devido a efeitos como a interação com fônons ópticos ou mudanças estruturais induzidas pela iluminação, o que resulta em uma menor eficiência na condução elétrica [61]. Outro fator relevante é o aumento na taxa de recombinação de portadores livres, que reduz a densidade de portadores disponíveis para a condução, contribuindo ainda mais para a diminuição da condutividade [62].

Embora ainda não exista um consenso sobre a origem da fotocondutividade negativa, estudos apresentados por Pires *et al.* [63] investigaram esse fenômeno em filmes epitaxiais de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ dopados com bismuto (Bi) na faixa de temperatura de 80 K a 300 K, submetidos à iluminação de um LED azul. As medições de efeito Hall realizadas nesse trabalho revelaram que a origem da fotocondutividade negativa está associada à diminuição da mobilidade dos portadores de carga quando as amostras são expostas à luz.

Adicionalmente, Tavares *et al.* [64] conduziram medições de fotocondutividade utilizando LED infravermelho em filmes epitaxiais de $\text{Pb}_{0,66}\text{Sn}_{0,44}\text{Te}$ entre as temperaturas de 85 K a 300 K. Nesse caso, o efeito de fotocondutividade negativa observado foi atribuído ao aprisionamento de portadores de carga em níveis de defeitos gerados pela desordem estrutural.

Os mecanismos de aprisionamento de portadores de carga em níveis de defeitos são fundamentais para a compreensão de um fenômeno muito importante observado em semicondutores: a fotocondutividade persistente. Esse efeito ocorre quando, ao serem expostos à luz, os elétrons absorvem a energia dos fótons e tornam-se temporariamente condutivos em níveis de energéticos mais elevados. Após a remoção da luz, esses elétrons excitados não retornam imediatamente ao estado fundamental de menor energia; em vez disso, permanecem em estados de energia mais altos por um período prolongado. Esse fenômeno pode ser observado na Figura 3 quando o LED é desligado, aproximadamente em $t = 20$ min. Esse fenômeno não apenas permite a identificação de níveis de defeitos na estrutura de bandas dos semicondutores e suas respectivas energias de ativação, mas também impulsiona o desenvolvimento de aplicações em dispositivos optoeletrônicos [65-67] e memórias holográficas [25, 26].

Alguns mecanismos têm sido propostos para explicar o efeito de fotocondutividade persistente, sendo que, os mais aceitos são aqueles baseados na existência de barreiras de energia potencial. Essas barreiras de energia surgem devido aos efeitos de superfícies, interfaces e impurezas presentes no material. Esses defeitos atuam como pontos de aprisionamento de portadores de carga, conhecidos como armadilhas, que retardam significativamente o processo de recombinação [68].

Como ilustrado na Figura 3, o efeito de fotocondutividade persistente é claramente evidenciado quando a exposição à luz é interrompida. A partir desse instante, a curva de condutividade elétrica do PbTe apresenta um perfil semelhante ao de um decaimento exponencial, que pode ser descrito pela seguinte equação [69]:

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-(t/\tau)}, \quad (7)$$

onde σ_0 é uma constante, t é o tempo e τ é o tempo de recombinação dos portadores de carga. Este parâmetro, por sua vez, varia com a temperatura, sendo expresso pela seguinte equação [70]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right), \quad (8)$$

onde τ_0 é uma constante, k_B é a constante de Boltzmann e $\Delta\varepsilon$ é a energia de ionização associada aos níveis de defeitos do material.

Portanto, quando identificado o efeito de fotocondutividade persistente é possível determinar o tempo de recombinação τ dos portadores de carga por meio do ajuste dos dados experimentais utilizando a Equação (7). A partir do valor obtido para τ , podemos calcular a energia de ionização $\Delta\varepsilon$, que corresponde à altura da barreira de energia que os portadores de carga precisam superar para se recombinarem.

Para determinar $\Delta\varepsilon$, toma-se o logaritmo natural de ambos os lados da Equação (8), obtendo:

$$\ln(\tau) = \ln(\tau_0) + \frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}. \quad (9)$$

Expressando $\ln(\tau)$ em função de $1/k_B T$ podemos construir um gráfico de Arrhenius, no qual os pontos formam uma reta cuja inclinação é numericamente igual a $\Delta\varepsilon$. Este método é amplamente utilizado para investigar propriedades de defeitos em materiais semicondutores, fornecendo informações cruciais para o entendimento dos mecanismos de recombinação dos portadores e o efeito de fotocondutividade persistente [28], [71].

2.3 Efeito Hall

O efeito Hall é uma ferramenta muito importante na física da matéria condensada, com ampla relevância tanto para o entendimento teórico quanto para o avanço tecnológico. Sua descoberta remonta a 1879, quando Edwin H. Hall, então estudante na Johns Hopkins University, investigava as propriedades de uma placa condutora de ouro percorrida por uma corrente elétrica na presença de um campo magnético perpendicular. Hall observou uma pequena diferença de potencial elétrico transversal à corrente elétrica e ao campo magnético, fenômeno que ficou conhecido como tensão Hall. A explicação teórica desse efeito baseia-se na teoria eletromagnética clássica e nos primeiros modelos de elétrons livres para metais em sistemas tridimensionais, como o modelo de Drude [72].

A descoberta do elétron em 1897 por J. J. Thomson, identificado como uma partícula portadora de carga elétrica capaz de ser extraída de um metal, trouxe à tona questões sobre como essas partículas se movem dentro dos metais. Três anos após essa descoberta, Paul Drude propôs que a teoria cinética dos gases poderia ser adaptada para descrever o comportamento dos elétrons nos metais, tratando-os como um gás de elétrons. O efeito Hall clássico pode ser derivado diretamente da teoria de Drude para elétrons livres em metais. No entanto, para compreender o modelo de Drude, é necessário adotar as seguintes suposições:

- (1) As interações coulombianas entre elétrons e entre elétrons e núcleos atômicos são desprezadas. Na ausência de campos eletromagnéticos externos, assume-se que os elétrons se movem uniformemente em linha reta. Quando submetidos a campos externos, o movimento dos elétrons obedece às leis de Newton.
- (2) O espalhamento dos elétrons ocorre nos núcleos atômicos e é tratado como um evento instantâneo que provoca uma mudança abrupta na velocidade do elétron.
- (3) A probabilidade de um elétron sofrer uma colisão em um dado intervalo de tempo infinitesimal dt é dt/τ , onde τ representa o tempo de relaxação. Esse parâmetro descreve o intervalo médio entre os eventos de colisão.

Diante das considerações acima, devemos determinar a equação de movimento do elétron, assumindo que seu momento no instante t é $\mathbf{p}(t)$ e que, no instante infinitesimal seguinte, $t + dt$, o momento será $\mathbf{p}(t + dt)$. No intervalo dt , o elétron poderá sofrer uma

colisão com probabilidade dt/τ ou, alternativamente, não sofrerá colisão, com probabilidade $1 - dt/\tau$. Caso o elétron não colida, sua evolução será influenciada exclusivamente pelas forças externas $\mathbf{f}(t)$, decorrentes dos campos elétrico e magnético aplicados. A contribuição para o momento por elétron no instante $t + dt$, de todos os elétrons que não colidem entre t e $t + dt$, é dada pela fração $1 - dt/\tau$ do total de elétrons, multiplicada pelo momento médio de cada elétron, $\mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t)dt$. Por outro lado, a contribuição para $\mathbf{p}(t + dt)$ dos elétrons que colidem no intervalo t a $t + dt$ é determinada pela probabilidade de colisão e pela dinâmica do momento após a colisão. Dessa forma, a equação de movimento pode ser expressa como

$$\mathbf{p}(t + dt) = \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) [\mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t)dt]. \quad (10)$$

Desprezando as contribuições quadráticas de dt , dividindo ambos os lados da equação acima por dt e tomando o limite quando $dt \rightarrow 0$, encontramos

$$\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = -\frac{\mathbf{p}(t)}{\tau} + \mathbf{f}(t). \quad (11)$$

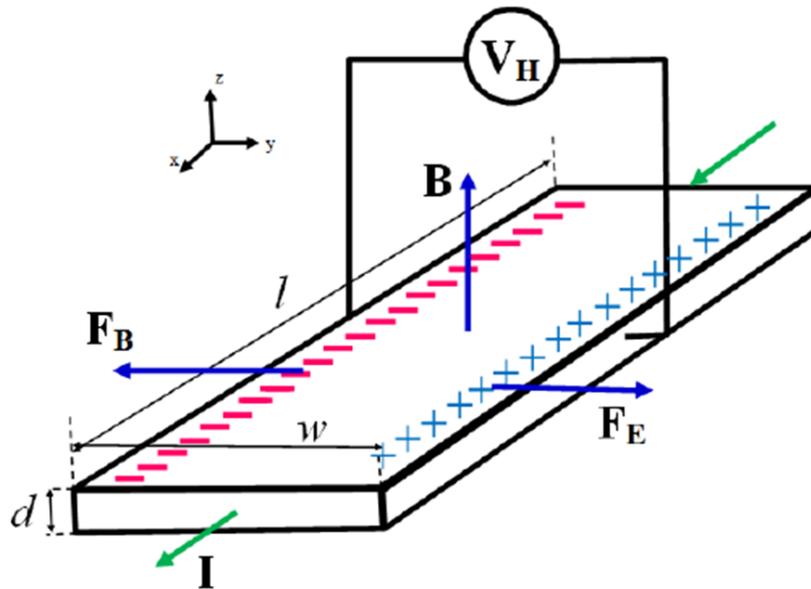


Figura 6: Representação esquemática de um material condutor ou semicondutor de dimensões d , l e w . Um campo elétrico \mathbf{E} na direção x gera uma corrente elétrica \mathbf{I} na direção x . Um campo magnético \mathbf{B} na direção z gera uma força magnética (\mathbf{F}_B) na direção y causando um acúmulo de cargas nas bordas surgindo uma tensão Hall (V_H).

A Figura 6 representa um material condutor ou semiconductor sujeito a um campo magnético \mathbf{B} aplicado na direção positiva do eixo z e um campo elétrico aplicado na direção positiva do eixo x . As dimensões deste material são dadas por d , l e w . Nesta situação, os elétrons sofrem a influência das forças elétrica e magnética. Inicialmente, a força elétrica está na mesma direção de \mathbf{E} , mas devido as forças magnéticas surgirá um campo elétrico transversal referente ao acúmulo de cargas defletidas para as bordas do material.

Em equilíbrio, ou seja, $d\mathbf{p}(t)/dt = 0$ podemos reescrever a equação (11) da seguinte forma

$$E_x \hat{x} + E_y \hat{y} = - \left(-\frac{mv_x}{e\tau} - v_y B \right) \hat{x} + \left(v_x B - \frac{mv_y}{e\tau} \right) \hat{y}, \quad (12)$$

onde, \mathbf{f} será dado pelas forças de Lorentz, ou seja, $\mathbf{f} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$.

Podemos ainda, reescrever a Equação (12) em sua forma matricial da seguinte maneira

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} -m/e\tau & -B \\ B & -m/e\tau \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \end{pmatrix}. \quad (13)$$

Sabendo que $\mathbf{j} = -nev$, onde \mathbf{j} é o vetor densidade de corrente e n é a concentração de portadores de carga, para este caso os elétrons, a Equação (13) pode ser reescrita da seguinte forma

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m/ne^2\tau & B/ne \\ -B/ne & m/ne^2\tau \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix}. \quad (14)$$

A densidade de corrente também pode ser expressa como sendo proporcional ao campo elétrico, ou seja, $\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}$, onde σ é a condutividade elétrica, da qual é o recíproco da resistividade elétrica $\rho = 1/\sigma$. Para obtermos a matriz condutividade elétrica usamos a relação algébrica $\sigma \times \sigma^{-1} = I_0$, onde I_0 é a matriz identidade. Portanto,

$$\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m/ne^2\tau & B/ne \\ -B/ne & m/ne^2\tau \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (15)$$

Resolvendo a equação (15) obtemos a matriz condutividade, que é dada por

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} \end{pmatrix} = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c \tau)^2} \begin{pmatrix} 1 & -\omega_c \tau \\ \omega_c \tau & 1 \end{pmatrix}, \quad (16)$$

onde, $\sigma_0 = ne^2\tau/m$ é a condutividade elétrica na ausência de campo magnético e $\omega_c = eB/m$ é a frequência ciclotrônica, na qual um elétron sujeito a um campo magnético aplicado na direção z se moverá no plano xy realizando uma trajetória circular com velocidade angular ω_c .

Combinando as equações (14) e (16) encontramos

$$\begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}. \quad (17)$$

Note que, na equação (16) que, $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$ e $\sigma_{xy} = -\sigma_{yx}$. Além disso, em equilíbrio $j_y = 0$ e $j_x = I_x/A = I_x/wd$, onde, A é a área transversal por onde segue a corrente elétrica, conforme podemos observar na Figura 6. Assim, resolvendo a equação (17), de acordo com essas observações, obtemos

$$\begin{aligned} \sigma_{xx}E_x + \sigma_{xy}E_y &= j_x \\ -\sigma_{xy}E_x + \sigma_{yy}E_y &= 0. \end{aligned} \quad (18)$$

Resolvendo o sistema de equações acima para j_x . Encontraremos

$$j_x = E_y \left(\frac{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2}{\sigma_{xy}} \right). \quad (19)$$

Se observarmos a equações (16), que representa a matriz condutividade, vemos que, $\sigma_{xy} = -\sigma_{xx}\omega_c\tau$. Deste modo, a equação (19) será

$$\frac{E_y}{j_x} = -\frac{B}{ne}. \quad (20)$$

Como, $j_x = I_x/wd$ e $E_y = V_y/w$, de acordo com a Figura 6, teremos

$$\frac{V_y}{I_x} = -\frac{B}{ned} \quad (21)$$

Pela lei de Ohm, a Equação (21) pode ser reescrita da seguinte forma

$$R_{xy} = -\frac{B}{ned} = R_H \frac{B}{d}, \quad (22)$$

onde, R_{xy} é a resistência transversal, denominada por resistência Hall e $R_H = -1/ne$ é coeficiente Hall.

O efeito Hall é uma ferramenta essencial para a caracterização elétrica de materiais, permitindo a extração de informações como a concentração e a mobilidade dos portadores de carga no material. Além disso, ele possibilita a identificação do tipo desses portadores responsáveis pelo transporte, sejam elétrons ou lacunas, além da possibilidade da criação de sensores [73].

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo, é apresentada a técnica empregada para o crescimento das amostras de PbTe e PbTe:CaF₂, a epitaxia por feixe molecular. Em seguida, são descritas as metodologias de caracterização elétrica das amostras, que incluem medições de fotocondutividade e medições de efeito Hall, realizadas para investigar as propriedades elétricas dos filmes epitaxiais em função da dopagem das amostras.

3.1 Epitaxia por feixe molecular

A técnica de crescimento denominada epitaxia por feixe molecular (ou do inglês, *Molecular Beam Epitaxy* - MBE) destaca-se pela capacidade de produzir filmes finos com excelente qualidade cristalina. Este método permite um controle rigoroso da espessura de cada camada molecular e da composição química do material depositado.

O termo “epitaxia” deriva da combinação das palavras gregas *epi* (sobre) e *taxis* (arranjo), sendo utilizado para descrever o processo de formação de camadas monocristalinas sobre a superfície ordenada de um cristal, conhecido como substrato. Este, por sua vez, pode influenciar diretamente os arranjos cristalinos durante o crescimento, desde que as condições necessárias sejam atendidas [74].

Em termos gerais, o processo baseia-se na sublimação de fontes sólidas distintas, cada uma contendo um elemento ou composto químico específico. O vapor resultante do aquecimento dessas fontes é direcionado para a superfície de um substrato monocristalino previamente aquecido. A escolha do substrato é estratégica, visando maximizar a compatibilidade entre os parâmetros estruturais, como a constante de rede e o coeficiente de expansão térmica, com os do filme a ser depositado. A deposição ocorre pela transição de fase do estado gasoso para o sólido.

Esse procedimento é realizado dentro de uma câmara de ultra alto vácuo (UHV), que garante que o livre caminho médio dos vapores seja significativamente maior do que a distância entre as fontes e o substrato. Essa condição é essencial para o controle eficaz da incorporação de elementos químicos desejáveis, pois assegura que o transporte de massa da fonte ao substrato ocorra sem colisões. Quando o livre caminho médio dos átomos ou moléculas na fase gasosa excede a distância até a superfície do substrato, as condições ideais para o crescimento epitaxial são plenamente atendidas [75]. Além disso, o crescimento epitaxial acontece em condições de não equilíbrio termodinâmico, uma vez que as temperaturas do substrato e das fontes diferem

durante o processo. Essas características possibilitam a formação de heteroestruturas com interfaces abruptas e bem definidas, precisas até mesmo na escala de uma camada molecular.

O sistema MBE utilizado, modelo Riber 32P, é dedicado ao crescimento epitaxial de compostos IV-VI, localizado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), em São José dos Campos, SP. O sistema possui oito fontes distintas, carregadas com materiais como PbTe, SnTe, BaF₂, CaF₂, Eu, Bi₂Te₃ e duas fontes de telúrio (Te). Adicionalmente, o sistema é composto por três câmaras de vácuo: a câmara de carregamento, a câmara de preparação e a câmara de crescimento, conforme ilustrado na Figura 7. O acesso inicial ao sistema ocorre pela câmara de carregamento, onde substratos de BaF₂, previamente clivados, são fixados a um porta amostras de molibdênio. Essa fixação é realizada pela tensão superficial de uma solução eutética de gálio-índio (Ga-In), garantindo a estabilidade necessária para o crescimento epitaxial.

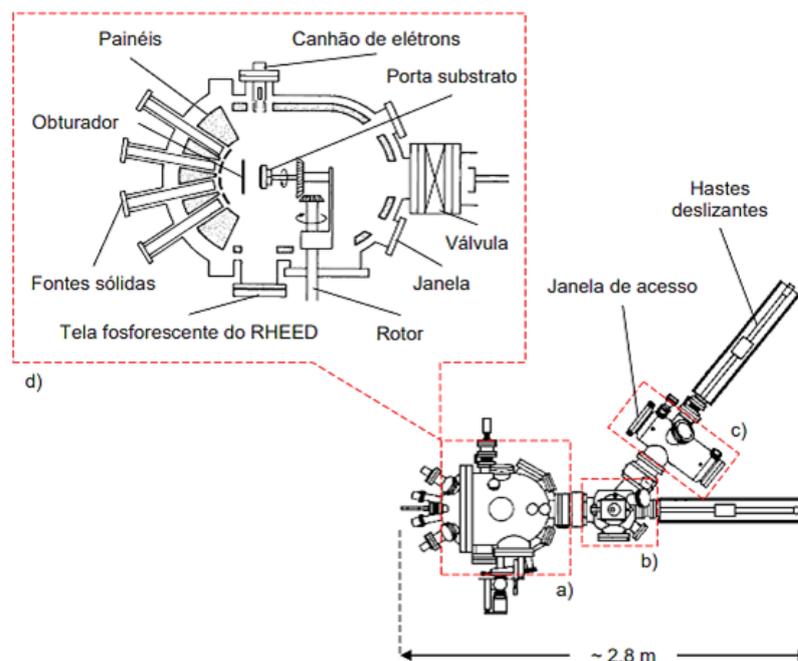


Figura 7: Ilustração esquemática do equipamento de MBE Riber 32P, visto de cima para baixo: a) câmara de crescimento ou câmara principal; b) câmara de preparação ou intermediária; c) câmara de carregamento ou câmara de introdução e d) seção reta transversal da câmara de crescimento, visão ampliada. Fonte: [54]

As câmaras do sistema MBE são isoladas entre si por válvulas de UHV, que, quando fechadas, garantem um isolamento completo entre os compartimentos. A transferência do porta amostras entre as câmaras é feita manualmente, utilizando hastas deslizantes com acoplamento

magnético. Na câmara de preparação, o substrato é submetido a um processo de desgaseificação por aquecimento térmico, antes de ser transferido para a câmara de crescimento.

Durante a etapa de crescimento, o porta amostras é acoplado a um manipulador mecânico que permite posicioná-lo de frente para as fontes e girá-lo em torno de seu eixo perpendicular à superfície. Essa rotação assegura maior uniformidade na deposição do filme. Antes da deposição, o substrato passa por uma limpeza térmica, na qual sua temperatura é elevada a valores ligeiramente superiores à temperatura de crescimento, para eliminar impurezas residuais. As fontes mantêm suas temperaturas estáveis graças a controladores eletrônicos de potência PID e sensores térmicos, garantindo a estabilidade do feixe molecular durante o processo.

O monitoramento do crescimento dos filmes por MBE é realizado em tempo real por meio da técnica RHEED (*Reflection High-Energy Electron Diffraction*). Este método utiliza um feixe de elétrons de alta energia, gerado, acelerado e colimado por um canhão eletrônico. O feixe incide sobre a amostra em um ângulo rasante, interage com sua superfície e é difratado, projetando padrões regulares em uma tela fluorescente. Essas imagens são capturadas, digitalizadas e analisadas por softwares especializados, permitindo a avaliação contínua da morfologia do filme em formação.

Os filmes epitaxiais de PbTe e PbTe:CaF₂ analisados neste trabalho foram crescidos em substratos de fluoreto de bário (BaF₂), clivados na direção cristalográfica [111]. A escolha do BaF₂ tem como objetivo minimizar tensões residuais, compressivas ou trativas, que podem surgir durante o crescimento do filme, reduzindo a anisotropia de deformação da rede. Isso é especialmente importante em temperaturas criogênicas, onde fenômenos como a quebra da degenerescência dos múltiplos vales no ponto *L* da zona de *Brillouin* podem impactar a posição do nível de Fermi dentro da banda. Os parâmetros de crescimento das amostras são apresentados na Tabela 2.

O uso da técnica de epitaxia por feixe molecular apresentou um marco no avanço científico devido à sua capacidade de produzir filmes finos com controle preciso de espessura, composição química e qualidade cristalina. Essa técnica oferece vantagens significativas, como a possibilidade de criar heteroestruturas em escala atômica e de manipular as propriedades eletrônicas e ópticas dos materiais com extrema precisão. Além disso, o ambiente de UHV utilizado no MBE minimiza contaminações, permitindo estudos detalhados de fenômenos físicos fundamentais. Essas características têm impulsionado o desenvolvimento de novos dispositivos semicondutores, como lasers, sensores e transistores de alta mobilidade, além de

contribuírem para pesquisas em áreas emergentes, como a spintrônica e a computação quântica. Assim, a técnica de crescimento por MBE se consolida como uma ferramenta essencial para o desenvolvimento da ciência e engenharia de materiais avançados.

Tabela 2: Parâmetros de crescimento das amostras de PbTe e PbTe:CaF₂ pela técnica de Epitaxia por Feixe Molecular.

ID	Amostra	Temperatura CaF ₂ (°C)	Pressão Equivalente do Feixe (Torr)			Espessura (μm)	Tipo (300 K)	$\rho(\Omega m)$ (300 K)
			PbTe (10 ⁻⁶)	Te ₁ (10 ⁻⁸)	Te ₂ (10 ⁻⁸)			
14011	PbTe	Não dopado	2,2	5,4	3,8	2,4	<i>p</i>	$4,95 \times 10^{-4}$
14017	PbTe:CaF ₂	610	2,5	6,0	4,7	2,8	<i>n</i>	$3,79 \times 10^{-5}$
14021	PbTe:CaF ₂	700	2,9	5,8	4,6	3,4	<i>n</i>	$8,14 \times 10^{-5}$
14027	PbTe:CaF ₂	1250	2,5	8,5	9,2	3,5	<i>p</i>	$8,62 \times 10^{-4}$

3.2 Medições elétricas e de fotocondutividade

Para realizar as medições elétricas das amostras de PbTe e PbTe:CaF₂, os contatos elétricos foram configurados seguindo o método de van der Pauw [76]. Essa metodologia consiste em posicionar quatro contatos elétricos próximos às bordas da amostra, garantindo que sejam suficientemente pequenos para evitar distorções nas medições. É essencial que a amostra possua espessura uniforme e uma superfície livre de irregularidades ou porosidade, a fim de assegurar a precisão dos resultados.

O método de van der Pauw é amplamente reconhecido por sua eficácia na caracterização elétrica de filmes finos, permitindo a determinação precisa da resistividade elétrica em amostras com geometrias arbitrárias. Entre suas principais vantagens, destacam-se a simplicidade do preparo, que exige apenas quatro contatos elétricos, e sua natureza não destrutiva, preservando a integridade das amostras durante os experimentos [77, 78]. Além disso, o método compensa irregularidades geométricas da amostra por meio de medições em diferentes direções, proporcionando resultados mais confiáveis.

Para a confecção dos contatos elétricos nas amostras, foram utilizados fios de ouro (Au), soldados com gotas de índio (In). Após a instalação dos fios, o conjunto foi submetido a um aquecimento controlado em uma mesa preaquecida a 200 °C. Esse processo promoveu a difusão do índio na estrutura das amostras, garantindo a formação de contatos ôhmicos de alta qualidade, essenciais para medições elétricas precisas. A escolha desses materiais e do

procedimento de aquecimento visa assegurar uma boa adesão e minimizar resistências de contato, contribuindo diretamente para a confiabilidade dos experimentos.

Após esse procedimento, completando a montagem experimental, as extremidades livres dos fios de ouro foram soldadas, também com gotas de índio, ao primeiro canal de medições do porta amostras.

A fotoexcitação das amostras foi realizada utilizando um diodo emissor de luz (LED) azul, com emissão em um comprimento de onda de 470 nm. Esse LED foi acoplado ao segundo canal de medições do porta amostras, sendo posicionado de forma a garantir que a luz incida diretamente sobre a superfície das amostras, maximizando a eficiência do processo de excitação. A imagem da amostra e do LED acoplados ao porta amostras pode ser visualizada na Figura 8(a), assim como, seu diagrama esquemático ilustrado na Figura 8(b), onde é apresentado os detalhes das conexões elétricas.

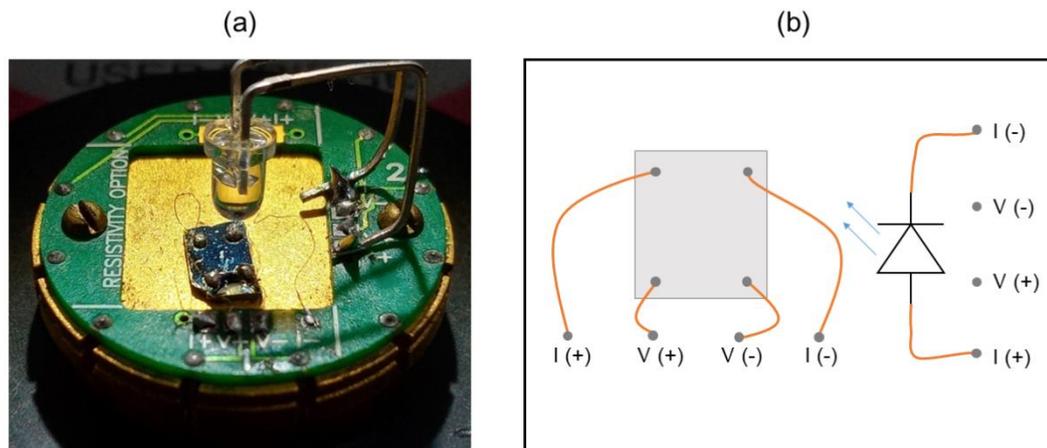


Figura 8: (a) Imagem da amostra e o LED acoplados ao porta amostras. (b) Diagrama esquemático das conexões elétricas utilizadas para a realização das medições de fotocondutividade nas amostras de PbTe não dopado e PbTe dopado com CaF_2 , seguindo o método de van der Pauw.

As medições de transporte elétrico e de fotocondutividade nas amostras de PbTe e PbTe:CaF_2 foram realizadas utilizando o Sistema de Medição de Propriedades Físicas (PPMS – *Physical Property Measurement System*), equipamento fabricado pela empresa *Quantum Design*. Durante as medições, foi aplicada uma corrente alternada de $10 \mu\text{A}$ com frequência de 9,1 Hz às amostras, enquanto o LED responsável pela excitação óptica foi alimentado com uma corrente alternada de 5 mA a 0,5 Hz. Este equipamento encontra-se no Laboratório de Transporte Elétrico em Baixas Temperaturas (LTEBT), adquirido pelo Grupo de Investigação em Física do Estado Sólido (GIFES) da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), e é uma

plataforma versátil projetada para investigações de transporte elétrico em materiais semicondutores. Entre as técnicas disponíveis, destacam-se as medições de fotocondutividade, efeito Hall e magnetorresistência, que permitem uma caracterização abrangente das propriedades elétricas das amostras.

O PPMS utiliza um sistema de circuito fechado de hélio (He), garantindo o reaproveitamento eficiente do hélio líquido por meio de um sistema interno de recuperação e recirculação. O equipamento é capaz de operar em uma ampla faixa de temperaturas, que varia de 1,9 K a 400 K, permitindo a análise de fenômenos térmicos e quânticos em diferentes regiões de temperatura. Além disso, o sistema está equipado com uma bobina supercondutora capaz de gerar campos magnéticos de até 9 T, viabilizando estudos detalhados sobre a resposta das amostras em ambientes de campo magnético elevado.

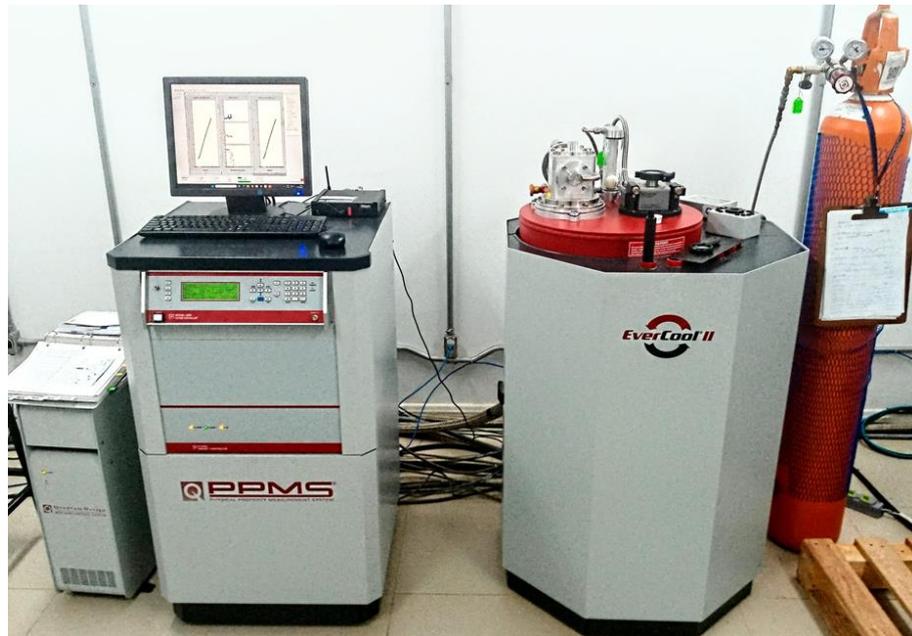


Figura 9: Imagem do PPMS (*Physical Property Measurement System*) fabricado pela empresa *Quantum design*, localizado no Laboratório de Transporte Elétrico em Baixas Temperaturas (LTEBT) da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI). Este equipamento foi utilizado durante as medições de transporte elétrico nas amostras de PbTe não dopado e PbTe dopado com CaF_2 analisadas neste trabalho.

A Figura 9 apresenta a imagem do PPMS, do qual é composto por uma câmara criogênica projetada para operar em condições de temperatura extremamente baixa. Dentro dessa câmara, encontra-se um reservatório de hélio líquido, um aquecedor para controle térmico, sensores de alta precisão para monitoramento e ajuste da temperatura, além de uma bobina supercondutora responsável pela geração de campos magnéticos. O sistema também conta com uma bomba de vácuo para garantir condições de pressão adequadas durante as

medições. O controle e a operação do PPMS são realizados remotamente por meio de um software dedicado, fornecido pela fabricante, que permite a execução precisa dos experimentos. As medições de fotocondução nas amostras de PbTe e PbTe:CaF₂ foram realizadas sob condições de vácuo rigorosas, a fim de minimizar qualquer interferência externa, assegurando a confiabilidade e a precisão dos resultados obtidos.

Para as medições de efeito Hall nas amostras de PbTe e PbTe:CaF₂, realizadas no PPMS, também foram adotados o método de van der Pauw, assim como, a utilização de fios de ouro com gotas de índio para a soldagem dos contatos elétricos. Porém, neste caso, as conexões dos contatos elétricos foram realizadas de modo cruzado, ou seja, os pontos de aplicação de corrente elétrica foram posicionados nos cantos opostos das amostras, garantindo a medição adequada das tensões geradas pelo efeito Hall. Essa configuração é crucial para separar a tensão transversal (tensão Hall) da componente longitudinal da resistência, eliminando influências espúrias e permitindo uma análise mais confiável dos resultados. O diagrama esquemático das conexões elétricas da amostra e do LED ao porta amostras estão ilustradas na Figura 10(a).

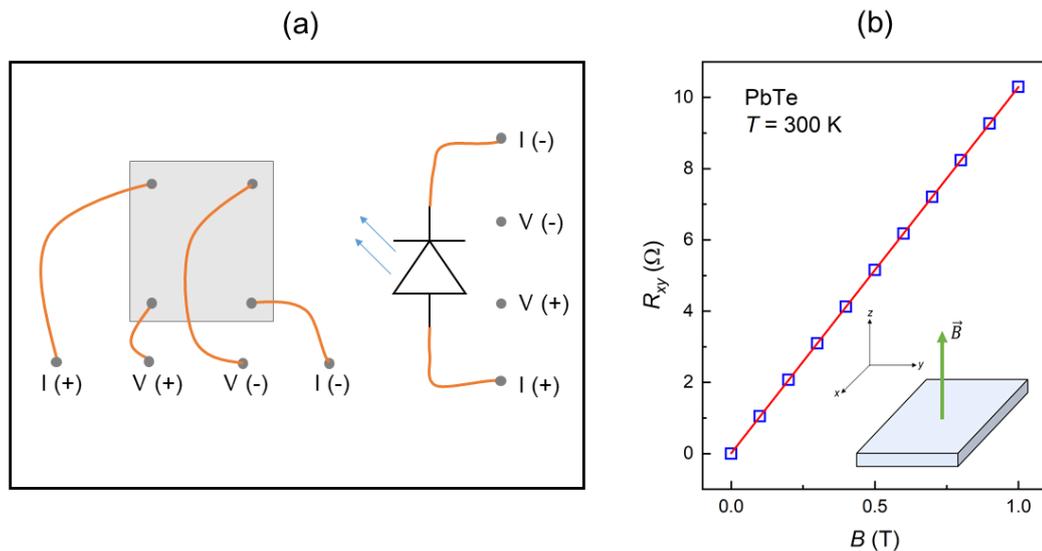


Figura 10: (a) Diagrama esquemático das conexões elétricas utilizadas para a realização das medições de efeito Hall nas amostras de PbTe não dopado e PbTe dopado com CaF₂, seguindo o método de van der Pauw. (b) Resistência transversal (R_{xy}) em função do campo magnético (B) para a amostra de PbTe não dopado a 300 K (quadrados azuis abertos). A linha sólida em vermelho representa o ajuste linear dos dados experimentais para a obtenção do coeficiente Hall e conseqüentemente, a concentração e a mobilidade dos portadores de carga. O *inset* indica a direção de aplicação do campo magnético durante as medições de efeito Hall.

Na Figura 10(b), são apresentados os dados experimentais (representados por quadrados azuis abertos) das medições de resistência transversal (R_{xy}) em função do campo magnético (B)

para a amostra de PbTe a 300 K. A linha sólida em vermelho representa o ajuste linear desses dados experimentais, que seguem uma equação da reta do tipo $y = ax + b$, onde a é o coeficiente angular, interpretado neste caso como a razão entre o coeficiente Hall (R_H) e a espessura da amostra (d), conforme Equação (22). A partir do coeficiente angular, determinado pelo ajuste linear, é possível calcular a concentração de portadores de carga utilizando a relação:

$$n = \frac{1}{aed} \quad (23)$$

onde, e é a carga elementar do elétron e d corresponde à espessura da amostra. Além disso, uma vez conhecida a concentração de portadores, é possível determinar a mobilidade dos portadores de carga por meio da equação:

$$\mu = \frac{1}{ne\rho} \quad (24)$$

onde, ρ é a resistividade elétrica da amostra.

O *inset* da Figura 10(b) ilustra a orientação do campo magnético aplicado durante as medições do efeito Hall para as amostras de PbTe e PbTe:CaF₂, conforme descrito nos conceitos abordados no Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica.

Detalhes adicionais sobre as medições de efeito Hall realizadas nas amostras deste trabalho são apresentados no Capítulo 4 – Resultados e Discussões.

4 Resultados e Discussões

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos a partir das medições de transporte elétrico realizadas em amostras de telureto de chumbo (PbTe) não dopado e telureto de chumbo dopado com fluoreto de cálcio (PbTe:CaF₂), com e sem exposição à luz. As temperaturas utilizadas para a dopagem das amostras variaram de 610 °C a 1250 °C. A análise dos resultados foi conduzida com base nos conceitos discutidos no Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica.

Inicialmente, são apresentados os resultados das medições de resistividade elétrica em função da temperatura. Em seguida, são discutidas as curvas de fotocondutividade normalizada em função do tempo, bem como sua dependência com a temperatura. Além disso, são apresentadas as barreiras de energia obtidas por meio de ajustes lineares nos gráficos de Arrhenius, elaborados com base nos tempos de recombinação em função do inverso da energia térmica. Na sequência, são discutidos os resultados das medições de efeito Hall, com foco na análise da concentração e mobilidade dos portadores de carga em função da temperatura. Por fim, realiza-se um comparativo entre um modelo clássico simples, que descreve as amplitudes de fotocondutividade, e os efeitos observados nas amostras estudadas.

4.1 Resistividade elétrica em função da temperatura

A Figura 11(a) apresenta a dependência de resistividade elétrica (ρ) em função da temperatura (T) para a amostra de PbTe não dopado, medida no intervalo de temperatura entre 1,9 K a 300 K. Nessa figura, são comparadas as curvas obtidas com e sem a incidência de luz sobre a amostra, representadas por “On” (círculos azuis abertos) e “Off” (quadrados pretos abertos), respectivamente. Observa-se que, em ambas as condições, a amostra exibe um comportamento metálico, ou seja, a resistividade elétrica da amostra diminui com a redução da temperatura, conforme esperado para este material [79]. Além disso, verifica-se que, para temperaturas acima de 100 K, as curvas de resistividade elétrica nas condições com e sem iluminação praticamente se sobrepõem. Isso sugere que, nessa faixa de temperatura, a incidência de luz não exerce influência significativa nas propriedades de transporte elétrico da amostra de PbTe.

Por outro lado, em temperaturas abaixo de 100 K, a incidência de luz sobre a amostra provoca uma redução significativa em sua resistividade elétrica, caracterizando o efeito de fotocondutividade positiva. Esse comportamento está associado à geração de pares elétron-

buraco no material, que ocorre em toda a faixa de temperatura, mas se torna mais evidente em baixas temperaturas devido à taxa de geração de portadores foto gerados ser significativamente superior à taxa de recombinação. Ou seja, ao incidir luz sobre a superfície da amostra, a radiação fornece energia suficiente para excitar portadores de carga da banda de valência para a banda de condução, aumentando a concentração de portadores no semiconductor e, conseqüentemente, a sua condutividade elétrica [55].

Em baixas temperaturas, entre 1,9 K a 10 K, a resistividade elétrica apresentou valores praticamente constantes em ambos os cenários, tanto com quanto sem a incidência de luz sobre a amostra, conforme destacado pela região em verde na Figura 11(a). Esse comportamento indica uma maior estabilidade elétrica e uma fotorresposta mais intensa nessa faixa de temperatura.

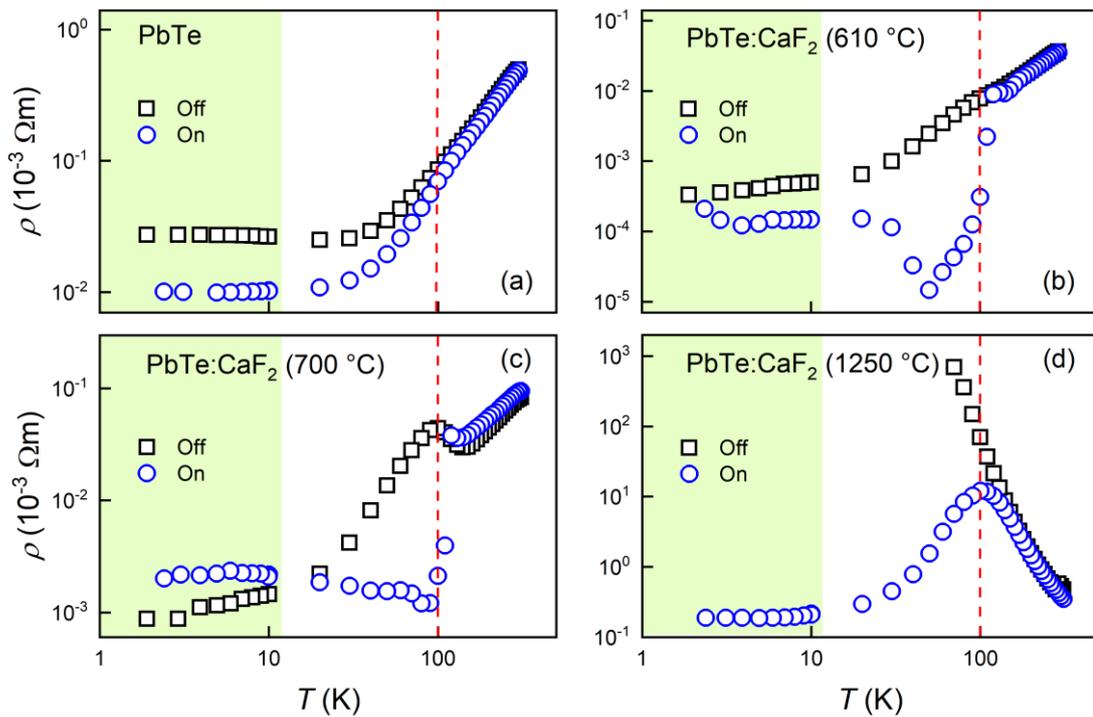


Figura 11: Resistividade elétrica (ρ) em função da temperatura (T) da amostra de PbTe não dopado (a) e das amostras de PbTe dopado com CaF₂ variando a temperatura da fonte do agente dopante em 610 °C (b), 700 °C (c) e 1250 °C (d) sob as condições de exposição à luz “On” (círculos azuis abertos) e na ausência de luz “Off” (quadrados pretos abertos).

A Figura 11(b), apresenta as medições de resistividade elétrica em função da temperatura para a amostra PbTe:CaF₂ (610 °C), onde a fonte do agente dopante foi mantida a uma temperatura constante de 610 °C durante o processo de dopagem. Observa-se que, tanto

sob as condições de iluminação quanto na ausência de luz, a amostra também exibe um comportamento metálico. Além disso, as curvas de resistividade elétrica se sobrepõem em um intervalo de temperatura semelhante ao observado na amostra de PbTe puro ($T > 100$ K). Curiosamente, em temperaturas abaixo de 100 K, a amostra dopada também apresenta uma queda na resistividade elétrica quando exposta à luz, porém essa queda é mais acentuada do que a observada na amostra de PbTe não dopado. Essa redução significativa na resistividade elétrica ocorre na faixa de temperatura entre 100 K a 50 K, seguida por um aumento entre 50 K a 10 K. Abaixo de 10 K, a resistividade elétrica exibe uma leve oscilação antes de se aproximar dos valores obtidos nas medições sem iluminação.

Cabe ressaltar que a amostra PbTe:CaF₂ (610 °C) apresenta uma resistividade elétrica menor que a amostra de PbTe não dopado em toda a faixa de temperatura examinada. Essa redução na resistividade elétrica pode ser atribuída à introdução de portadores de carga adicionais decorrentes da dopagem com o CaF₂, os quais contribuem para as propriedades de condução elétrica [80].

Analogamente, na Figura 11(c), temos a resistividade elétrica em função da temperatura para a amostra de PbTe:CaF₂ (700 °C), na qual a temperatura da fonte do agente dopante foi mantida constante em 700 °C. Observa-se um comportamento predominantemente metálico, semelhante ao das amostras anteriores. Sem a incidência de luz sobre a amostra, observa-se uma ligeira transição do comportamento metálico para o isolante, seguida por um retorno ao comportamento metálico. Entre 300 K a 140 K, a resistividade elétrica diminui com a redução da temperatura. Já na faixa de 140 K a 100 K, a resistividade elétrica aumenta com a diminuição da temperatura, indicando um comportamento isolante. Em seguida, verifica-se uma considerável queda na resistividade elétrica até atingir a temperatura de 1,9 K.

As características observadas nas amostras anteriores também são evidentes na amostra PbTe:CaF₂ (700 °C). A sobreposição das curvas de resistividade elétrica com o LED desligado “Off” e ligado “On” em temperaturas acima 100 K é acompanhada por uma queda expressiva na resistividade elétrica em 100 K quando a amostra é exposta à luz. Entretanto, após essa queda, observa-se um suave aumento da resistividade elétrica até 1,9 K. Entre 1,9 K e 10 K, a resistividade elétrica é maior sob a influência da luz do que em sua ausência, indicando o surgimento de um fenômeno conhecido como fotocondução negativa [81]. Esse fenômeno ocorre quando a condutividade elétrica do semicondutor diminui com a exposição à luz, o que é incomum, já que o esperado é que a condutividade elétrica aumente com a incidência de luz, devido à geração de pares elétron-buraco, conforme mencionado anteriormente.

Comparando a resistividade elétrica da amostra de PbTe:CaF₂ (700 °C) com as demais, observamos que seus valores são inferiores aos da amostra não dopada e ligeiramente superiores aos da amostra de PbTe:CaF₂ (610 °C) em toda a faixa de temperatura. Esse resultado sugere que o aumento da concentração de CaF₂ na dopagem do PbTe, para temperaturas maiores que 610 °C da fonte dopante, compromete a condutividade elétrica do semiconductor [82]. Essa observação pode ser visualizada nas Figuras 12(a) e 12(b), que compara a resistividade elétrica em função da temperatura do conjunto de amostras deste trabalho, com o LED desligado e ligado, respectivamente.

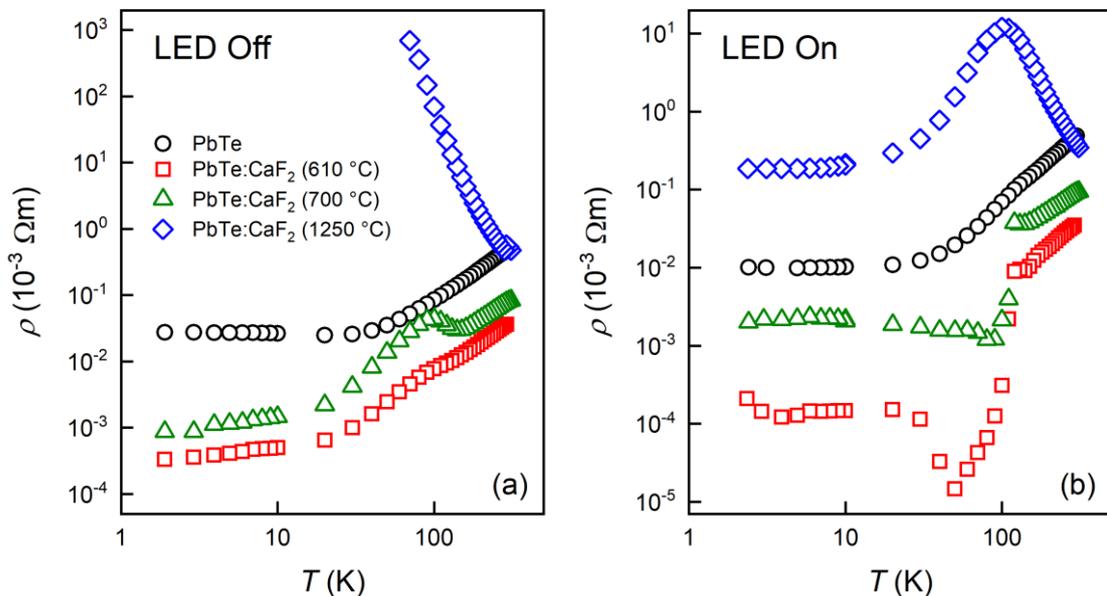


Figura 12: Comparativo entre a resistividade elétrica em função da temperatura para as amostras de PbTe não dopado e PbTe dopado com CaF₂, sem a incidência de luz (a) e com a incidência de luz sobre a superfície das amostras (b), variando a temperatura da fonte do agente dopante entre 610 °C a 1250 °C.

Os dados da resistividade elétrica em função da temperatura para a amostra de PbTe com maior dopagem de CaF₂, cuja fonte de temperatura do dopante foi mantida constante em 1250 °C, são apresentados na Figura 11(d). Diferentemente das demais amostras, essa amostra exibe um comportamento isolante na faixa de altas temperaturas, entre 100 K a 300 K, tanto sob exposição à luz quanto na ausência dela. Para temperaturas entre 1,9 K a 100 K, a amostra apresenta um comportamento metálico na presença de luz, com valores estáveis em sua resistividade elétrica entre 1,9 K a 10 K. Cabe salientar que, em temperaturas abaixo de 70 K, com o LED desligado, o equipamento não conseguiu mensurar a resistividade elétrica, devido à alta resistência do material, que supera o limite superior de medição do aparelho. Dessa forma,

podemos inferir que o comportamento isolante se estenderia a temperaturas inferiores a 70 K. Contudo, não será possível apresentar os resultados da amostra de PbTe:CaF₂ (1250 °C) em baixas temperaturas na ausência de luz.

4.2 Fotocondutividade normalizada em função do tempo

As curvas de condutividade normalizada (σ/σ_0) em função do tempo (t) para a amostra de PbTe não dopado, são apresentadas nas Figuras 13(a) e 13(b), onde σ_0 representa a condutividade elétrica na ausência de luz. Em todo o intervalo de temperatura analisado, a amostra exibe o efeito de fotocondutividade positiva, caracterizado pelo aumento da condutividade elétrica do semiconductor quando exposto à luz, conforme indicado pela seta “On”. Logo após o desligamento do LED, representado pela seta “Off”, a condutividade elétrica decai exponencialmente, levando um tempo prolongado até retornar aos valores iniciais, exibindo o efeito de fotocondutividade persistente. A fotocondutividade persistente é atribuída à presença de níveis de defeitos na estrutura de bandas do semiconductor, que atuam como armadilhas para os portadores de carga, aprisionando-os durante o processo de recombinação [59].

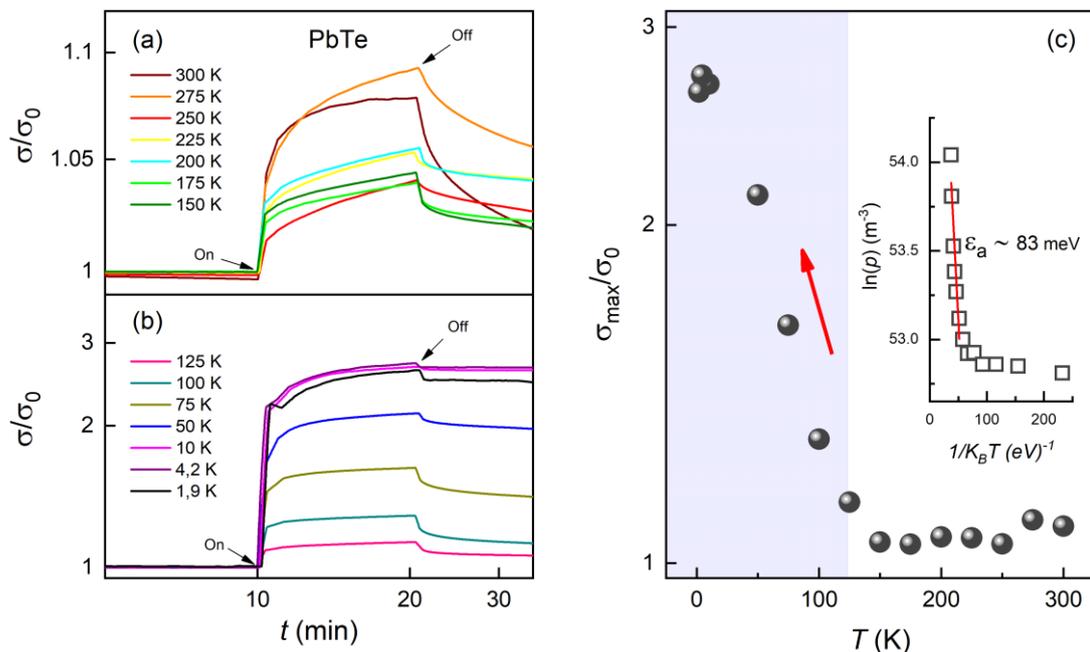


Figura 13: Condutividade normalizada (σ/σ_0) da amostra de PbTe não dopado em função do tempo (t) nas temperaturas entre 300 e 150 K (a) e nas temperaturas entre 125 a 1,9 K (b). Amplitudes normalizadas de fotocondutividade (σ_{\max}/σ_0) em função do tempo para a amostra de PbTe (c). O inset da Figura (c) apresenta o logaritmo natural da concentração de portadores em relação ao inverso da energia térmica, o qual foi extraída uma energia de ativação (ϵ_a) de aproximadamente 83 meV, entre 200 – 300 K.

Além disso, podemos observar que, em temperaturas abaixo de 125 K as amplitudes normalizadas de fotocondutividade ($\sigma_{m\acute{a}x}/\sigma_0$) aumentam linearmente até atingir valores praticamente estáveis na faixa de temperatura entre 10 K a 1,9 K, conforme ilustrado na Figura 13(c) pela seta vermelha. Esse comportamento já era esperado, de acordo com os resultados apresentados na Figura 11(a).

O *inset* da Figura 13(c) mostra o logaritmo natural da concentração de portadores em relação ao inverso de $k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Com base nesses dados, foi possível extrair uma energia de ativação de aproximadamente 83 meV, localizada entre 200 K e 300 K, conforme indicado pela linha sólida em vermelho. A energia de ativação encontrada está de acordo com estudos previamente publicados na literatura [83, 84].

Em semicondutores, a energia de ativação está associada aos processos de condução elétrica, permitindo a identificação de estados acessíveis aos portadores de carga dentro do *bandgap*. Esses estados incluem níveis de impureza, defeitos ou centros de armadilha, introduzidos por dopagem ou pelo processo de crescimento cristalino. Tais níveis podem alterar significativamente o comportamento de condução elétrica do material. Dependendo da temperatura e da energia de ativação, é possível inferir se os portadores de carga estão sendo excitados a partir de dopantes rasos — com energias de ativação pequenas, localizados próximos às bandas de condução ou valência — ou a partir de níveis de defeitos mais profundos. Também pode-se observar a transição direta de portadores de carga entre a banda de valência e a banda de condução, fenômeno comumente observado em temperaturas elevadas [85].

Nas Figuras 14(a) e 14(b) são apresentadas as medições de condutividade normalizada em função do tempo para a amostra de PbTe:CaF₂ (610 °C), em altas temperaturas, entre 300 a 150 K e em baixas temperaturas, entre 100 a 1,9 K, respectivamente. Observa-se que o efeito de fotocondutividade persistente é detectado apenas em altas temperaturas, enquanto em baixas temperaturas, isto é, entre 100 K a 1,9 K, a condutividade elétrica retorna rapidamente aos valores iniciais assim que a fonte de luz é desligada, como indicado pela seta “Off”. Esses resultados sugerem que a dopagem do PbTe com CaF₂ suprime o efeito de persistência em baixas temperaturas, evidenciando um impacto significativo no processo de recombinação dos portadores de carga, o qual não é observado na amostra sem dopagem.

Adicionalmente, verifica-se que a dopagem com CaF₂ altera substancialmente o comportamento da fotocondutividade, especialmente em baixas temperaturas. O efeito de fotocondutividade persistente já foi reportado em amostras de PbTe dopadas com európio (Eu)

e estanho (Sn) [64], [86-88]. Ademais, o efeito de fotocondutividade persistente em altas temperaturas, observado em ambas amostras, já foi descrito em amostras de PbTe dopados com fluoreto de bário (BaF₂) em temperaturas de nitrogênio líquido, assim como em poços quânticos de telureto de estanho (SnTe) irradiados com luz ultravioleta [71], [89].

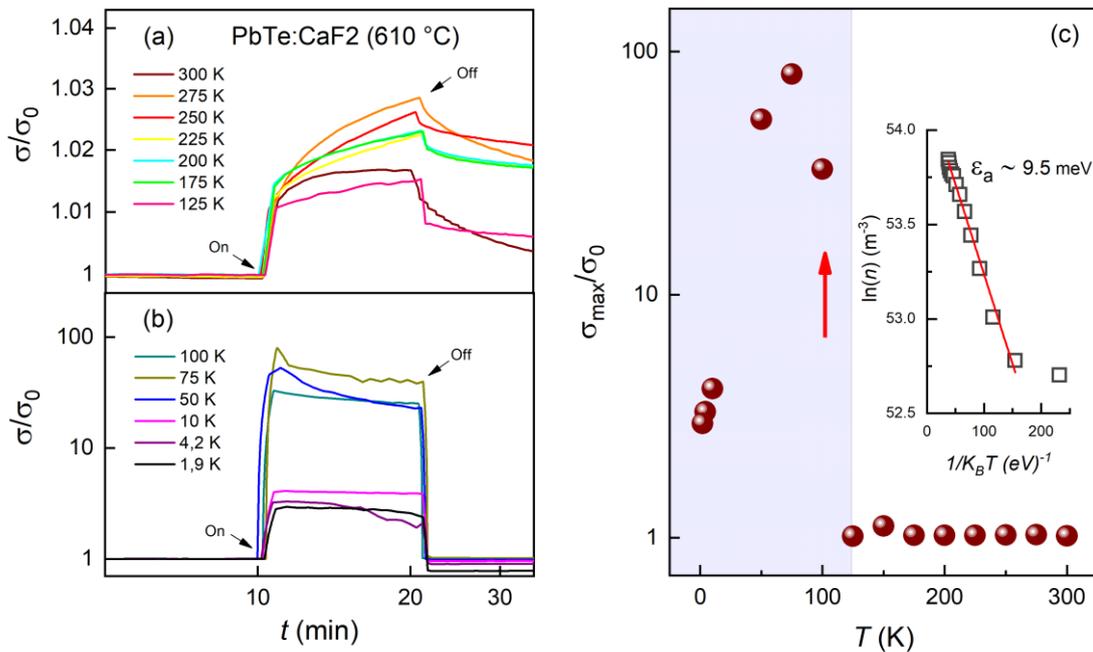


Figura 14: Condutividade normalizada (σ/σ_0) da amostra de PbTe:CaF₂ (610 °C) em função do tempo entre 300 a 125 K (a) e entre 100 a 1,9 K (b). Amplitudes normalizadas de fotocondutividade ($\sigma_{m\acute{a}x}/\sigma_0$) para a amostra de PbTe:CaF₂ (610 °C) (c). O *inset* da Figura (c) apresenta o logaritmo natural da concentração de portadores em função de $1/k_B T$, a partir do qual foi possível extrair uma energia de ativação (ϵ_a) de aproximadamente 9,5 meV na faixa de temperatura entre 150 – 300 K.

Na Figura 14(c), são apresentadas as amplitudes normalizadas da fotocondutividade em função da temperatura para a amostra de PbTe:CaF₂ (610 °). O aumento da fotoresposta em baixas temperaturas também é evidente para essa amostra. No entanto, esse aumento na amplitude da fotocondutividade ocorre de forma mais abrupta, conforme indicado pela seta vermelha na posição vertical. Entretanto, entre 75 K a 1,9 K, observa-se um declínio acentuado na amplitude da fotocondutividade, sugerindo que os defeitos introduzidos pelo CaF₂ desempenham um papel crucial nas taxas de geração e recombinação dos portadores de carga no PbTe. Resultados com amplitudes menores da fotoresposta foram observados em poços quânticos de PbTe/PbEuTe do tipo n quando excitados por luz infravermelha [90].

No *inset* da Figura 14(c), é apresentado um gráfico do logaritmo natural da concentração de portadores em função de $1/k_B T$, a partir do qual foi possível extrair uma energia de ativação

(ϵ_a) de aproximadamente 9,5 meV para a amostra de PbTe:CaF₂ (610 °C), na faixa de temperatura de 150 – 300 K. Esse valor está próximo aos valores reportados para o PbSnTe [91].

Para a amostra de PbTe:CaF₂ (700 °C), as medições de fotocondutividade normalizada em função do tempo são apresentadas nas Figuras 15(a) e 15(b), correspondente as faixas de temperatura entre 300 a 150 K e entre 125 a 1,9 K, respectivamente. Entre 300 – 150 K, observa-se que a amostra responde à estímulos de luz, conforme a seta “On”. Quando a exposição à luz é interrompida, denotado pela seta “Off”, o efeito de fotocondutividade persistente é evidente. No entanto, nessa faixa de temperatura, os resultados obtidos para esta amostra são mais ruidosos quando comparados às curvas de condutividade normalizada das demais amostras. Em temperaturas entre 125 e 1,9 K, o efeito de fotocondutividade persistente desaparece. Adicionalmente, observa-se um aumento significativo na amplitude da resposta fotocondutiva a 100 K, seguido por uma diminuição progressiva até 1,9 K. Esse comportamento, caracterizado por um aumento abrupto seguido de uma queda na fotocondutividade é destacado na Figura 15(c), que mostra as amplitudes normalizadas da fotocondutividade em função da temperatura.

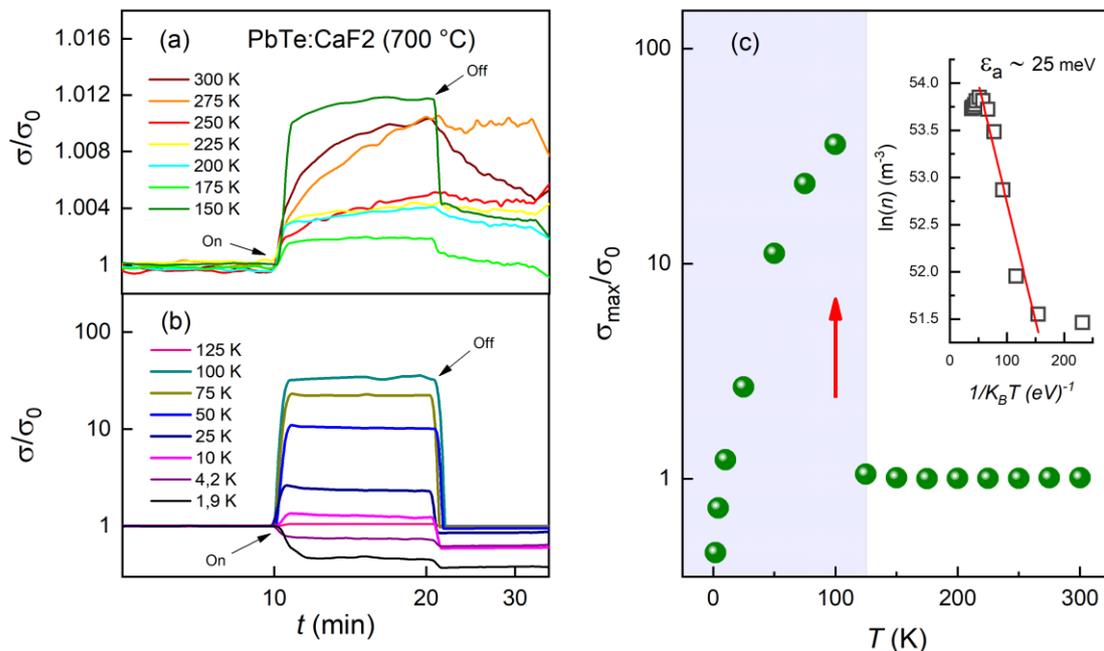


Figura 15: Condutividade normalizada (σ/σ_0) da amostra de PbTe:CaF₂ (700 °C) em função do tempo entre 300 a 150 K (a) e entre 125 a 1,9 K (b). Amplitudes normalizadas de fotocondutividade (σ_{\max}/σ_0) para a amostra de PbTe:CaF₂ (700 °C) (c). O inset da Figura (c) apresenta o logaritmo natural da concentração de portadores em função de $1/k_B T$. Do ajuste linear, foi possível extrair uma energia de ativação (ϵ_a) de aproximadamente 25 meV.

A amostra de PbTe:CaF₂ (700 °C) apresenta resultados semelhantes aos obtidos para a amostra de PbTe:CaF₂ (610 °C), especialmente no que diz respeito à faixa de temperatura em que o efeito de persistência da fotocondutividade é suprimido e ao expressivo aumento na amplitude da fotocondutividade. Um aspecto interessante observado na amostra de PbTe:CaF₂ (700 °C), que não foi identificado nas demais amostras, foi a presença do efeito de fotocondutividade negativa em temperaturas muito baixas, especificamente entre 1,9 – 4,2 K.

No *inset* da Figura 15(c) é apresentado uma energia de ativação de aproximadamente 25 meV, na faixa de temperatura entre 75 – 200 K, extraída do *log-plot* da concentração de portadores em função de $1/k_B T$ para a amostra de PbTe:CaF₂ (700 °C).

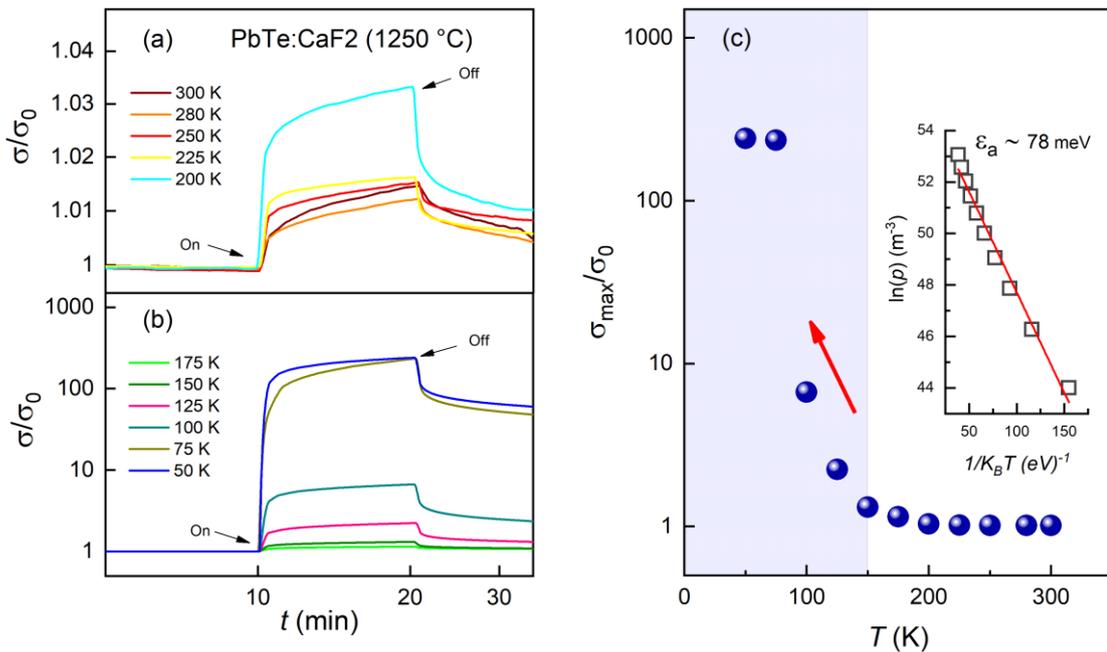


Figura 16: Condutividade normalizada (σ/σ_0) da amostra de PbTe:CaF₂ (1250 °C) em função do tempo entre 300 a 200 K (a) e entre 175 a 50 K (b). Amplitudes normalizadas de fotocondutividade ($\sigma_{m\acute{a}x}/\sigma_0$) para a amostra de PbTe:CaF₂ (1250 °C) (c). O inset da Figura (c) apresenta o logaritmo natural da concentração de portadores em função de $1/k_B T$. Do ajuste linear, foi extraída uma energia de ativação (ϵ_a) de aproximadamente 78 meV.

Nas Figuras 16(a) e 16(b), são apresentados os resultados das medições de condutividade normalizada para a amostra com a maior concentração de fluoreto de cálcio, PbTe:CaF₂ (1250 °C). A condutividade normalizada é representada em função do tempo, assim como nas amostras anteriores. O efeito de fotocondutividade persistente é visível em toda a faixa de temperatura analisada, tanto em altas temperaturas, 300 K – 200 K, Figura 16(a), quanto em baixas temperaturas, 175 K – 50 K, Figura 16(b), conforme indicado pelas setas “Off”. A Figura 16(c) mostra as amplitudes da fotocondutividade normalizada em função da

temperatura, onde também foi verificado um aumento expressivo em temperaturas abaixo de 100 K. No *inset* apresentamos uma energia de ativação de aproximadamente 78 meV, na região de temperatura entre 75 a 300 K, extraída do ajuste linear do logaritmo natural da concentração de portadores em função de $1/k_B T$.

Comparando os resultados das medições de condutividade normalizada das amostras, podemos concluir que todas elas se mostram fotossensíveis em temperatura ambiente, além de exibirem o efeito de fotocondutividade persistente, conforme ilustrado na Figura 17(a). Em temperaturas mais baixas, conforme Figura 17(b), todas as amostras responderam à incidência de luz, apresentando amplitudes expressivas em suas curvas de fotocondutividade. No entanto, apenas as amostras de PbTe não dopado e PbTe:CaF₂ (1250 °C) exibem o efeito de fotocondutividade persistente. Por outro lado, nos filmes de PbTe:CaF₂ (610 °C) e PbTe:CaF₂ (700 °C), esse efeito é suprimido. Além disso, essas duas amostras apresentaram energias de ativação menores, 9,5 meV e 25 meV, respectivamente, como mostrado na Figura 17(c), que apresenta um diagrama dos níveis de energia entre as bandas de valência e condução, indicando regiões acessíveis aos portadores de carga.

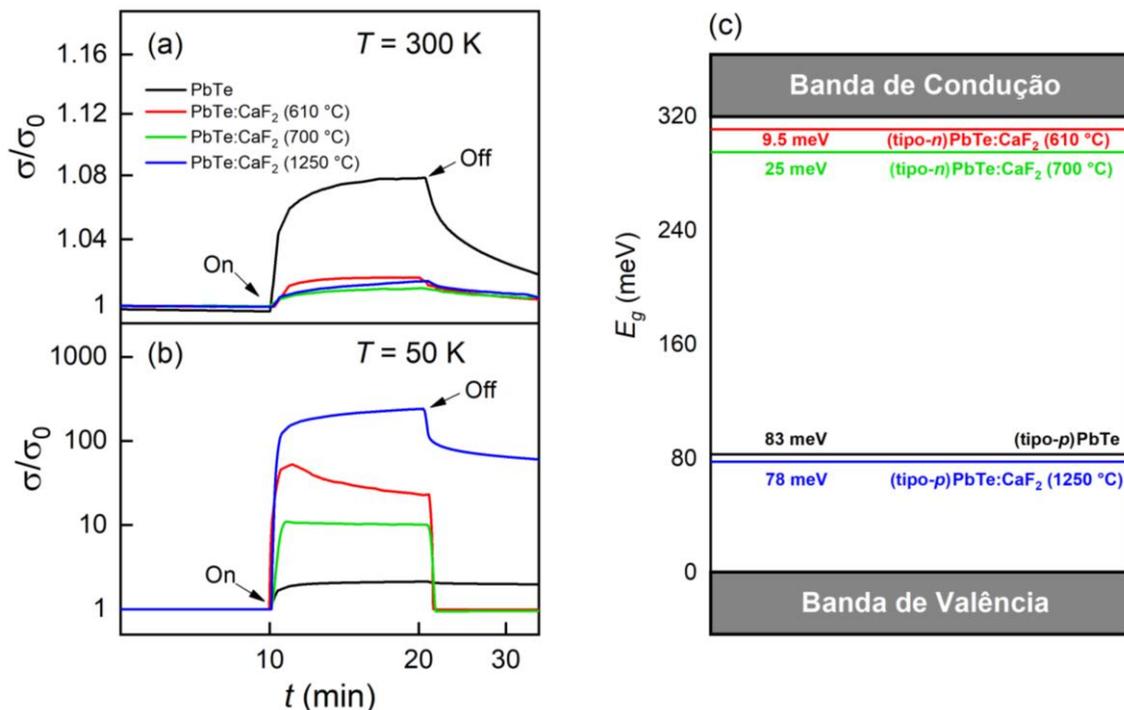


Figura 17: Comparativo das curvas de condutividade normalizada em função do tempo entre as amostras analisadas em 300 K (a), assim como em 50 K (b). (c) Diagrama dos níveis de energia entre o *bandgap*, ilustrando regiões acessíveis aos portadores de carga.

4.3 Energias de ionização / Barreiras de energia

Para compreender o efeito da fotocondutividade persistente nas amostras, é essencial investigar as barreiras de energia que os portadores de carga fotogerados precisam superar antes do processo de recombinação. Conforme visto no Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica, essas barreiras estão associadas a níveis de energia dentro da estrutura de bandas do semicondutor causados pela presença de defeitos, funcionando como armadilhas que capturam e aprisionam os portadores de carga, dificultando sua recombinação.

Conforme observado nas curvas de fotocondutividade, mais especificamente logo após a remoção da luz, é evidente um decaimento exponencial na maioria delas, que comumente é descrito pela seguinte equação: $\sigma(t) = \sigma_0 e^{-(t/\tau)}$. Para as amostras de PbTe não dopado e PbTe:CaF₂ analisadas neste trabalho, os melhores ajustes foram obtidos com uma combinação linear de duas funções exponenciais, conforme Equação (25), indicando a presença de dois níveis de defeitos [89],

$$\sigma(t) = \sigma_1 e^{-(t/\tau_1)} + \sigma_2 e^{-(t/\tau_2)}. \quad (25)$$

Os *insets* nas Figuras 18(a) – 18(d) mostram os ajustes usando essa combinação (linha sólida vermelha) a 300 K para as amostras de PbTe não dopado e PbTe dopado com CaF₂, variando a temperatura da fonte de dopagem entre 610 °C a 1250 °C. A partir destes ajustes, podemos obter dois tempos de recombinação, τ_1 e τ_2 : um curto e um mais longo. Os tempos de recombinação mais longos são atribuídos a estados armadilhados mais profundos, os quais são determinados pela seguinte equação:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right). \quad (26)$$

A partir da equação (26) é possível extrair as energias de ionização ($\Delta\varepsilon$) dos níveis de defeitos. Em outras palavras, podemos determinar a altura da barreira de energia que os portadores de carga precisam superar para se recombinarem. Ou seja, ao tomar o logaritmo natural de ambos os lados da equação (26) e expressar o resultado em função de $1/k_B T$ (gráfico de Arrhenius) podemos obter uma reta cuja inclinação é numericamente igual a $\Delta\varepsilon$.

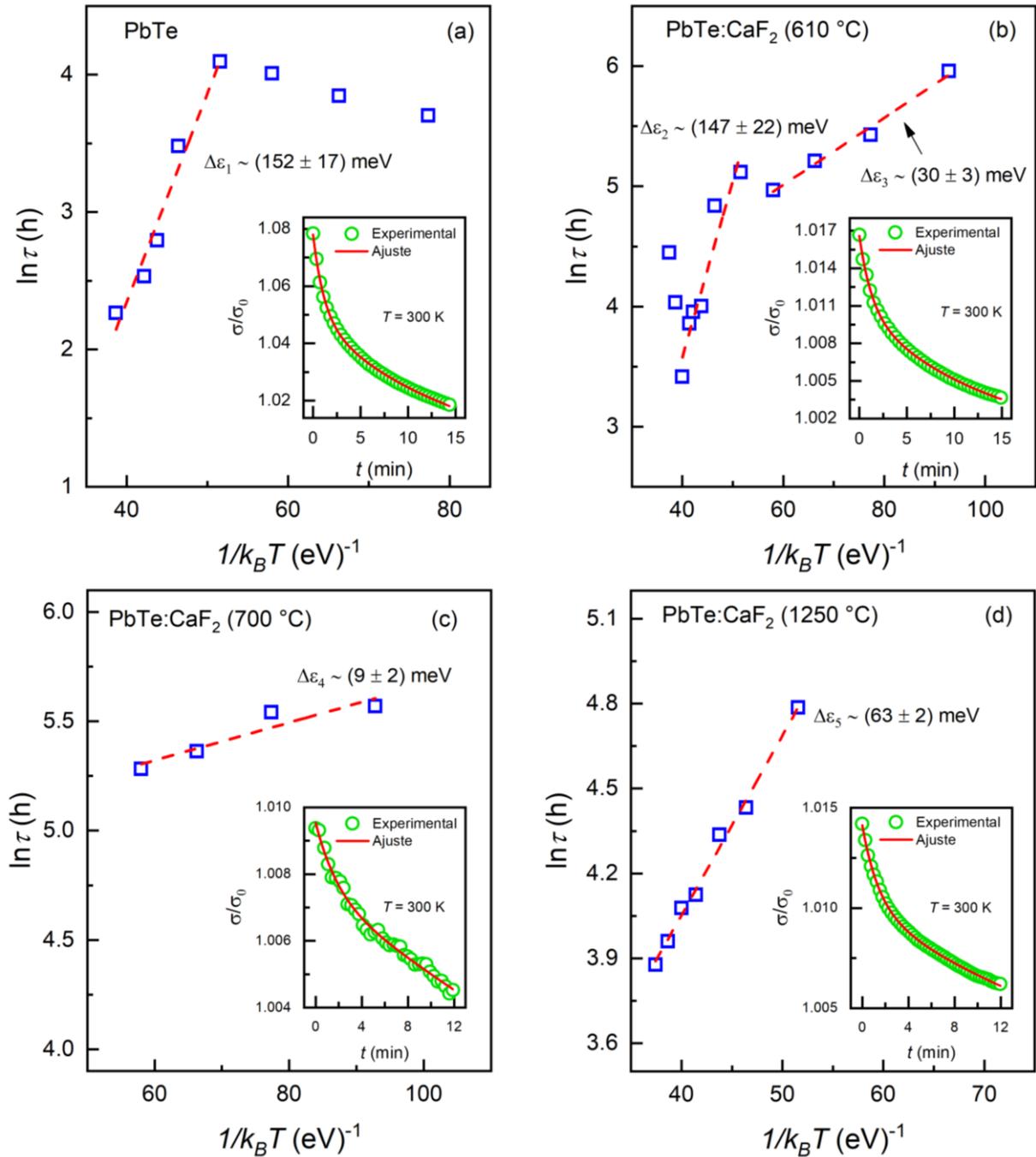


Figura 18: Gráfico de Arrhenius para as amostras de PbTe não dopado em (a), PbTe:CaF₂ (610 °C) em (b), PbTe:CaF₂ (700 °C) em (c) e PbTe:CaF₂ (1250 °C) em (d). As linhas tracejadas em vermelho representam os ajustes lineares usando a equação $\tau = \tau_0 e^{\Delta\epsilon/k_B T}$ para obter as energias de ativação. Os *insets* mostram o decaimento das curvas de fotocondutividade em 300 K logo após o LED ser desligado, o qual foi ajustada com a combinação de duas funções exponenciais obtendo-se os tempos de recombinação τ .

A Figura 18(a), mostra o logaritmo natural do tempo de recombinação (τ) em função de $1/k_B T$, onde foi identificada uma energia de ativação na faixa de temperatura entre 300 K a 225 K, com um valor de $\Delta\epsilon_1 \sim (152 \pm 17) \text{ meV}$, referente a amostra de PbTe não dopado, indicando uma barreira de energia profunda. Para a amostra de PbTe:CaF₂ (610 °C), Figura

18(b), observamos dois valores distintos de energia de ativação: $\Delta\varepsilon_2 \sim (147 \pm 22) \text{ meV}$, encontrada na região de altas temperaturas (300 K a 225 K), também associada a uma barreira de energia profunda, e $\Delta\varepsilon_3 \sim (30 \pm 3) \text{ meV}$, identificada em uma faixa de temperatura mais inferior (200 K a 125 K), correspondendo a uma barreira de energia menos profunda. Já na Figura 18(c), para a amostra PbTe:CaF₂ (700 °C), foi encontrada uma pequena energia de ativação de $\Delta\varepsilon_4 \sim (9 \pm 2) \text{ meV}$, entre 200 K a 125 K, sugerindo uma barreira de energia muito rasa. Por fim, para a amostra com os maiores níveis de dopagem, PbTe:CaF₂ (1250 °C), obteve-se uma energia de ativação de $\Delta\varepsilon_5 \sim (63 \pm 2) \text{ meV}$ na faixa de temperatura de 300 K a 225 K, indicando uma barreira de energia intermediária em comparação as demais barreiras de energia obtidas das outras amostras.

Os altos valores das energias de ativação resultam em elevados efeitos de persistência observados nas amostras à temperatura ambiente, conforme Figura 17(a). A energia de ativação adicional de aproximadamente 30 meV, obtida para a amostra PbTe:CaF₂ (610 °C) pode estar relacionada à supressão do efeito de fotocondutividade persistência em baixas temperaturas, como ilustrado na Figura 17(b). No entanto, para a amostra PbTe:CaF₂ (700 °C), tal correlação não pode ser estabelecida, uma vez que apenas uma energia de ativação muito baixa foi identificada.

Para fins de comparação, a Tabela 3 apresenta os valores das energias de ativação de amostras de PbTe não dopado e com diferentes tipos de dopagens. Podemos notar que as amostras dopadas com Sn, Eu e BaF₂ exibem baixas energias de ativação, variando entre 17 meV a 100 meV, indicando a presença de barreiras de energia rasas e intermediárias. Por outro lado, amostras de PbTe sem dopagem, do tipo-*p* ou do tipo-*n*, apresentam valores maiores, na faixa de 126 meV a 181 meV, sugerindo a presença de barreiras de energia mais profundas, que exigem maior energia térmica para a ativação dos estados condutores. Entretanto, nas amostras analisadas neste trabalho, especificamente PbTe:CaF₂ (610 °C a 1250 °C), observa-se que o aumento da temperatura do dopante facilita o transporte elétrico (ou influencia o processo e recombinação) até que sua temperatura seja de 700 °C, evidenciado pela redução progressiva das barreiras de energia, valores de 30 meV e 9 meV. Ressaltando que, para a amostra de PbTe:CaF₂ (610 °C), foram identificadas duas energias de ativação distintas, 147 meV e 30 meV, possivelmente associadas a diferenças estruturais ou de concentração de dopantes. Contudo, quando a temperatura do CaF₂ é de 1250 °C no processo de dopagem, a barreira de energia aumenta novamente para um valor intermediário, aproximadamente 63 meV, sugerindo modificações nos mecanismos de transporte eletrônico induzidos pela dopagem. Portanto,

através dos valores apresentados na tabela, podemos notar que a dopagem de amostras de PbTe desempenha um papel significativo em relação à energia de ativação e no transporte eletrônico nos semicondutores, permitindo assim a modulação controlada de suas propriedades elétricas para aplicações específicas.

Tabela 3: Energias de ativação encontradas na literatura especializada para PbTe não dopado e PbTe com diferentes dopagens.

Amostras	$\sim\Delta\varepsilon$ (meV)	Referência
Pb _{0,56} Sn _{0,44} Te	17	[64]
Pb _{0,94} Eu _{0,06} Te	19	[86]
PbTe/Pb _{0,88} Eu _{0,12} Te	54	[90]
Pb _{0,7} Eu _{0,3} Te	55	[87]
PbTe:BaF ₂	62	[71]
Pb _{0,89} Sn _{0,11} Te/PbTe/BaF ₂	70 – 100	[92]
<i>p</i> -PbTe	126	[93]
<i>n</i> -PbTe	139	[93]
PbTe	181	[94]
<i>p</i> -PbTe	152	Neste trabalho
<i>n</i> -PbTe:CaF ₂ (610 °C)	147	Neste trabalho
<i>n</i> -PbTe:CaF ₂ (610 °C)	30	Neste trabalho
<i>n</i> -PbTe:CaF ₂ (700 °C)	9	Neste trabalho
<i>p</i> -PbTe:CaF ₂ (1250 °C)	63	Neste trabalho

4.4 Concentração e mobilidade dos portadores de carga

Neste estudo, também foram realizadas medições de transporte elétrico por meio do efeito Hall, com o objetivo de extrair as propriedades de transporte elétrico das amostras sob as condições de iluminação e ausência de luz, visando identificar a origem do comportamento fotocondutivo. A fotocondutividade pode ser descrita pela seguinte equação:

$$\Delta\sigma = q\mu_0\Delta p + (p_0 + \Delta p)q\Delta\mu, \quad (27)$$

onde $\Delta\sigma = \sigma_{light} - \sigma_0$, q é a carga do elétron, p_0 e μ_0 representam, respectivamente, a concentração e a mobilidade de portadores de carga no escuro. Δp é a variação na concentração de portadores de carga com e sem luz incidente sobre as amostras, dada por $\Delta p = p_{light} - p_0$, e de forma similar, $\Delta\mu$ é a variação na mobilidade de portadores de carga, dada por $\Delta\mu = \mu_{light} - \mu_0$. Deste modo, de acordo com a Equação (27), a amplitude da fotocondutividade depende simultaneamente da variação da concentração e mobilidade dos portadores de carga.

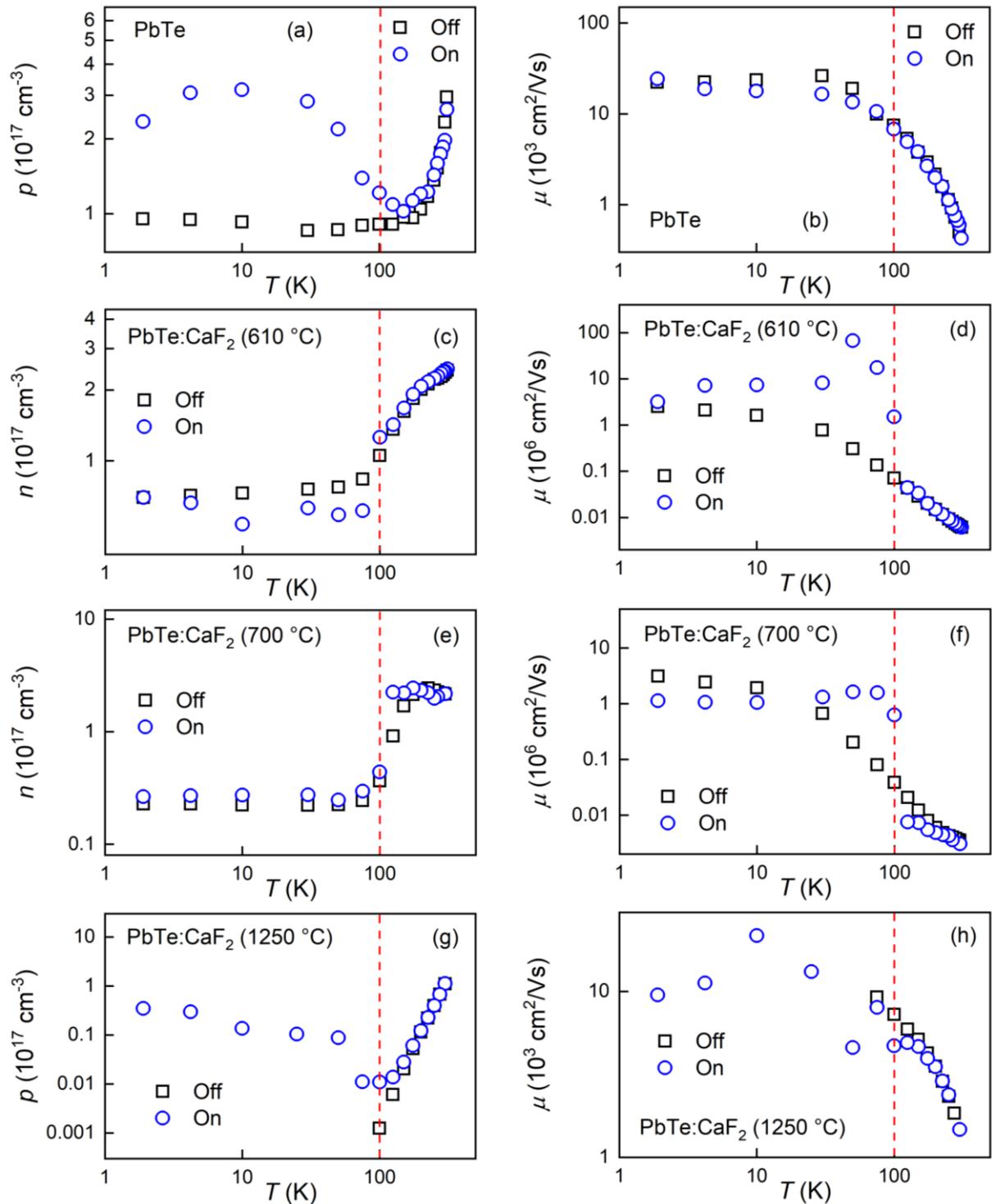


Figura 19: Concentração de portadores para a amostra de PbTe não dopado em (a) e para as amostras de PbTe:CaF₂ variando a temperatura da fonte do dopante em 610 °C (c), 700 °C (e) e 1250 °C (g). Mobilidade dos portadores para a amostra de PbTe não dopado em (b) e para as amostras de PbTe:CaF₂ variando a temperatura da fonte do dopante em 610 °C (d), 700 °C (f) e 1250 °C (h).

Na Figura 19(a), observa-se a concentração de portadores em função da temperatura quando a amostra de PbTe não dopado é exposta à luz, representada por círculos abertos azuis,

e quando não há incidência de luz sobre a amostra, indicada por quadrados abertos pretos. Nota-se que, para temperaturas entre 300 K e 100 K, a concentração de portadores diminui com a queda da temperatura em ambas as condições, com e sem iluminação, apresentando valores aproximadamente iguais. No entanto, para temperaturas abaixo de 100 K, a concentração de portadores aumenta quando a amostra é exposta à luz, enquanto sua mobilidade permanece praticamente constante em ambas as condições, conforme mostrado na Figura 19(b). Isso indica que o aumento na amplitude da fotocondutividade para temperaturas abaixo de 100 K, observado na amostra de PbTe não dopado, conforme apresentado na Figura 13(c) e Equação (27), deve-se principalmente ao aumento na concentração de portadores de carga.

Por outro lado, para a amostra de PbTe:CaF₂ (610 °C), a concentração de portadores apresenta valores praticamente idênticos e comportamento semelhante sob as condições de incidência de luz e na ausência de iluminação, exibindo uma queda até atingir a temperatura de 100 K e mantendo valores praticamente estáveis abaixo dessa temperatura, conforme mostrado na Figura 19(c). No entanto, sua mobilidade exibe um aumento abrupto em temperaturas abaixo de 100 K, como ilustrado na Figura 19(d). Dessa forma, diferentemente da amostra de PbTe não dopado, o rápido aumento da fotocondutividade observado na amostra de PbTe:CaF₂ (610 °C), mostrado na Figura 14(c), é atribuído ao aumento da mobilidade dos portadores de carga.

A amostra de PbTe:CaF₂ (700 °C) apresentou comportamento semelhante ao observado nas medições de efeito Hall para a amostra de PbTe:CaF₂ (610 °C), com uma queda na concentração de portadores até a temperatura de 100 K e mantendo-se constante em temperaturas inferiores a 100 K, tanto com e quanto sem iluminação, conforme mostrado na Figura 19(e). No entanto, o aumento observado na mobilidade dos portadores é menos acentuado, conforme ilustrado na Figura 19(f). Ainda assim, o aumento na amplitude da fotocondutividade em baixas temperaturas, de acordo com a Figura 15(c), pode ser atribuído ao aumento da mobilidade dos portadores de carga, de maneira análoga ao observado na amostra de PbTe:CaF₂ (610 °C).

Por fim, os dados obtidos nas medições de efeito Hall para a amostra de PbTe:CaF₂ (1250 °C) são apresentados nas Figuras 19(g) e 19(h), mostrando, respectivamente, a concentração e a mobilidade dos portadores de carga em função da temperatura. Observa-se que os resultados são semelhantes aos obtidos para a amostra de PbTe não dopado. Para temperaturas abaixo de 100 K, quando não há exposição à luz, os dados não foram registrados devido à alta resistência apresentada pelo material, conforme já mencionado anteriormente. No entanto, sob incidência de luz sobre a amostra, observa-se um aumento na concentração de

portadores de carga em temperaturas inferiores a 100 K, o que pode estar relacionado ao aumento da amplitude da fotocondutividade, conforme observado na Figura 16(d), indicando um comportamento similar ao observado pela amostra de PbTe não dopado.

Portanto, podemos atribuir o aumento da condutividade nas amostras analisadas neste trabalho, quando submetidas à luz e a temperaturas abaixo de 100 K, ao aumento da concentração de portadores, no caso das amostras de PbTe não dopado e PbTe:CaF₂ (1250 °C), e ao aumento da mobilidade de portadores, no caso das amostras de PbTe:CaF₂ (610 °C) e PbTe:CaF₂ (700 °C).

Em relação ao efeito de fotocondutividade negativa, observado na amostra de PbTe:CaF₂ (700 °C) entre as temperaturas de 1,9 K a 4,2 K, acredita-se que esse comportamento esteja relacionado à captura de portadores foto-gerados por armadilhas associadas a defeitos estruturais. Como consequência, esses portadores deixam de contribuir para o transporte elétrico, resultando em uma redução da condutividade elétrica. Além disso, a interação com a luz pode influenciar a mobilidade dos portadores de carga, possivelmente devido a efeitos relacionados à interação com fônons ópticos. Analisando a Figura 19(f), podemos observar que, entre 1,9 K a 10 K, a mobilidade dos portadores de carga é prejudicada quando a amostra é exposta a luz. Por outro lado, nessa mesma faixa de temperatura, a densidade de portadores é ligeiramente maior na presença de luz, conforme indicado na Figura 19(e).

Para os valores p_0 , p_{light} , μ_0 e μ_{light} obtidos nas medições de efeito Hall, apresentadas na Figura 19, calculamos $\Delta\sigma$ usando a Equação (27) e comparamos com os valores experimentais de $\Delta\sigma$ obtidos da variação da condutividade das amostras quando expostas a luz por cinco minutos e sem exposição a luz pelo mesmo tempo. A Figura 20(a) apresenta $\Delta\sigma$ para a amostra de PbTe não dopado, obtida através das medições de fotocondutividade entre 1,9 K e 310 K, indicado pelos círculos abertos azuis. A linha sólida em vermelho, representa os valores calculados de $\Delta\sigma$ com base no modelo teórico, dado pela Equação (27), na mesma faixa de temperatura e usando os dados obtidos com as medições Hall apresentados na Figura 19. Pode-se observar que a maioria dos valores experimentais se alinha com os valores previstos pelo modelo teórico, com discrepâncias ocorrendo somente na faixa de temperatura entre 4,2 K e 10 K. No entanto, o modelo pode antecipar um aumento na amplitude da fotocondutividade para temperaturas abaixo de 100 K, considerando a concentração e mobilidade dos portadores de carga da amostra sobre excitação da luz.

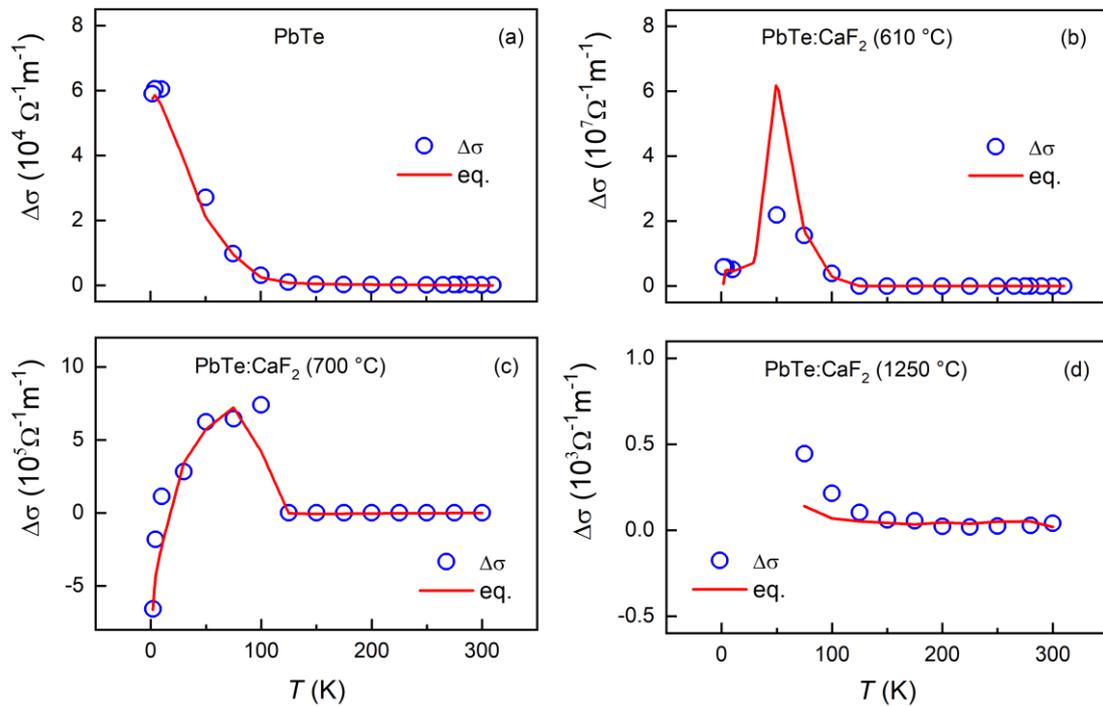


Figura 200: Comparação entre os valores experimentais e teóricos na amplitude da fotocondutividade em função da temperatura para as amostras de PbTe não dopado (a), PbTe:CaF₂ (610 °C) (b), PbTe:CaF₂ (700 °C) (c) e PbTe:CaF₂ (1250 °C) (d). Os dados experimentais são indicados pelos círculos abertos em azul e os valores obtidos através do modelo teórico, com base na Equação (27), são representados pelas linhas sólidas em vermelho.

De acordo com a Figura 20(b), a amostra de PbTe:CaF₂ (610 °C) exibiu um alinhamento semelhante ao demonstrado pela amostra de PbTe não dopado, apresentando uma discrepância somente na temperatura de 50 K, quando comparado os valores experimentais de $\Delta\sigma$ com os valores das medições Hall, seguindo o modelo conforme a Equação (27). O modelo prevê ainda que, para esta temperatura, a amplitude da fotocondutividade deveria ser maior que os valores obtidos nas medições de $\Delta\sigma$.

De forma similar, a amostra de PbTe:CaF₂ (700 °C) também apresentou boa concordância entre os valores experimentais e teóricos para a amplitude da fotocondutividade, conforme apresentado pela Figura 20(c). Analogamente, o modelo pode prever o aumento da fotocondutividade em temperaturas abaixo de 100 K, apresentando uma divergência mais significativa neste ponto, em relação aos demais pontos analisados, além do mais, o modelo também pode prever o efeito de fotocondutividade negativa observado nessa amostra para temperaturas entre 1,9 K a 4,2 K.

Finalmente, para a amostra de PbTe:CaF₂ (1250 °C), ao comparar os dados da amplitude da fotocondutividade com os obtidos por medições Hall, utilizando o modelo teórico descrito

pela Equação (27), na faixa de temperatura entre 75 K e 300 K, observa-se que os valores de $\Delta\sigma$ se aproximam das previsões do modelo para temperaturas acima de 100 K, conforme ilustrado na Figura 20(d). No entanto, abaixo de 100 K, o modelo apresenta divergências dos valores experimentais, além de prever um crescimento menos acentuado da amplitude da fotocondutividade. É importante salientar que o modelo é aplicado para materiais com comportamento metálico. Entretanto, conforme apresentado na Figura 11(d), a amostra de PbTe:CaF₂ (1250 °C) apresentou comportamento isolante. Dessa forma, a discordância entre os valores de $\Delta\sigma$ e os dados das medições Hall ao se aplicar o modelo era esperada, uma vez que, com a diminuição da temperatura, há uma redução significativa na quantidade de elétrons livres disponíveis para condução.

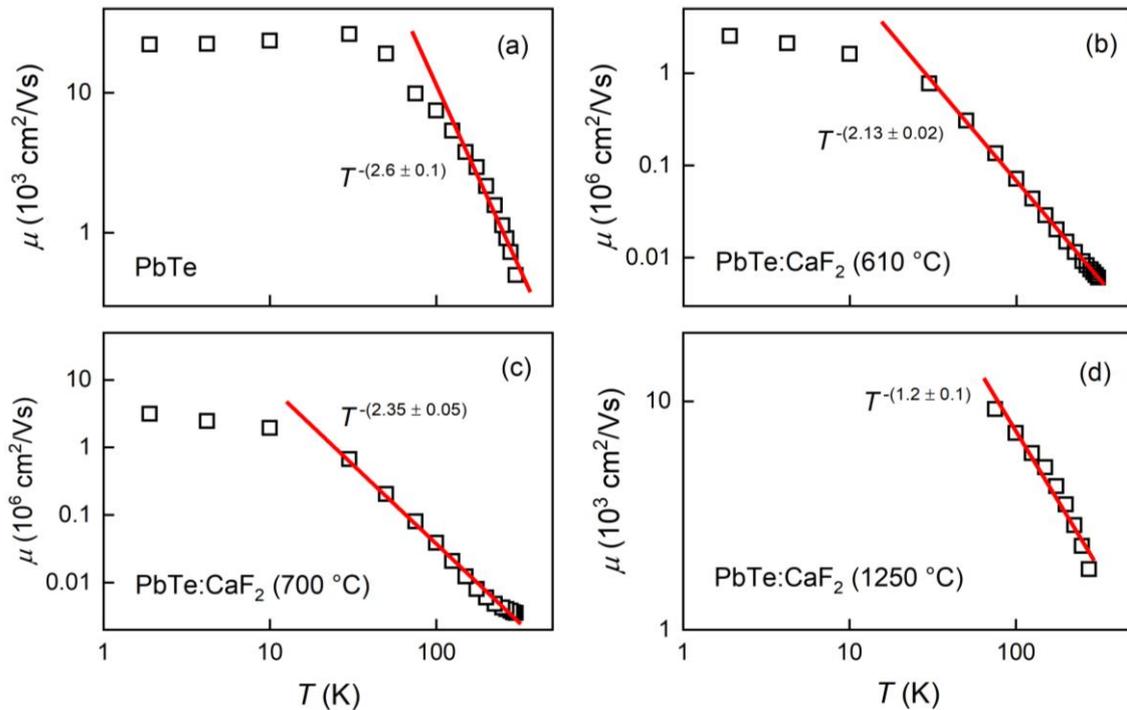


Figura 211: Dependência da mobilidade dos portadores de carga em relação a temperatura para a amostra de PbTe não dopado (a) e PbTe:CaF₂ variando a temperatura da fonte dopante em 610 °C (b), 700 °C (c) e 1250 °C (d). As linhas sólidas em vermelho mostram que as mobilidades se comportam como uma lei de potência $\mu \propto T^{-\alpha}$.

Além de comparar os resultados das medições de transporte elétrico por meio do efeito Hall, com e sem incidência de luz sobre as amostras, também foi realizada uma análise sobre os mecanismos dominantes de espalhamento. Nas Figuras 21(a) – 21(d) são apresentados os gráficos do logaritmo da mobilidade dos portadores de carga em função do logaritmo da temperatura. As linhas solidas em vermelho indicam que a mobilidade segue uma lei de potências dada por $\mu \propto T^{-\alpha}$, onde os valores de α , extraídos através dos ajustes lineares, são

apresentados na Tabela 4 para as amostras de PbTe e PbTe:CaF₂. A mobilidade dos portadores de cargas satura em baixas temperaturas devido a defeitos presentes nos filmes, exceto para a amostra de PbTe:CaF₂ (1250 °C), cujos valores em baixas temperaturas não puderam ser registrados na ausência de luz, como já mencionados antes. Para o espalhamento por fônons ópticos, é esperado valores de $\alpha \approx 2,5$, o que está em concordância com os valores encontrados para a maioria das amostras. No entanto, o valor de α obtido para a amostra de PbTe:CaF₂ (1250 °C) indica que o mecanismo de espalhamento dominante nessa amostra passa a ser por fônons acústicos, para os quais esperam-se valores de $\alpha \approx 1,5$ [95, 96].

Tabela 4: Valores de α extraídos do ajuste linear do logaritmo natural da mobilidade dos portadores de carga em função do logaritmo natural da temperatura para as amostras de PbTe e PbTe:CaF₂ de acordo com a lei de potências dada por $\mu \propto T^{-\alpha}$.

Amostras	Temperatura de dopagem (°C)	α	Espalhamento por Fônons
PbTe	Não dopado	$2,6 \pm 0,1$	Ópticos
PbTe:CaF ₂	610	$2,13 \pm 0,02$	Ópticos
PbTe:CaF ₂	700	$2,35 \pm 0,05$	Ópticos
PbTe:CaF ₂	1250	$1,2 \pm 0,1$	Acústicos

O aumento da dopagem em semicondutores pode induzir uma transição no mecanismo dominante de espalhamento de portadores de carga, passando de fônons ópticos para fônons acústicos. Esse fenômeno está relacionado a alterações na densidade de portadores de carga, no acoplamento elétron-fônon e nas propriedades estruturais do material. A desordem introduzida por impurezas também contribui para o aumento do espalhamento por fônons acústicos, reforçando esse mecanismo em semicondutores altamente dopados [97].

5 Conclusões

Nesse trabalho, investigamos o efeito da fotocondutividade em filmes epitaxiais de PbTe puro e PbTe dopado com CaF₂, variando a temperatura da fonte dopante de 610 °C a 1250 °C. Verificamos que a presença de CaF₂ altera significativamente o comportamento da fotocondutividade, conforme a temperatura varia no intervalo de 300 K a 1,9 K. O efeito de fotocondutividade persistente, observado à temperatura ambiente em diversas amostras, esteve ausente nas amostras PbTe:CaF₂ (610 °C) e PbTe:CaF₂ (700 °C) quando submetidas a baixas temperaturas — um fenômeno inédito na literatura científica até o momento. Além disso, foi observado um aumento significativo na amplitude da fotocondutividade em todas as amostras em temperaturas inferiores a 100 K. Dentre elas, a amostra PbTe:CaF₂ (1250 °C), com a maior concentração de fluoreto de cálcio, apresentou o maior valor de condutividade, sendo aproximadamente cem vezes superior aos valores obtidos à temperatura ambiente.

De maneira inesperada, o aumento da fotocondutividade nas amostras de PbTe puro e PbTe:CaF₂ (1250 °C) foi atribuído ao acréscimo na concentração de portadores de carga. Por outro lado, nas amostras PbTe:CaF₂ (610 °C) e PbTe:CaF₂ (700 °C), esse aumento foi resultado de um incremento rápido na mobilidade dos portadores. A partir de medições de efeito Hall, determinamos os mecanismos de espalhamento predominantes em cada amostra. Enquanto as amostras de PbTe puro, PbTe:CaF₂ (610 °C) e PbTe:CaF₂ (700 °C) exibiram comportamento associado ao espalhamento por fônons ópticos em altas temperaturas, a amostra PbTe:CaF₂ (1250 °C) apresentou resultados compatíveis com espalhamento por fônons acústicos.

Os valores de energia de ativação, associados a regiões acessíveis aos portadores de carga entre o *bandgap*, foram determinados como 83 meV, 9,5 meV, 25 meV e 78 meV para o PbTe puro, PbTe:CaF₂ (610 °C), PbTe:CaF₂ (700 °C) e PbTe:CaF₂ (1250 °C), respectivamente. Além disso, identificamos barreiras de energia relacionadas às armadilhas de portadores presentes na estrutura dos semicondutores. Para a amostra de PbTe puro, o valor de $\Delta\varepsilon_1 \sim (152 \pm 17)$ meV indicou uma barreira de energia profunda em comparação às demais amostras. Observamos duas barreiras de energia para a amostra PbTe:CaF₂ (610 °C): $\Delta\varepsilon_2 \sim (147 \pm 22)$ meV em altas temperaturas e $\Delta\varepsilon_3 \sim (30 \pm 3)$ meV em baixas temperaturas. Já para as amostras PbTe:CaF₂ (700 °C) e PbTe:CaF₂ (1250 °C), os valores encontrados foram $\Delta\varepsilon_4 \sim (9 \pm 2)$ meV e $\Delta\varepsilon_5 \sim (63 \pm 2)$ meV, respectivamente.

Os altos valores das barreiras de energia resultaram em um efeito de fotocondutividade persistente significativo nas amostras analisadas à temperatura ambiente. A energia de ativação

adicional de aproximadamente 30 meV pode estar relacionada à supressão do efeito de persistência na amostra PbTe:CaF₂ (610 °C) em torno de 50 K. Contudo, para a amostra PbTe:CaF₂ (700 °C), essa correlação não pôde ser estabelecida, uma vez que foi identificada apenas uma barreira de energia muito baixa.

Portanto, esperamos que essas descobertas possam contribuir para o entendimento dos mecanismos responsáveis pela fotocondutividade em semicondutores de PbTe:CaF₂ e possam auxiliar no desenvolvimento de sensores de luz que operem em uma ampla faixa de temperaturas.

Referências

- [1] Z. Dughaish, “Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation,” *Physica B: Condensed Matter*, v. 322, n. 1-2, pp. 205–223, 2002.
- [2] A. D. LaLonde, Y. Pei, H. Wang e G. J. Snyder, “Lead telluride alloy thermoelectrics,” *Materials today*, v. 14, n. 11, pp. 526–532, 2011.
- [3] J. Cao, J. D. Querales-Flores, S. Fahy e I. Savic, “Thermally induced band gap increase and high thermoelectric figure of merit of *n*-type PbTe,” *Materials Today Physics*, v. 12, p. 100 172, 2020.
- [4] A. Rogalski e R. Ciupa, “PbSnTe photodiodes: theoretical predictions and experimental data,” *Optoelectronics Review*, pp. 21–30, 1997.
- [5] A. Rogalski, “History of infrared detectors,” *Opto-electronics review*, v. 20, pp. 279–308, 2012.
- [6] L. Liu, J. Gou, H. Dou *et al.*, “Fast-Response, Broadband Si-Based Photothermoelectric Photodetector Based on RF-Sputtering PbTe Film,” *ACS Photonics*, v. 11, n. 11, pp. 4751–4760, 2024.
- [7] H. Zogg e M. Arnold, “Narrow spectral band monolithic lead-chalcogenide-on-Si mid-IR photodetectors,” *Opto-Electronics Review*, v. 14, n. 1, pp. 33–36, 2006.
- [8] J. Yu, L. Huang, D. Wang, D. Du e C. Zheng, “Tailoring of nonlinear optical and optical limiting performance through morphology: PbTe nanostructures in liquid and solid-state matrix,” *Materials Today Communications*, v. 38, p. 108 087, 2024.
- [9] S.-Y. Xu, C. Liu, N. Alidoust *et al.*, “Observation of a topological crystalline insulator phase and topological phase transition in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$,” *Nature communications*, v. 3, n. 1, p. 1192, 2012.
- [10] S. Safaei, P. Kacman e R. Buczko, “Topological crystalline insulator (Pb, Sn) Te: Surface states and their spin polarization,” *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics*, v. 88, n. 4, p. 045 305, 2013.
- [11] M. Peres, H. Monteiro, V. Chitta *et al.*, “Experimental investigation of spin-orbit coupling in *n*-type PbTe quantum wells,” *Journal of Applied Physics*, v. 115, n. 9, 2014.
- [12] H. Dow, M. Oh, B. Kim *et al.*, “Effect of Ag or Sb addition on the thermoelectric properties of PbTe,” *Journal of Applied Physics*, v. 108, n. 11, 2010.
- [13] Y. Takagiwa, Y. Pei, G. Pomrehn e G. Snyder, “Dopants effect on the band structure of PbTe thermoelectric material,” *Applied Physics Letters*, v. 101, n. 9, 2012.
- [14] J. Schneider, M. Peres, S. Wiedmann *et al.*, “Systematic study of doping dependence on linear magnetoresistance in *p*-PbTe,” *Applied Physics Letters*, v. 105, n. 16, 2014.

- [15] Y. Xiao e L.-D. Zhao, “Charge and phonon transport in PbTe-based thermoelectric materials,” *npj Quantum Materials*, v. 3, n. 1, p. 55, 2018.
- [16] T. Haciefendioglu e D. Asil, “PbTe Quantum Dots and Engineering of the Energy Band Alignment in Photovoltaic Applications,” *Suleyman Demirel University Faculty of Arts and Science Journal of Science*, v. 16, n. 2, pp. 434–443, 2021.
- [17] F. Pena, S. Wiedmann, E. Abramof *et al.*, “Quantum Hall effect and Shubnikov–de Haas oscillations in a high-mobility *p*-type PbTe quantum well,” *Physical Review B*, v. 103, n. 20, p. 205 305, 2021.
- [18] E. Morais, I. Costa, E. Abramof, D. Soares, P. Rappl e M. Peres, “Shubnikov-de Haas oscillations in *p*-type PbTe quantum well under dark and illuminated conditions,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 127, p. 114 575, 2021.
- [19] Z. Guo, Z. Zhang, R. Yan e S. Feng, “Electrochemical epitaxial PbTe nanowires photodetector for NIR response,” *Nanotechnology*, v. 33, n. 48, p. 485 202, 2022.
- [20] M. Dey, I. A. Asha, Z. T. Smita, M. Dey e N. K. Das, “Highly efficient ZnTe solar cell with PbTe BSF,” em *2019 5th International Conference on Advances in Electrical Engineering (ICAEE), IEEE*, 2019, pp. 613–616.
- [21] X. Zhao, Q. Yin, H. Huang *et al.*, “Van der Waals epitaxy of ultrathin crystalline PbTe nanosheets with high near-infrared photoelectric response,” *Nano Research*, v. 14, pp. 1955–1960, 2021.
- [22] H. Chen, Y. Chen, M. Lee e M. Feng, “Persistent photoconductivity in *n*-type GaN,” *Journal of applied physics*, v. 82, n. 2, pp. 899–901, 1997.
- [23] C. Johnson, J. Lin, H. Jiang, M. A. Khan e C. Sun, “Metastability and persistent photoconductivity in Mg-doped *p*-type GaN,” *Applied physics letters*, v. 68, n. 13, pp. 1808–1810, 1996.
- [24] L. Chu, Y. Chen, D. Chang e C. Chang, “The long-term relaxation and build-up transient of photoconductivity in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ quantum wells,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 7, n. 23, p. 4525, 1995.
- [25] F.-K. Bruder, R. Hagen, T. Rolle, M.-S. Weiser e T. Facke, “From the surface to volume: concepts for the next generation of optical-holographic data-storage materials,” *Angewandte Chemie International Edition*, v. 50, n. 20, pp. 4552–4573, 2011.
- [26] M. C. Tarun, F. A. Selim e M. D. McCluskey, “Persistent photoconductivity in strontium titanate,” *Physical Review Letters*, v. 111, n. 18, p. 187 403, 2013.
- [27] A. K. Okazaki, E. Abramof e P. H. d. O. Rappl, “Study of CaF_2 -Doped PbTe Thin Films Grown by Molecular Beam Epitaxy,” em *Materials Science Forum, Trans Tech Publ*, vol. 1012, 2020, pp. 136–140.
- [28] W. do Prado, A. Okazaki, L. Vargas *et al.*, “Suppression of persistent effect and enhancement of photoconductivity in $\text{PbTe}:\text{CaF}_2$ epitaxial films,” *Journal of Luminescence*, v. 269, p. 120 499, 2024.

- [29] H. Krenn, W. Herbst, H. Pascher, Y. Ueta, G. Springholz e G. Bauer, “Interband Faraday 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, 1999.
- [30] R. S. Allgaier e W. W. Scanlon, “Mobility of electrons and holes in PbS, PbSe, and PbTe between room temperature and 4.2 K,” *Physical Review*, v. 111, n. 4, p. 1029, 1958.
- [31] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer *et al.*, “Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states,” *Science*, v. 321, n. 5888, pp. 554–557, 2008.
- [32] Y. Shtern, A. Sherchenkov, M. Shtern, M. Rogachev e D. Pepelyaev, “Challenges and perspective recent trends of enhancing the efficiency of thermoelectric materials on the basis of PbTe,” *Materials Today Communications*, p. 107 083, 2023.
- [33] C.-H. Su, “Design, growth and characterization of PbTe-based thermoelectric materials,” *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, v. 65, n. 2, pp. 47–94, 2019.
- [34] S. Liu, J. Zhao e Z. Liu, “A transient heat flux sensor for PbTe thin films based on transverse Seebeck effect,” *Measurement Science and Technology*, v. 34, n. 12, p. 125 122, 2023.
- [35] X. X. Gong, G. T. Fei, W. B. Fu, B. N. Zhong, X. D. Gao e L. De Zhang, “Metalsemiconductor-metal infrared photodetector based on PbTe nanowires with fast response and recovery time,” *Applied Surface Science*, v. 404, pp. 7–11, 2017.
- [36] X. Li, W. Xu, Y. Wang *et al.*, “Optical-intensity modulators with PbTe thermoelectric nanopowders for ultrafast photonics,” *Applied Materials Today*, v. 28, p. 101 546, 2022.
- [37] Y. Tsang e M. L. Cohen, “Calculation of the temperature dependence of the energy gaps in PbTe and SnTe,” *Physical Review B*, v. 3, n. 4, p. 1254, 1971.
- [38] V. A. Chitta, W. Desrat, D. K. Maude *et al.*, “Multivalley transport and the integer quantum Hall effect in a PbTe quantum well,” *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics*, v. 72, n. 19, p. 195 326, 2005.
- [39] G. Martinez, M. Schluter e M. L. Cohen, “Electronic structure of PbSe and PbTe. I. Band structures, densities of states, and effective masses,” *Physical Review B*, v. 11, n. 2, p. 651, 1975.
- [40] D. Khokhlov, *Lead chalcogenides: physics and applications*. Routledge, 2021.
- [41] H. A. Lyden, “Temperature dependence of the effective masses in PbTe,” *Physical Review*, v. 135, n. 2A, A514, 1964.
- [42] B. Dzundza, L. Nykyruy, T. Parashchuk *et al.*, “Transport and thermoelectric performance of *n*-type PbTe films,” *Physica B: Condensed Matter*, v. 588, p. 412 178, 2020.

- [43] R. Dalven, "A review of the semiconductor properties of PbTe, PbSe, PbS and PbO," *Infrared physics*, v. 9, n. 4, pp. 141–184, 1969.
- [44] Ibrahim, Dorra, et al. "Comprehensive study of the low-temperature transport properties of polycrystalline Sn_{1+x}Te ($x = 0$ and 0.03)." *Physical Review Materials* 3.8 (2019): 085404.
- [45] A. K. Okazaki, et al. "Shubnikov–de Haas oscillations in topological crystalline insulator SnTe (111) epitaxial films." *Physical Review B* 98.19 (2018): 195136.
- [46] N. J. Parada, "Localized defects in PbTe," *Physical review B*, v. 3, n. 6, p. 2042, 1971.
- [47] S. T. Renosto, L. Ribeiro, S. Guimarães e J. Lima, "Camadas Epitaxiais De Compostos IV-VI Crescidas Pela Técnica HWBE," *XIII ENCITA Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA–Semana Nacional de Ciência e Tecnologia*, 2007.
- [48] A. Todosiuc, A. Nicorici, E. Condrea e J. Warchulska, "Electrical properties of lead telluride single crystals doped with Gd," em *CAS 2012 (International Semiconductor Conference)*, IEEE, vol. 2, 2012, pp. 269–272.
- [49] T. L. Petrenko, S. V. Plyatsko e F. F. Sizov, "Nature of group-III related deep centers in lead telluride based semiconductors: Ga doping from vapor phase," em *Optical Design and Engineering III, SPIE*, vol. 7100, 2008, pp. 844–853.
- [50] A. M. Samoylov, S. A. Buchnev, A. M. Khoviv, E. A. Dolgoplova e V. P. Zlomanov, "Comparative study of point defects induced in PbTe thin films doped with Ga by different techniques," *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 6, n. 5-6, pp. 481–485, 2003.
- [51] R. T. Bondokov, D. T. Dimitrov, V. A. Moshnikov, M. F. Panov e I. V. Saunin, "Photoelectric properties of polycrystalline layers based on halogen-doped PbTe," em *Fourth International Conference on Material Science and Material Properties for Infrared Optoelectronics, SPIE*, vol. 3890, 1999, pp. 241–247.
- [52] V. Kovalyuk, E. Sheveleva, M. Auslender, G. Goltsman, R. Shneck e Z. Dashevsky, "Polycrystalline PbTe: In films on amorphous substrate: Structure and physical properties," *Materials*, v. 15, n. 23, p. 8383, 2022.
- [53] U. Mengui, P. Rappl, B. D'iaz, H. Closs, A. Ueta e E. Abramof, "Study of PbTe *p*-Type Doping With BaF_2 ," em *AIP Conference Proceedings, American Institute of Physics*, vol. 1199, 2010, pp. 29–30.
- [54] A. K. Okazaki, "Estudo de filmes finos de PbTe: CaF_2 crescidos por epitaxia de feixe molecular," 2015.
- [55] S. O. Kasap, "Photoconductivity: Fundamental concepts," *Photoconductivity and Photoconductive Materials: Fundamentals, Techniques and Applications*, v. 1, pp. 1–88, 2022.
- [56] A. Sumanth, K. L. Ganapathi, M. R. Rao e T. Dixit, "A review on realizing the modern optoelectronic applications through persistent photoconductivity," *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 55, n. 39, p. 393 001, 2022.

- [57] M. Brinza, J. Willekens, M. L. Benkhedir, E. V. Emelianova e G. J. Adriaenssens, “Photoconductivity methods in materials research,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 16, pp. 703–713, 2005.
- [58] M. M. Furchi, D. K. Polyushkin, A. Pospischil e T. Mueller, “Mechanisms of photoconductivity in atomically thin MoS₂,” *Nano letters*, v. 14, n. 11, pp. 6165–6170, 2014.
- [59] S.-L. Gao, L.-P. Qiu, J. Zhang, W.-P. Han, S. Ramakrishna e Y.-Z. Long, “Persistent Photoconductivity of Metal Oxide Semiconductors,” *ACS Applied Electronic Materials*, v. 6, n. 3, pp. 1542–1561, 2024.
- [60] H. Kimura, T. Kurosu, Y. Akiba e M. Iida, “A model for the occurrence of transient negative photoconductivity in silicon doped with gold,” *Applied Physics A*, v. 53, pp. 194–197, 1991.
- [61] B. Jones e P. Beudet, “Negative photoconductivity and electrical instabilities in semiconductors,” *Canadian Journal of Physics*, v. 45, n. 12, pp. 4091–4101, 1967.
- [62] B. A. Akimov, V. A. Bogoyavlenskii, L. I. Ryabova e V. N. Vasil’kov, “Experimental study of negative photoconductivity in *n*-PbTe(Ga) epitaxial films,” *Physical Review B*, v. 61, n. 23, p. 16 045, 2000.
- [63] A. Pires, W. do Prado, B. Kawata *et al.*, “Negative and persistent photoconductivity in Bi-doped Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te epitaxial films,” *Optical Materials*, v. 157, p. 116 113, 2024.
- [64] M. Tavares, M. Da Silva, M. Peres *et al.*, “Investigation of negative photoconductivity in *p*-type Pb_{1-x}Sn_xTe film,” *Applied Physics Letters*, v. 110, n. 4, 2017.
- [65] A. Krier, *Mid-infrared semiconductor optoelectronics*. Springer, 2007, vol. 118.
- [66] S. J. Oh, N. E. Berry, J.-H. Choi *et al.*, “Stoichiometric control of lead chalcogenide nanocrystal solids to enhance their electronic and optoelectronic device performance,” *ACS nano*, v. 7, n. 3, pp. 2413–2421, 2013.
- [67] E. Guglielmi, P. Su, F. Zanetto *et al.*, “1/f noise characteristics of waveguide-integrated PbTe MIR detectors and impact on limit of detection,” *Journal of Lightwave Technology*, v. 39, n. 22, pp. 7326–7333, 2021.
- [68] H. Queisser e D. Theodorou, “Decay kinetics of persistent photoconductivity in semiconductors,” *Physical Review B*, v. 33, n. 6, p. 4027, 1986.
- [69] B. Zhang, C. Cai, S. Jin, Z. Ye, H. Wu e Z. Qi, “Resonant nature of intrinsic defect energy levels in PbTe revealed by infrared photoreflectance spectroscopy,” *Applied Physics Letters*, v. 105, n. 2, 2014.
- [70] B. Akimov, V. Bogoyavlenskii, L. Ryabova e V. Vasilkov, “Specific features of photoconductivity in thin *n*-PbTe:Ga epilayers,” *Semiconductors*, v. 35, pp. 502–505, 2001.

- [71] S. De Castro, D. Soares, M. Peres, P. Rappl e E. Abramof, “Room temperature persistent photoconductivity in p -PbTe and p -PbTe:BaF₂,” *Applied Physics Letters*, v. 105, n. 16, 2014.
- [72] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin e S. Rodriguez, “Solid state physics,” *American Journal of Physics*, v. 46, n. 1, pp. 116–117, 1978.
- [73] E. Ramsden, *Hall-effect sensors: theory and application*. Elsevier, 2011.
- [74] M. Ohring, *Materials science of thin films: depositon and structure*. Academic press, 2002.
- [75] G. Springholz, “Molecular beam epitaxy and in situ reflection high-energy electron diffraction of IV-VI semiconductor heterostructures,” 1993.
- [76] L. J. van der Pauw, “A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape,” *Philips technical review*, v. 20, pp. 220–224, 1958.
- [77] S. Lim, D. McKenzie e M. Bilek, “Van der Pauw method for measuring resistivity of a plane sample with distant boundaries,” *Review of scientific instruments*, v. 80, n. 7, 2009.
- [78] J. Banaszczyk, A. Schwarz, G. De Mey e L. Van Langenhove, “The Van der Pauw method for sheet resistance measurements of polypyrrole-coated para-aramide woven fabrics,” *Journal of applied polymer science*, v. 117, n. 5, pp. 2553–2558, 2010.
- [79] Y.-L. Pei e Y. Liu, “Electrical and thermal transport properties of Pb-based chalcogenides: PbTe, PbSe, and PbS,” *Journal of Alloys and Compounds*, v. 514, pp. 40–44, 2012.
- [80] D. A. Neamen e D. Biswas, *Semiconductor physics and devices*. McGraw-Hill higher education New York, 2011.
- [81] N. K. Tailor, C. A. Aranda, M. Saliba e S. Satapathi, “Negative photoconductivity: bizarre physics in semiconductors,” *ACS Materials Letters*, v. 4, n. 11, pp. 2298–2320, 2022.
- [82] Y. Yoshida e G. Langouche, “Defects and impurities in silicon materials,” *Springer Japan*. Tokyo, v. 10, pp. 978–4, 2015.
- [83] M. Abd El-Ati, “Electrical conductivity of PbTe thin films,” *Physics of the Solid State*, v. 39, pp. 68–71, 1997.
- [84] L. Kungumadevi, K. Rajasekar, A. Subbarayan e R. Sathyamoorthy, “Structural and dc conduction studies on PbTe thin films,” *Ionics*, v. 14, pp. 63–67, 2008.
- [85] S. M. Sze e K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*. 2006, 1970.
- [86] M. Pirralho, M. Peres, D. Soares *et al.*, “Transition from negative to positive photoconductivity in p -type Pb_{1-x}Eu_xTe films,” *Physical Review B*, v. 95, n. 7, p. 075 202, 2017.

- [87] M. Pirralho, M. Peres, F. Pena *et al.*, “Disorder effect on photoconductivity properties in metallic $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ epitaxial layers,” *Materials Research Express*, v. 6, n. 2, p. 025 915, 2018.
- [88] V. Kovalyuk, E. Sheveleva, A. Melnikov *et al.*, “Persistent photoconductivity of polycrystalline $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$: In films on an amorphous substrate in the telecom wavelength range,” *Journal of Applied Physics*, v. 134, n. 19, 2023.
- [89] G. Lopes, S. de Castro, B. Kawata, P. d. O. Rappl, E. Abramof e M. Peres, “Photoconductivity effect in SnTe quantum well,” *Applied Physics Letters*, v. 119, n. 3, 2021.
- [90] F. Pena, M. Peres, M. Pirralho *et al.*, “Fast photoresponse and high parallel transport in *n*-type PbTe/PbEuTe quantum wells,” *Applied physics letters*, v. 111, n. 19, 2017.
- [91] A. Akimov, A. Klimov, S. Morozov *et al.*, “Giant negative photoconductivity of PbSnTe: In films with wavelength cutoff near 30 μm ,” *Semiconductors*, v. 50, n. 12, pp. 1684– 1691, 2016.
- [92] I. Zasavitsky, B. Matsonashvili e V. Trofimov, “Photoconductivity spectrum and kinetics of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}/\text{PbTe}/\text{BaF}_2$ multiquantum well structures,” *Semiconductor Science and Technology*, v. 8, n. 1S, S345, 1993.
- [93] F. El-Mekawey e A. Tawfik, “Photovoltaic properties of lead telluride thin film,” *Journal of thermal analysis*, v. 34, pp. 603–607, 1988.
- [94] L. Kungumadevi e R. Sathyamoorthy, “Structural, electrical, and optical properties of PbTe thin films prepared by simple flash evaporation method,” *Advances in Condensed Matter Physics*, v. 2012, n. 1, p. 763 209, 2012.
- [95] S. S. Li, *Semiconductor physical electronics*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [96] J. Singh, *Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures*. Cambridge University Press, 2007.
- [97] B. K. Ridley, *Quantum processes in semiconductors*. Oxford University Press, USA, 2013.