



Ministério da Educação
UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
Criada pela Lei nº 10435, de 24 de Abril de 2002

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

MARÍLIA DE JESUS PÁSCOA PIRRALHO

*Propriedades de fotocondutividade e transporte elétrico
em filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ e Bi_2Te_3*

Itajubá, Outubro de 2017



Ministério da Educação
UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
Criada pela Lei nº 10435, de 24 de Abril de 2002

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

MARÍLIA DE JESUS PÁSCOA PIRRALHO

*Propriedades de fotocondutividade e transporte elétrico
em filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ e Bi_2Te_3*

*Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Materiais para Engenharia como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor em
Materiais para Engenharia.*

*Área de Concentração: Não-metals
Linha de Pesquisa: Semicondutores e Isolantes*

*Orientador: Prof. Dr. Marcelos Lima Peres
Coorientador: Prof. Dr. Demétrio Artur Werner
Soares*

Itajubá, Outubro de 2017



Ministério da Educação
UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
Criada pela Lei nº 10435, de 24 de Abril de 2002

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

MARÍLIA DE JESUS PÁSCOA PIRRALHO

*Propriedades de fotocondutividade e transporte elétrico
em filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ e Bi_2Te_3*

*Tese aprovada por banca examinadora em 17 de
outubro de 2017, conferindo ao autor o título de
Doutor em Materiais para Engenharia.*

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marcelos Lima Peres (Orientador)
Prof. Dr. Demétrio A. Werner Soares (Coorientador)
Prof. Dr. Eduardo Abramof (INPE)
Prof. Dr^a. Yara Galvão Gobato (UFSCar)
Prof. Dr^a. Sandra Nakamatsu (UNIFEI)
Prof. Dr. Alan Bendasoli Pavan (UNIFEI)

Itajubá, Outubro de 2017

Dedico este trabalho à minha família.

Agradecimentos

Queria em primeiro lugar agradecer ao meu orientador, Professor Marcelos Peres, pela total disponibilidade, ajuda e dedicação que ofereceu ao longo deste trabalho.

Ao Professor Demétrio Soares por me coorientar e ter disponibilizado o seu laboratório onde grande parte das medições foram realizadas.

Aos meus colegas de laboratório, Carlos, Paula, Matheus e Rodolfo. E em especial ao Fernando pelas nossas conversas sobre física e toda ajuda que prestou durante as medições.

Aos Professores Paulo Henrique O. Rappl e Eduardo Abramof pela fabricação das amostras e pela gentileza e disponibilidade com que me receberam no INPE.

Ao Celso e Anderson por toda ajuda prestada durante as medições que foram realizadas no INPE.

Aos meus pais e à minha irmã que sempre me apoiaram nas minhas decisões e mesmo à distancia sempre me ajudaram.

À capes pelo apoio financeiro.

RESUMO

PIRRALHO, M. J. P. *Propriedades de fotocondutividade e transporte elétrico de filmes do $Pb_{1-x}Eu_xTe$ e Bi_2Te_3* 2017. Tese (Doutorado em Materiais para Engenharia) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2017.

Neste trabalho investigou-se o efeito de fotocondutividade em filmes $Pb_{1-x}Eu_xTe$ tipo p para valores de x no intervalo 0.01 – 0.1 e para temperaturas variando entre 77K e 300K. As medidas a $T=300K$ revelaram uma clara transição de fotocondutividade negativa para positiva à medida que a concentração de Eu aumenta. Esta transição está relacionada com transição metal-isolante que ocorre devido à desordem originada pela introdução de átomos de Eu e é uma transição de Anderson. Nesta investigação, descobriu-se que, do ponto de vista de aplicação, a amostra $x = 0.06$ revelou-se a mais adequada, isto é, apresenta um sinal quase sem ruído e a resposta de amplitude da fotocondutividade mais elevada. A fotocondução para a amostra com $x = 0.06$ foi investigada, detalhadamente, no intervalo de temperatura de 77 a 300 K e, surpreendentemente, várias transições adicionais foram observadas com amplitudes que atingiram cerca de 200 vezes do valor original antes da iluminação. Foi verificado que esse comportamento anômalo é uma consequência da dinâmica das taxas de geração e recombinação entre as bandas e o nível $4f$ e um nível de defeito localizado dentro do gap . O efeito de fotocondutividade também foi investigado para filmes $x \sim 0.02, 0.05, e 0.09$ na faixa de temperatura de 77 até 300K e apresentaram um comportamento diferente do observado no filme com $x = 0.06$. O efeito de fotocondutividade negativa foi visível na amostra $x \sim 0.02$ e o efeito de fotocondutividade positiva foi mostrado no filme $x \sim 0.05$. Estas diferentes respostas de fotocondução estão relacionadas com as taxas de geração e recombinação entre as bandas e um nível de defeito localizado dentro do gap . Quanto ao filme de $x \sim 0.09$, a sua resposta à fotocondução foi negativa e tal como o filme $x \sim 0.06$ apresentou resposta à luz centenas de vezes maior que observada ao valor original sem iluminação para baixas temperaturas. As medidas da fotocondutividade em filmes Bi_2Te_3 indicaram que as amostras apresentam fotocondutividade negativa, onde a condutividade se reduz sob iluminação, em toda a gama de temperaturas. Além disso, essas medidas revelaram a presença de efeito de fotocondutividade persistente para baixas temperaturas, 77K – 170K, o que pode estar associado à existência de um nível de defeito dentro do gap . A partir das curvas de decaimento da fotocondutividade foram determinados os tempos de recombinação em função da temperatura e, portanto, foi obtida deste modo a energia associada às armadilhas localizadas dentro da banda proibida. Este estudo revela o efeito da desordem nas propriedades de fotocondutividade em filmes de Bi_2Te_3 e o papel dos estados de superfície no efeito da fotocondutividade negativa.

Palavras-chave: $Pb_{1-x}Eu_xTe$, fotocondutividade negativa, transição metal – isolante, Bi_2Te_3 , isolante topológico.

ABSTRACT

PIRRALHO, M. J. P. *Properties of photoconductivity and electrical transport of $Pb_{1-x}Eu_xTe$ and Bi_2Te_3 films.* 2017. Thesis (Doctor Degree in Materials for Engineering) – Federal University of Itajubá, Itajubá, 2017.

In this study we investigated the photoconductivity effect in p -type $Pb_{1-x}Eu_xTe$ films for $x=0.06, 0.05, 0.02$ and 0.09 in the range of the $77K-300K$. The measurements revealed a clear transition from negative to positive photoconductivity as the Eu content x is increased at room temperature. This transition is related to the metal-insulator transition that occurs due to the disorder originated from the introduction of Eu atoms and it is an Anderson transition. In this investigation it was found that, from the potential application point of view, the sample with $x=0.06$ is more suitable, *i.e.*, it presents an almost noise free signal and the higher photoconductivity amplitude response. The photoconductive for the sample with $x=0.06$ was further investigated in the temperature range of $77 - 300K$ and, surprisingly, multiple additional transitions were observed with amplitudes that reached around 200 times the original value before illumination. This anomalous behavior is a consequence of the generation and recombination rates between the bands and the $4f$ level and a defect level located inside the bandgap. The photoconductivity effect was also investigated to films with $x \sim 0.05, 0.02$ and 0.09 in the temperature range of $77 - 300K$ and presented a different behavior that observed in the film $x=0.06$. The negative photoconductivity effect was observed in sample $x \sim 0.02$ and the positive photoconductivity effect was shown in film $x \sim 0.05$. These different effects are related to the dynamics of the generation and recombination rates between the bands and a defect level located inside the bandgap. The measurements of photoconductivity in Bi_2Te_3 films indicated that samples present negative photoconductivity, where the conductivity reduces under illumination, in the whole range of temperatures. In addition, these measurements revealed the presence of persistent photoconductivity effect for low temperatures, $77K-170K$, which may be associated to the existence of a defect level within the band gap. From the photoconductivity decay curves we could extract recombination times as a function of temperature and hence extract the energy associated to the traps located in band gap. This study reveals the effect of disorder in the photoconductivity properties in Bi_2Te_3 films and the role of surface states in the negative photoconductivity effect.

Keywords: $Pb_{1-x}Eu_xTe$, negative photoconductivity, metal – insulator transition, Bi_2Te_3 , insulator topological.

Lista de Figuras

Figura1.1. Sonda desenvolvida pela NASA, contendo um termoelétrico constituído por ligas à base de PbTe (Lalonde et al. 2011).....	1
Figura1.2 Fotocondutividade em função do tempo para o filme de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ do tipo p , com $x \sim 0.06$. (a) a temperatura de 77K e (b) a temperaturas 130K, 150K e 170K. O filme foi iluminado com um <i>led</i> infravermelho. Nesta figura observa-se uma curva completa de fotocondução, em que <i>on</i> indica o momento em que a luz foi ligada e <i>offem</i> que foi desligada.	4
Figura1.3 Fotocondutividade normalizada (σN) em função do tempo para os filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ do tipo p , com x a variar de 0 até 0.06. Os filmes foram iluminados com um <i>led</i> infravermelho	5
Figura1.4. Fotocondutividade normalizada (σN) em função do tempo (min) para o filme Bi_2Te_3 , com uma (a) $\phi_{Te}=0$ e (b) $\phi_{Te}=1$, espessura 150nm e temperatura do substrato 260°C. Os filmes foram iluminadoa com um <i>led</i> infravermelho e as medidas foram efetuadas para as temperaturas de 77K e 100K.	6
Figura1.5 Resistência normalizada em 300K (R_N) em função da temperatura (1.8K até 300K) para dois filmes de Bi_2Te_3 , com 150nm de espessura, temperatura de substrato 260°C e oferta de telúrio (ϕ_{Te}) 0 e 1.	7
Figura2.1 Variação da energia da banda proibida de energia do $Pb_{1-x}Eu_xTe$ com a temperatura para os valores de x entre 0.01 e 0.1. A energia da banda proibida foi determinada usando a expressão 2.1. O efeito da temperatura na energia da banda proibida é maior para menores concentrações de Eu	12
Figura2.2 Diagrama de fases do telúrio de chumbo, adaptado da referência Muhlberg et al.1983.	13
Figura2.3 Estrutura cristalina cúbica do PbTe. As esferas verdes representam os átomos de telúrio (Te) e as esferas lilás representam os átomos de chumbo (Pb).	14
Figura2.4. Dependência do parâmetro de rede dos filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ em função da concentração de Eu, x . Os círculos abertos representam os filmes do tipo p e os círculos a negro os filmes do tipo n . A linha mostra a relação de Vegard. Nesta figura observa-se que a dependência do parâmetro de rede com a concentração de Eu não obedece à relação de Vegard. Fonte: Iida et al.1993	15

- Figura2.5. Estrutura de bandas do PbTe. Observa-se um pequeno *gap* direto no ponto L. O ponto da energia zero começa no topo da banda de valência..... 16
- Figura2.6. Primeira zona de Brillouin do PbTe, mostrando os elipsóides de energia constante, evidenciando o vale longitudinal, paralelo à direção [111], e os três vales oblíquos..... 17
- Figura2.7 Resistência eléctrica normalizada para os filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ do tipo *p* com concentração de Eu variando de $x\sim 0.01$ até $x\sim 0.06$, em função da temperatura. A normalização da resistência foi feita para $T=300K$. A transição metal-isolante é observada com $x\sim 0.05$ 18
- Figura2.8. Relação dos valores k_{Fl} em função da concentração de Eu, x . Os valores de k_{Fl} são determinados a partir das propriedades de transporte eléctrico que são apresentadas no capítulo de resultados. Observa-se que para se $k_{Fl}\gg 1$ o sistema assume um comportamento metálico e para $k_{Fl}\ll 1$ um comportamento isolante. 20
- Figura 2.9. Três exemplos de estruturas geométricas caneca, *donut* e laranja para explicar as diferentes formas topológicas. A caneca e o *donut* são topologicamente equivalentes devido ao fato de possuírem um orifício que não pode ser fechado a menos que se pode a topologia destas duas formas. E a laranja por não possuir orifício é diferente topologicamente destas duas últimas. 27
- Figura2.10. Estados eletrônicos presentes nos isolantes topológicos. (a) Isolante topológico 2D em que é mostrado o *spin-up* e o *spin-down* dos elétrons da corrente que se propaga pela superfície do isolante (esquerda) e o correspondente *spin* idealizado na estrutura dos estados de superfície (direita). (b) Superfície metálica de umisolante 3D (esquerda) e o correspondente *spin* idealizado na estrutura de bandas das superfícies de estado (direita) revelando como o spin de elétron gira à medida que seu momento se move na superfície de Fermi. Fonte: Cui et al.2011 28
- Figura2.11. Estrutura cristalina do Bi_2Te_3 . As ligações $Te^{(1)}-Te^{(1)}$ são ligações fracas e as ligações $Bi-Te^{(1)}$ são ligações fortes.Fonte:Teweldebrhan et al.2010. 31
- Figura 2.12. Representação estrutural de algumas fases do cristal de Bi_xTe_y segundo a ordem da serie homologa $(Bi_2)_M(Bi_2Te_3)_N$: (a) Bi_2Te_3 , (b) Bi_4Te_5 , (c) $BiTe$, (d) Bi_4Te_3 e (e) Bi . Os blocos de camadas quintuplas de Bi_2Te_3 e bicamadas de Bi estão representados com o fundo violeta e vermelho, respectivamente. A série inteira pode ser representada como $Bi_2Te_{3-\delta}$, onde $\delta = 3M/(M+N)$ é o déficit em Te. Fonte: Fornari et al. 2016 32
- Figura 2.13. Representação esquemática da inversão de bandas que ocorre naturalmente no Bi_2Te_3 devido ao forte acoplamento *spin-órbita* deste composto. (a) estrutura de bandas antes

da inversão, (b) união do mínimo da banda de condução com o topo da banda de valência e (c) inversão da banda de valência com a banda de condução.	33
Figura 2.14 Estrutura de bandas do composto de Bi_2Te_3 sem acoplamento spin-orbita.	33
Figura 2.15. Estrutura de bandas do composto de Bi_2Te_3 com acoplamento spin-orbita.	34
Figura 2.16. Representação do fenômeno da fotocondução num material semiconductor. Quando se incide uma determinada luz sobre um material, se a sua energia for maior que a energia degap , E_g , ocorre a promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução, dando origem ao efeito da fotocondução.	35
Figura 2.17 Fotocondutividade normalizada (σ_N) em função do tempo para os filmes $\text{PbTe}:\text{BaF}_2$ e PbTe do tipo p a 300K. As setas indicam o momento em que o <i>led</i> foi desligado. As amostras foram iluminadas com um <i>led</i> azul. Fonte: Castro et al.214.	36
Figura 2.18 Corrente normalizada em função do tempo. As medições foram realizadas em estruturas híbridas de grafeno-MoS2 com a utilização de um <i>led</i> emissor de infravermelho a tensão e temperatura constante. Nesta Figura observa-se o efeito de fotocondução negativa, em que a condutividade é reduzida quando a luz é ligada (on).	37
Figura 2.19. Esquema ilustrativo dos três tipos de recombinação mais comuns nos semicondutores IV-VI.	41
Figura 2.20. Energia de activação óptica (o) e térmica (t) dos níveis de defeito no PbTe em função da temperatura. Fonte: Lischika 1986.	43
Figura 2. 21 Variação da energia de activação em função da concentração de Sn (x).	44
Figura 2.22 Representação da simetria de rotação da estrutura do telureto de bismuto. Os azimutes principais se apresentam a cada 120° e os azimutes germinados ocorrem girados de 60° do eixo principal.	47
Figura 3.1 Visão geral da câmara de crescimento do MBE, onde são crescidos os filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$	49
Figura 3.2. Esquema de montagem dos filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo p seguindo o método de Van der Pauw. Esta montagem foi realizada para as medições de fotocondução.	54
Figura 3.3. Sistema de medição onde foram realizadas as medidas de fotocondução, onde é possível observar o eletro-ímã (a), a bomba difusora de vácuo (b), o <i>dewar</i> de nitrogénio (c) e o sistema de controle de medição (d) .Este sistema se encontra instalado no laboratório de caracterização eletro-óptica, da Universidade Federal de Itajubá.	56
Figura 3.4. Imagem do Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (PPMS – <i>Physical Property Measurement System</i>) da <i>Quantum Design</i> , no qual foram realizadas as medições de magnetotransporte dos filmes Bi_2Te_3 . O equipamento encontra-se nas instalações do Instituto	

Física e Química da Universidade Federal de Itajubá. Nesta Figura observa-se no canto esquerdo: (a) o sistema de medição onde se encontra o eletroímã, a câmara de amostra e o *dewar* com He liquefeito, (b) e (c).o sistema de controlo do equipamento.....57

Figura 3.5. Esquema de montagem dos filmes Bi_2Te_3 , no PPMS. Os contactos foram realizados com índio e a amostra é inserida no canal 2, do porta amostra. No canal 3, encontra-se montad um *led* de IR. Este porta amostra suporta 3 amostras58

Figura 4.1. (a) Fotocondutividade normalizada (σN) em função do tempo para os filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo *p*, com *x* a variar de 0.01 até 0.06. Os filmes foram iluminados com um *led* infravermelho. Esta Figura mostra uma clara transição de fotocondutividade negativa para positiva com o aumento da concentração de Eu.(b) Resistência elétrica normalizada (R_N) em função da temperatura para $x \sim 0.01, 0.02, 0.05$ e 0.06 . Nesta Figura observa-se a transição de metal para isolante que ocorre em torno de $x \sim 0.05$, característica dos filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ 60

Figura 4.2(a) Fotocondução normalizada (σN) em função do tempo (b) Fotocondutividade normalizada (σN) em função do tempo, após a retirada da iluminação (c) $\ln(\tau)$ em função $1/kBT$ para o filme de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo *p*, com $x \sim 0.06$. O filme foi iluminado com um *led* infravermelho. 63

Figura 4.3 (a) Mobilidade dos portadores de carga (μ) e (b) Concentração de buracos (*p*) em função da temperatura, com luz (on) e sem luz (off), respectivamente, para o filme $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo *p*, com $x \sim 0.06$. O filme foi iluminado com um *led* infravermelho. Na Figura (a) observa-se que o comportamento da mobilidade com e sem luz foi diferente evidenciando a influencia da luz no filme. O mesmo acontece na Figura (b) o perfil da variação da concentração com e sem luz foi diferente.65

Figura 4.4. Resistência normalizada (R_N) em função da temperatura, com e sem iluminação, para o filme de tipo *p* de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ com $x \sim 0.06$. A amostra foi iluminada com um *led* infravermelho. 66

Figura 4.5 Curva de magnetorresistencia (MR) obtidas para as amostra de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$, com $x \sim 0.06$. Na Figura é mostrado o declive da curva representado pela letra m. 68

Figura 4.6 Distribuição de Fermi-Dirac em função da temperatura para o filme com $x \sim 0.06$ 70

Figura 4.7. Representação das taxas de geração e recombinação para a amostra $x \sim 0.06$ (a) Relação $g v^4 f r^4 f v$ determinada a partir da equação (4.4) e a relação $g d c r c d$ usando a equação (4.6) num intervalo de 77K-300K. (b) Determinação dos valores para relação $g 4 f c r c 4 f$ usando as equações (4.5) e (c) determinação dos valores para a relação

<i>gvdrdv</i> , recorrendo à equação (4.7). As ilustrações inseridas em (a) representam o processo de geração e recombinação, que está detalhado no texto que se segue.	71
Figura 4.8 (a) Tempos de espalhamento em função da temperatura e (b) ajuste de $\mu \sim AT - \alpha$ para as curvas da mobilidade para o $Pb_{1-x}Eu_xTe$ com $x \sim 0.06$	74
Figura 4.9. Fotocondutividade normalizada (σN) em função do tempo para o filme de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ do tipo <i>p</i> , com $x \sim 0.05$. O filme foi iluminado com um <i>led</i> infravermelho. (b) Fotocondutividade normalizada (σN) em função do tempo, após a retirada da iluminação do <i>led</i> infravermelho para o filme de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ com $x \sim 0.05$. (c) $\ln(\tau)$ em função $1kBT$	76
Figura 4.10 (a) Mobilidade dos portadores de carga (μ) e (b) Concentração de buracos (<i>p</i>) em função da temperatura, com luz (on) e sem luz (off), respectivamente, para o filme $Pb_{1-x}Eu_xTe$ do tipo <i>p</i> , com $x \sim 0.05$. O filme foi iluminado com um <i>led</i> infravermelho.....	77
Figura 4.11 (a) Tempos de espalhamento em função da temperatura e (b) ajuste de $\mu \sim AT - \alpha$ para as curvas da mobilidade para o $Pb_{1-x}Eu_xTe$ com $x \sim 0.05$	78
Figura 4.12 Resistência normalizada em função da temperatura, com e sem iluminação, para o filme de tipo <i>p</i> de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ com $x \sim 0.05$. A amostra foi iluminada com um <i>led</i> infravermelho.	79
Figura 4.13 Representação das taxas de geração e recombinação para a amostra $x \sim 0.05$. (a) Relação <i>gdcrdv</i> e (b) Relação <i>gvdrdv</i> usando a equação (4.7) (c) Relação <i>gdcrd</i> usando a equação 4.6, num intervalo de 77K-300K. O diagrama inserido representa o processo de geração e recombinação, que está detalhado no texto que se segue.	81
Figura 4.14. Fotocondutividade normalizada (σN) em função do tempo para o filme de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ do tipo <i>p</i> , com $x \sim 0.02$. O filme foi iluminado com um <i>led</i> infravermelho. (b) Fotocondutividade normalizada (σN) em função do tempo, após a retirada da iluminação do <i>led</i> infravermelho para o filme de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ com $x \sim 0.02$. (c) $\ln(\tau)$ em função $1kBT$	83
Figura 4.15(a) Mobilidade dos portadores de carga (μ) e (b) Concentração de buracos (<i>p</i>) em função da temperatura, com luz (on) e sem luz (off), respectivamente, para o filme $Pb_{1-x}Eu_xTe$ do tipo <i>p</i> , com $x \sim 0.02$. O filme foi iluminado com um <i>led</i> infravermelho.....	84
Figura 4.16. Resistência normalizada em função da temperatura, com e sem iluminação, para o filme de tipo <i>p</i> de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ com $x \sim 0.02$. A amostra foi iluminada com um <i>led</i> infravermelho.	85
Figura 4.17. Curva de magnetorresistencia (MR) obtidas para a amostra de $Pb_{1-x}Eu_xTe$, com $x \sim 0.02$. Na Figura é mostrado o declive da curva, representado pela letra <i>m</i> , obtido de um ajuste linear (tracejado vermelho).	86

- Figura 4.18 Representação das taxas de geração e recombinação para a amostra $x \sim 0.02$. (a) Relação $gdrcdd$ determinada a partir da equação (4.6) e a relação $rvdgv$ usando a equação (4.7) num intervalo de 77K-300K. O diagrama inserido representa o processo de geração e recombinação, que está detalhado no texto que se segue. 87
- Figura 4.19. Fotocondutividade normalizada (σN) em função do tempo para o filme de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ do tipo p , com $x \sim 0.035$. O filme foi iluminado com *led* infravermelho. (b) Fotocondutividade normalizada (σN) em função do tempo, após a retirada da iluminação do *led* infravermelho para o filme de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ com $x \sim 0.03$. (c) $\ln(\tau)$ em função $1kBT$ 89
- Figura 4.20. (a) Mobilidade dos portadores de carga (μ) e (b) Concentração de buracos (p) em função da temperatura, com luz (on) e sem luz (off), respectivamente, para o filme $Pb_{1-x}Eu_xTe$ do tipo p , com $x \sim 0.03$. O filme foi iluminado com um *led* infravermelho. 90
- Figura 4.21. Curva de magnetorresistencia (MR) obtidas para a amostra de $Pb_{1-x}Eu_xTe$, com $x \sim 0.03$. Na Figura é mostrado o declive da curva, representado pela letra m , obtido de um ajuste linear (tracejado vermelho). 91
- Figura 4.22. Representação das taxas de geração e recombinação para a amostra $x \sim 0.03$. (a) Relação $(gdc + gvd)(rcd + rdv)$ determinada a partir das equações 4.6 e 4.7, (b) relação $gvdrdv$ usando a equação 4.6 e (c) relação $gdrcrd$ usando a equação 4.7 num intervalo de 77K-300K. O diagrama inserido representa o processo de geração e recombinação, que está detalhado no texto que se segue. A seta a negro assinala o aumento da relação $(gdc + gvd)(rcd + rdv)$, passa a ser maior que a unidade para $T > 200K$ 92
- Figura 4.23. (a) e (b) Fotocondutividade normalizada (σN) em função do tempo para o filme de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ do tipo p , com $x \sim 0.09$ na faixa de temperatura de 77K-300K. c) Fotocondutividade normalizada em função do tempo quando o *led* infravermelho é removido e (d) $\ln(\tau)$ em função $1kBT$ para o filme $Pb_{1-x}Eu_xTe$ do tipo p com $x \sim 0.09$ 94
- Figura 4.24. Curvas de magnetorresistência (MR) obtidas para as amostra de $Pb_{1-x}Eu_xTe$, com $x \sim 0.09$. Na Figura é mostrado o declive da curva representado pela letra m , obtido de um ajuste linear. 95
- Figura 4.25. Representação das taxas de geração e recombinação para a amostra $x \sim 0.09$. (a) Relação $g4fcrc4f$ determinada a partir da equação (4.5) e a relação $gvdrdv$ usando a equação (4.7) num intervalo de 77K-300K. (b) Determinação dos valores: para a relação $gv4fr4fv$ usando as equações (4.4). (c) obtenção dos valores para a relação $gdrcrd$, recorrendo à equação (4.6) e (b) calculo dos valores para a relação $gdrcrdv$. As

ilustrações inseridas em (a) representam o processo de geração e recombinação, que está detalhado no texto que se segue.	97
Figura 4.26. Variação da energia do nível de defeito, $\Delta\epsilon$, obtido experimentalmente a partir das medidas de fotocondução, em função da concentração de Eu, x . Na Figura é possível observar uma transição do valor $\Delta\epsilon$ em torno de $x \sim 0.05$. Esta transição está relacionada com a transição metal- isolante que ocorre nesta região. O valor atribuído a $x \sim 0.00$ foi um valor retirado da literatura[55].	99
Figura 4.27 (a) Fotocondutividade normalizada (σN) em função do tempo para os filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$, variando x de 0 até 0.1e (b) Amplitude máxima da fotocondução em função da concentração de Eu (x).	100
Figura 4.28. Tempos de recombinação (τ_R) para os filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ do tipo p , com x a variar de 0.01 até 0.9, após a remoção da iluminação (a) do <i>led</i> azul e (b) do <i>led IR</i>	101
Figura 4.29 Tempo de espalhamento por liga (τ_{liga}) em função da concentração de Eu (x).	102
Figura 4.30.(a) Fotocondutividade normalizada (σN) em função do tempo (b) variação da fotocondução $\Delta\sigma$ em função da temperatura para o filme Bi_2Te_3 , com uma $\phi=1$, espessura 150nm e temperatura do substrato $260^\circ C$	104
Figura 4.31. Resistência normalizada em função da temperatura, com luz (on) e sem luz (off), respectivamente(b) curvas de decaimento quando a luz é removida (c) $\ln(\tau)$ em função de $1/kBT$ para o filme Bi_2Te_3 , com uma $\phi=1$, espessura 150nm e temperatura do substrato $260^\circ C$, o filme foi iluminado com um <i>led</i> infravermelho.	105
Figura 4.32 (a) Mobilidade dos portadores de carga e (b) Concentração de buracos (p) em função da temperatura, com luz (on) e sem luz (off), respectivamente, para o filme Bi_2Te_3 , com uma $\phi=1$, espessura 150nm e temperatura do substrato $260^\circ C$	106
Figura 4.33 Resistência normalizada (R_N) em função da temperatura (1.8K até 300K) para dois filmes de Bi_2Te_3 com 150nm de espessura, temperatura de substrato 260C e oferta de telúrio (ϕ_{Te}) 0 e 1. A inserção da figura mostra a queda abrupta da resistência para o filme $\phi_{Te}=0$ para temperaturas inferiores a 4K.	107
Figura 4.34 Curvas de magnetorresistência ($MR = \Delta R_{xx}/R_0 = R_{xx} - R_0/R_0$) para o filme Bi_2Te_3 , com uma $\phi_{Te}=1$ em função do campo. (a) medição até 9 T e (b) medição até 1T.	108
Figura 4.35 (a) Curva de magnetorresistência (MR) em função do campo (até 9T) para as temperaturas 1.8K e 4K. (b) Segunda derivada da resistência elétrica em função do campo para as temperaturas 1.8K e 4K. Nesta figura é possível observar as oscilações de SdH. (c) para o filme Bi_2Te_3 com $\Phi_{Te}=1$	109

- Figure 4.36 Curvas de magnetorresistência ($MR = \frac{\Delta R_{xx}}{R_0} = \frac{R_{xx} - R_0}{R_0}$) para o filme Bi_2Te_3 , com uma $\phi_{\text{Te}}=0$ em função do campo. (a) medição até 9 T e (b) medição até 1T..... 110
- Figura 4.37 (a) Curva de magnetorresistência (MR) em função do campo (até 9T) para as temperaturas 1.8K e 4K. (b) Segunda derivada da resistência elétrica em função do campo para as temperaturas 1.8K e 4K. Nesta figura é possível observar as oscilações de SdH. (c) para o filme Bi_2Te_3 com $\Phi_{\text{Te}}=0$ 111
- Figura 4.38. Ajuste das curvas de magnetocondutividade para as temperaturas 1.8K, 2.2K, 3.0K e 4.0K usando a equações 4.12 a baixo campo, para o filme com Bi_2Te_3 com $\phi_{\text{Te}}=1$. 112
- Figura 4.39 Ajuste da curva de magnetocondutividade a $T=3.0\text{K}$ usando a equações 4.12 para baixo campo, referente ao filme de Bi_2Te_3 com $\phi_{\text{Te}}=0$. Nesta figura é possível observar que o ajuste segundo o modelo simplificado de HLN não se adequa a este filme..... 113

Lista de Abreviaturas

FCN- Fotocondutividade negativa

MBE- Molecular Beam Epitaxy

PPMS -*Physical Property Measurement System*

MR-Magnetorresistência

APW- *Orthogonal Plane Wave*

LCAO- Combinação Linear Orbital Atômica

ARPES-Espectroscopia de electrons fotoemitidos resolvida em ângulo.

QL-Camada quintuple

BL-Camada dupla de bismuto.

SO-*spin*-órbita

LLR- *The Large Lattice Relaxation*

FCP-Fotocondutividade persistente.

Led- Diodo emissor de luz

NaCl-Cloreto de sódio

PbTe-Telureto de chumbo

CFC-Cúbica de fase centrada

Bi₂Te₃- Telureto de bismuto

BaF₂-Fluoreto de bário

Bi₂Se₃- Seleneto de bismuto

ϕ_{Te} - Oferta de Telúrio

WAL- Antilocalização Fraca

|

SUMÁRIO

Agradecimentos	V
RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
Lista de Figuras	VIII
Lista de Abreviaturas.....	XVI
SUMÁRIO.....	XVII
1. Introdução.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1 Propriedades elétricas do $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$	9
Parâmetro.....	9
PbTe (CFC*)	9
GaAs (ZB*).....	9
2.2 Estrutura cristalina e bandas de energias dos compostos IV-VI e do $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$	14
2.3 Localização de Anderson e transição metal-isolante	17
2.3.1 Efeito de antilocalização fraca	20
2.4 Mecanismos de espalhamento.....	22
2.5 Propriedades gerais dos isolantes topológicos.....	26
2.6 Estrutura cristalina do Bi_2Te_3	30
2.7 Estrutura de bandas do Bi_2Te_3	32
2.8 Caracterização de transporte elétrico	34
2.8.1 Fotocondutividade.....	34
2.8.1.1 Tipos de recombinação.....	39
2.9 Níveis de defeito	41
2.9.1 Níveis de defeito do PbTe e $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$	41
2.9.2 Defeitos estruturais e níveis de defeitos no Bi_2Te_3	46

3	Material e métodos	48
3.1	Características de crescimento dos filmes $Pb_{1-x}Eu_xTe$ e Bi_2Te_3	48
3.2	Efeito de Hall	50
3.3	Método de Van der Pauw	52
3.4	Medidas de fotocondução	54
3.5	Medidas de magnetotransporte via PPMS	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1.	Medidas de Fotocondutividade e Transporte elétrico em filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$	59
4.3.	Medidas de fotocondutividade nos filmes de Bi_2Te_3	103
4.4	Medidas de magnetorresistência nos filmes de Bi_2Te_3	106
5.	CONCLUSÕES	115
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118

1. Introdução

Com a crescente necessidade de criação de dispositivos eletrônicos que consigam competir com o avanço da tecnologia e responder às exigências dos mercados mundiais, um notável desenvolvimento científico tem surgido na área da física da matéria condensada nos diversos grupos de pesquisa ao redor do mundo [1]. Um desses notáveis desenvolvimentos foi a descoberta de fenômenos como a fotocondução negativa, fundamental para a criação de memórias não voláteis (aplicadas em computadores quânticos) [2,3,4], a existência do efeito spin Hall, primordial para a aplicações no campo da spintrônica [2,3] e também a existência de estados topológicos em alguns materiais [5,6,7] que surgem como uma nova ferramenta para a computação quântica [6,7]. A fotocondutividade negativa e a presença de estados topológicos de superfície são objetos de análise ao longo deste trabalho de doutorado que foca, principalmente, na investigação destes efeitos nos compostos baseados em Bi_2Te_3 e PbTe . Ambos são materiais promissores tanto para a investigação de física básica, envolvendo os fenômenos citados, quanto para a aplicação no desenvolvimento de novos dispositivos.

Em termos históricos, as primeiras aplicações que se conhece das ligas à base PbTe surgiram durante a guerra fria e a corrida espacial, em meados do século 20. Na década de 30, foi apresentada nos Estados Unidos a primeira “bateria atômica” à base de ligas de PbTe , que consistia num gerador termoelétrico radioisotópico [8]. Posteriormente, a NASA começou a usar o PbTe em suas missões, como a Apollo e a Viking 2 em 1975 [8]. Na Figura 1.1 é possível observar uma das sondas construídas pela NASA, em uma das suas missões, utilizando ligas à base PbTe .



Figura 1.1. Sonda desenvolvida pela NASA, contendo um termoelétrico constituído por ligas à base de PbTe (Lalonde et al. 2011)

No final da década de 70 e início dos anos 80, o PbTe surgiu como um possível candidato para o desenvolvimento de novos sensores de infravermelho devido à sua foto-sensibilidade a esse tipo de radiação. Diversos fatores, entretanto, favoreceram dispositivos baseados em outros materiais como por exemplo o HgTe, que dominou esse tipo de aplicação. No final dos anos 90 e início dos anos 2000 o PbTe surgiu como um material com potenciais propriedades para investigação do efeito *spin*-Hall quântico [8] embora até a presente data esse efeito não tenha sido detectado no PbTe. Mais recentemente, previsões teóricas demonstraram que a liga $Pb_{1-x}Sn_xTe$ exibe um novo estado da matéria condensada conhecido como isolante topológico cristalino. Assim, previsões teóricas de novos fenômenos, associadas ao aprimoramento de técnicas de crescimento mais refinadas de materiais IV-VI, permitiram um novo interesse por estes compostos.

Estudos recentes sobre a interação básica entre os fótons e a mudança induzida nos portadores de carga em heteroestruturas semicondutoras têm revelado fenômenos interessantes que se baseiam na dinâmica entre a variação da concentração ou mobilidade dos portadores com a incidência de luz [9]. Estes fenômenos incluem fotocondutividade negativa (FCN) [10, 11, 4, 2,3] e fotocondutividade persistente, ambos os efeitos observados inclusive à temperatura ambiente [12]. O efeito FCN, isto é, quando o material se torna menos condutor na presença da luz, tem atraído atenção da comunidade científica devido ao seu potencial de aplicação em fotodetetores e memórias não voláteis [2,3]. A presença deste efeito à temperatura ambiente tem sido alvo de estudo em diversos materiais (exemplo, filmes de In_2Se_3 , $Pb_{1-x}Eu_xTe$, $Pb_{1-x}Sn_xTe$ e nanocamadas de MoS_2) [2,3,4], todos com vistas à aplicação tecnológica. O fenômeno de FCN é atribuído aos níveis de armadilha (*traps*) localizados dentro da banda proibida [10,11]. Este fenômeno será detalhadamente investigado no capítulo de resultados e discussão por se tratar de um efeito identificado nos filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ e Bi_2Te_3 . Além disso, o fenômeno de FCN está entre os novos efeitos de interesse tecnológico por seu potencial de aplicação em memórias holográficas [3]. Desta forma, esse fenômeno será bastante explorado ao longo deste trabalho. Além disso, do ponto de vista de investigação em física básica, o efeito de fotocondutividade é uma ferramenta útil para identificação de possíveis níveis de defeito no $Pb_{1-x}Eu_xTe$ e Bi_2Te_3 .

Uma segunda parte deste trabalho consiste na investigação da contribuição de estados topológicos de superfície para a fotocondutividade em estruturas baseadas em Bi_2Te_3 . O início do estudo deste tipo de fenômeno começou nos anos 80, quando foi observado pela primeira vez o efeito de Hall quântico [5], que permitiu a identificação de estados topológicos em alguns materiais (por exemplo, (Hg,Cd)Te). Esta descoberta deu-se através da investigação de

elétrons confinados em duas dimensões na presença de um forte campo magnético, no qual um fluxo de corrente sem dissipação percorre a superfície do material. Este fluxo de corrente prova assim a condução via estados de superfície [6]. Estes estados eletrônicos de superfície são metálicos e surgem devido a um forte efeito de acoplamento *spin*-órbita, originado pela interação dos elétrons com os átomos. Estes estados de superfície tem *gap* nulo enquanto o *bulk* permanece isolante e com o *gap* finito [6]. Os estados de superfície transportam uma corrente de *spin* pura e estão protegidos topologicamente desde que a simetria de inversão temporal esteja preservada. Os estados de superfície são muito resistentes a impurezas não magnéticas fazendo com que os elétrons nestes estados não percam energia e mantenham o alinhamento dos *spins*, conferindo um excelente desempenho no transporte elétrico. As características reveladas por estes isolantes fazem destes materiais excelentes candidatos para o desenvolvimento de uma promissora eletrônica baseada em *spin*, contribuindo, por exemplo, para o melhoramento do desempenho do processamento de informação existente nos computadores usuais.

Em termos históricos, o primeiro modelo simplificado de transporte elétrico com baixa dissipação de energia utilizando um isolante topológico 2D foi apresentado em 2004 e o primeiro candidato a isolante topológico foi o filme de Bismuto (Bi) ultrafino, devido ao seu forte efeito *spin*-órbita [6,5]. No entanto, pesquisas subsequentes revelaram a existência de fases topológicas em poços quânticos de HgTe/CdTe devido à inversão da sua estrutura de bandas para uma dada espessura crítica de poço [6,5]. Em 2007, o efeito de Hall quântico de *spin* foi observado nestes poços [6]. Posteriormente, um importante passo ocorreu na história destes materiais, que foi a possibilidade de um isolante topológico bidimensional poder ser estendido a 3D. O primeiro material previsto foi a liga $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$, cuja estrutura de bandas eletrônicas de superfície foi confirmada diretamente pela espectroscopia de foto-emissão de ângulo resolvido. Outro avanço ocorreu com uma nova descoberta: A utilização de calcogênios binários em camadas, como o Bi_2Se_3 , o Bi_2Te_3 e o Sb_2Te_3 . Estes compostos tornaram-se materiais de escolha para investigação de estados topológicos de superfície uma vez que possuem várias propriedades promissoras, como relação de dispersão linear entre a energia e o momento e por possuírem um único cone de Dirac dentro da banda proibida relativamente grande (~ 0.2 a 0.3 eV) [6]. Novas famílias de materiais têm sido recentemente propostas como isolantes topológicos, tais como calcogênios ternários à base de tálio e compostos de Heusler [6].

Com relação às medições de fotocondutividade, como descrito no capítulo de resultados e discussão, as medições revelaram que filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo *p* exibem resposta à

iluminação visível e infravermelha e que esta depende fortemente da concentração x de Eu. Para algumas amostras é possível observar uma variação da condutividade de mais de 1000% do sinal da amostra quando esta é iluminada com luz na região do infravermelho, como, por exemplo, mostra a Figura 1.2(a).

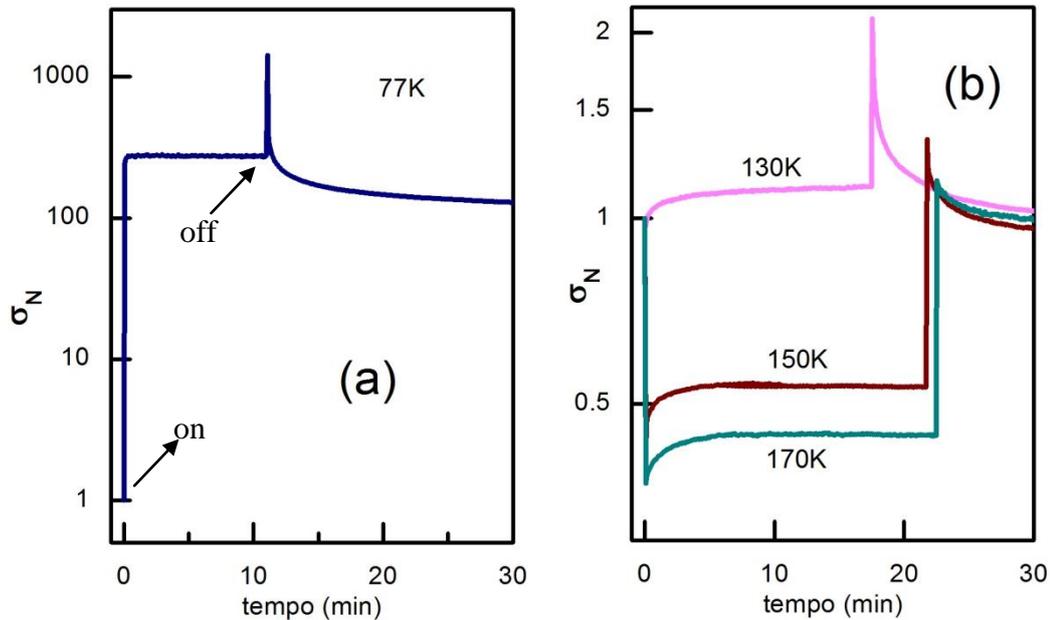


Figura 1.2 Fotocondutividade em função do tempo para o filme de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ do tipo p , com $x \sim 0.06$. (a) a temperatura de 77K e (b) a temperaturas 130K, 150K e 170K. O filme foi iluminado com um *led* infravermelho. Nesta figura observa-se uma curva completa de fotocondutividade, em que *on* indica o momento em que a luz foi ligada e *off* em que foi desligada.

Além disso, transições de fotocondutividade positiva para negativa são observadas nestas amostras à medida que a temperatura aumenta como mostra a Figura 1.2(b). Para a temperatura ambiente, foi verificada a presença de uma transição de fotocondutividade positiva para negativa quando a concentração de Eu é variada nos filmes $Pb_{1-x}Eu_xTe$ do tipo p , conforme pode ser verificado na Figura 1.3. Na inserção da Figura 1.3 é possível visualizar o perfil completo da curva de fotocondutividade desde o momento em que a luz é ligada ($t=0$ min) até ao momento em que a luz é removida (*off*).

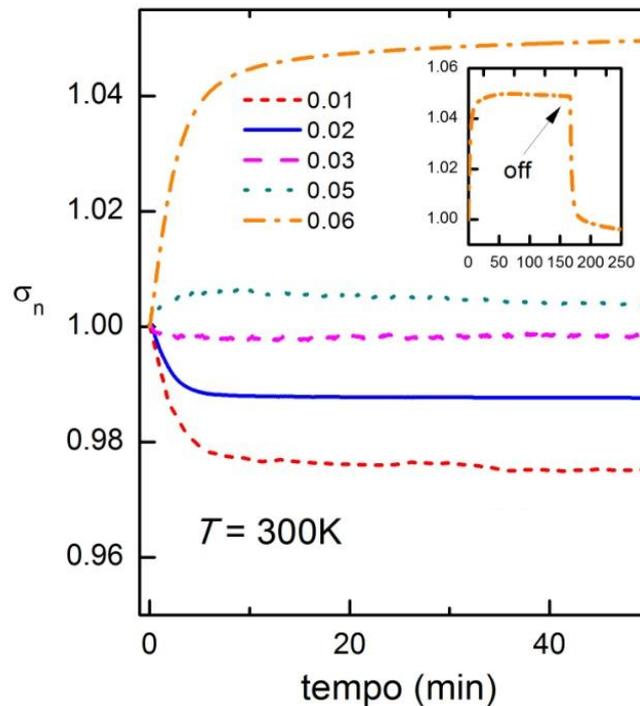


Figura 1.3 Fotocondutividade normalizada (σ_N) em função do tempo para os filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ do tipo p , com x a variar de 0 até 0.06. Os filmes foram iluminados com um *led* infravermelho

Estas medições também mostram uma forte dependência da fotocondução com a temperatura das amostras, revelando que os processos de geração e recombinação são influenciados por efeitos térmicos. Além disso, é sabido que a inclusão do Eu introduz um nível $4f$ dentro da banda de valência e que, em torno de $x \sim 0.06$, esse nível $4f$ penetra na região proibida. Pretende-se verificar qual é o efeito desse nível $4f$ no fenômeno de fotocondução. Também é verificado como os parâmetros de transporte, concentração e mobilidade de portadores, podem influenciar nos fenômenos observados. A investigação dos fenômenos físicos envolvidos no efeito da fotocondução e no mecanismo de transporte elétrico nos filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ fornece parâmetros importantes para o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos baseados nestes materiais.

Em relação aos filmes de Bi_2Te_3 estudados neste trabalho, pretende-se utilizar medições de fotocondutividade como uma ferramenta de investigação da contribuição dos estados de superfície para a condutividade elétrica. Para isso, os filmes de Bi_2Te_3 devem ser estudados e os parâmetros de transporte devem ser bem caracterizados. Era esperado observar o efeito de fotocondutividade negativa, uma vez que esse efeito deve indicar a redução da

mobilidade elétrica se houver contribuição de estados topológicos de superfície [14]. De fato, resultados experimentais revelaram que um dos filmes investigados apresentou fotocondutividade negativa quando estimulado à luz infravermelha conforme mostra Figura 1.4 (b). No entanto, alguns filmes analisados neste trabalho apresentaram fotocondução positiva quando expostos à luz de um *led* infravermelho como apresentado na Figura 1.4 (a).

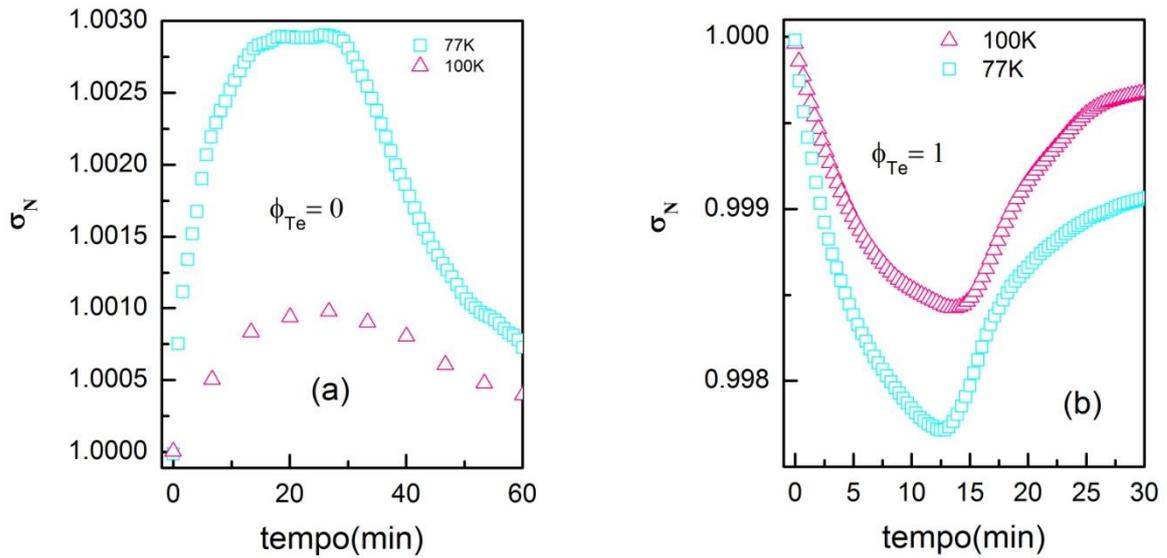


Figura 1.4. Fotocondutividade normalizada (σ_N) em função do tempo (min) para o filme Bi_2Te_3 , com uma (a) $\phi_{\text{Te}}=0$ e (b) $\phi_{\text{Te}}=1$, espessura 150nm e temperatura do substrato 260°C . Os filmes foram iluminados com um *led* infravermelho e as medidas foram efetuadas para as temperaturas de 77K e 100K.

Foram também realizadas medições de magnetorresistência nos filmes de Bi_2Te_3 em baixas temperaturas para dar suporte à investigação de transporte via estados de superfície. O transporte via *bulk* e estados de superfície deve ocorrer simultaneamente, mas somente em baixas temperaturas são esperados efeitos que evidenciem o transporte por estados topológicos. Na Figura 1.5 são mostradas as curvas da resistência elétrica normalizada (R_N) em 300K em função da temperatura de dois filmes de Bi_2Te_3 com diferentes estequiometrias de telúrio na faixa de temperatura de 1.8K – 300K. Para temperaturas em torno de 2K, é possível observar uma queda abrupta na resistência da amostra com fluxo de telúrio nulo ($\phi=0$). Esse efeito pode estar relacionado com transporte via estados topológicos de superfície [15] e será analisado em detalhes no capítulo de resultados.

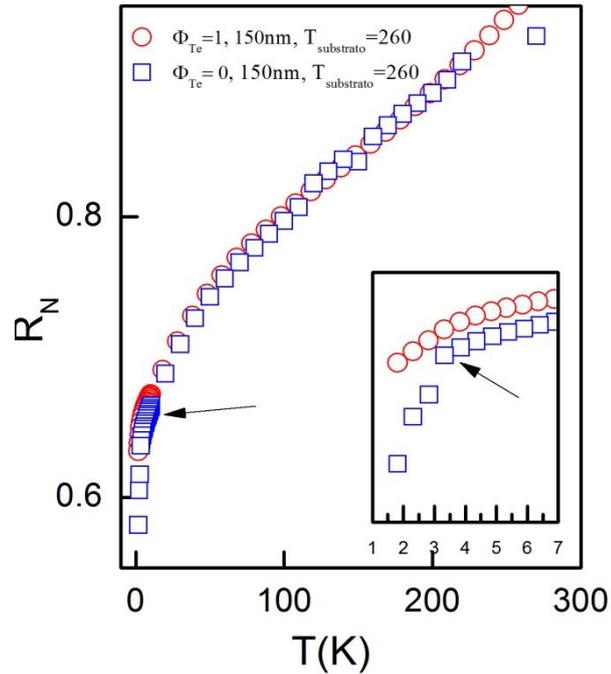


Figura 1.5 Resistência normalizada em 300K (R_N) em função da temperatura (1.8K até 300K) para dois filmes de Bi_2Te_3 , com 150nm de espessura, temperatura de substrato 260°C e oferta de telúrio (Φ_{Te}) 0 e 1.

O principal objetivo deste trabalho é o estudo do efeito de fotocondutividade em filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ e de Bi_3Te_2 para verificar qual o efeito que a desordem presente nestes materiais exerce sobre as propriedades de transporte elétrico via *bulk* e estados de superfície (no caso do Bi_2Te_3). O estudo é realizado em uma ampla faixa de temperaturas e para diferentes parâmetros estequiométricos e de crescimento destes filmes. No caso dos filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$, pretende-se verificar as causas da transição de fotocondutividade positiva para negativa que ocorre quando a concentração de Eu é variada de 0 até 0.1. As transições adicionais que ocorrem quando a temperatura desce desde 300K até 77K também são sistematicamente analisadas utilizando os modelos teóricos que descrevem as taxas de geração e recombinação de portadores de carga. Para os filmes de Bi_3Te_2 , é verificado qual o efeito da desordem no transporte via estados de superfície por meio das medições de fotocondução. Uma transição de fotocondutividade positiva pra negativa também é observada nestes filmes quando a proporção Bi/Te é variada. Medições adicionais de magnetotransporte em baixas temperaturas foram também realizadas para auxiliar a análise das medições de fotocondução.

Para finalizar a introdução, segue-se uma breve descrição da estrutura do trabalho. Este é constituído por cinco capítulos, sendo o primeiro a introdução, o segundo revisão

bibliográfica, o terceiro materiais e métodos, o quarto resultados e discussão e finalmente, o quinto, a conclusão. No segundo capítulo, são abordadas as principais características e propriedades dos filmes em estudo, o $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ e o Bi_3Te_2 . No capítulo de materiais e métodos, são referidas as técnicas de caracterização usadas, bem como o método de crescimento dos filmes (MBE). No quarto capítulo, são apresentados e discutidos os resultados de fotocondução e transporte elétrico obtidos para os filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ e Bi_2Te_3 . Para finalizar o capítulo, são mostradas medidas de magnetotranspote nos filmes de Bi_2Te_3 no Sistema de Medidas de Propriedades Físicas, PPMS (PPMS – *Physical Property Measurement System*). Por fim, no capítulo de conclusão, o trabalho é encerrado com as principais conclusões sobre o tema que foi proposto.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo inicia com uma abordagem teórica das principais propriedades elétricas e estruturais dos filmes epitaxiais de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ e Bi_2Te_3 . Em seguida, é apresentada a relevância do estudo das propriedades de transporte elétrico nestes materiais, obtidas por meio de medições de fotocondução, efeito Hall e magnetorresistência.

2.1 Propriedades elétricas do $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$

O PbTe é um composto que pertence ao grupo IV-VI da tabela periódica, possuindo propriedades físicas que o torna um excelente elemento com potencial para o desenvolvimento de sensores de infravermelho, diodos e aplicações no campo da spintrônica [16,17,18]. Na Tabela 2.1 são apresentados alguns parâmetros característicos do PbTe, tais como *gap* de energia (ϵ_g), a razão entre as massas efetivas ($m_t/m_0, m_l/m_0$), a constante dielétrica (ϵ), os parâmetro de rede à temperatura ambiente e os valores do fator *g* de Landé. Nesta tabela é possível observar também alguns parâmetros relativos ao GaAs, com a finalidade de comparar com os observados no PbTe.

Tabela 2.1. Principais parâmetros característicos do PbTe para T= 4.2 e 300K [19,20].

Parâmetro	PbTe (CFC*)		GaAs (ZB*)
	4.2 K	300K	300K
ϵ_g , eV	0.19	0.315	1.42
m_t/m_0	0.026	0.0453	0.19
m_l/m_0	0.24	0.24	1.9
ϵ_0	1470	400	12.91
ϵ_∞	38.5	32.6	-
$\hbar w_0$, eV	-	0.0136	-
a , Å	-	6.461	5.65
ρ , g/cm ²	-	8.24	5.32
μ_n (cm ² /V.s)	-	1900	4800
μ_p (cm ² /V.s)	-	900	320
g_T		17.1	
g_L		65.1	

*estrutura cristalina do PbTe, CFC (cúbica de faces centrada) e do GaAs, ZB, cúbica do sulfeto de zinco (ZnS).

Pela observação da tabela é possível constatar que, contrariamente aos semicondutores mais comuns, o *gap* de energia do PbTe diminui com a diminuição da temperatura, uma propriedade característica deste tipo de composto. O valor da energia da banda proibida de aproximadamente 0.315eV (300K) é muito menor quando comparado com o GaAs, 1.42eV (300K). Também é possível verificar uma elevada anisotropia das massas transversal e longitudinal. Isto acontece devido à peculiar estrutura de bandas do PbTe, que é formada por quatro elipsoides no ponto *L* da zona de Brillouin. Neste caso, a anisotropia de massas no PbTe é muito similar à do GaAs. Nos metais comuns as massas efetivas são isotrópicas, o que significa que a razão entre elas é igual a 1. No caso do valor da constante dielétrica, observa-se que é mais elevada a temperaturas mais baixas, o que torna a blindagem às impurezas ionizadas mais eficiente a estas temperaturas. O baixo valor de massa efetiva associado à blindagem de impurezas, devido ao elevado valor da constante dielétrica (~1470 em 4.2K), faz com que os portadores de carga atinjam elevados valores de mobilidade em baixas temperaturas [2, 21] quando comparados com os valores de mobilidade dos demais semicondutores.

O PbTe por ser um semicondutor degenerado apresenta uma concentração de portadores mais elevada que os semicondutores comuns. A concentração de portadores no PbTe é de aproximadamente $\sim 5.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ [14] a $T=300\text{K}$, enquanto que para o GaAs a concentração é bem menor para a mesma temperatura, $\sim 1.8 \times 10^6 \text{cm}^{-3}$ [20]. O comportamento metálico apresentado pelo PbTe deve-se ao fato dos estados elétrons/buracos serem ressonantes com a banda condução/valência, mesmo em $T=0\text{K}$ [22].

O *gap* estreito do PbTe ($\sim 0.321 \text{ eV}$ para $T= 300\text{K}$) [23] e a capacidade de alteração desse *gap*, mesmo para baixas concentrações de Eu, tornam bastante viável a aplicação deste material na fabricação de dispositivos eletrônicos. Além destas características, esse material possui um elevado valor do fator *g* de Landé, como se observa na Tabela 2.1 ($g_T= 17.1$ e $g_L=65.1$) resultando num forte efeito Zeeman, tornando esta liga um candidato promissor para a fabricação de filtros de *spin* [17, 23,14]. O aumento da concentração dos átomos de Eu na liga de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ causa redução do valor do fator *g* de Landé devido à desordem que o Eu provoca no sistema [17, 24]. No entanto, a redução do valor do fator de Landé é maior na banda de condução do que na banda de valência. Assim é esperado observar um acoplamento de *spin*-órbita mais efetivo, devido ao efeito Zeeman ($\sim g\mu_B\beta$), nas ligas do tipo *p* do que na amostra do tipo *n* para uma dada concentração de Eu [17].

Como foi referido anteriormente, uma característica peculiar do PbTe é a variação da banda proibida com a temperatura que, contrariamente aos semicondutores mais

convencionais, diminui com a temperatura. No caso da liga de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$, o *gap* de energia também varia com a introdução dos átomos de Eu. O conhecimento de como ocorre avariação de energia da banda proibida com a concentração de Eu é fundamental para se entender os fenômenos físicos associados aos mecanismos de transporte elétrico e de fotocondução.

O valor de energia da banda proibida em função da temperatura T e da concentração x de Eu pode ser calculada mediante a expressão [23, 16],

$$\varepsilon_g(x, T) = 189.7 + 0.48T^2 \frac{(1-7.56x)}{T+29} + 4480x \quad (2.1)$$

A expressão 2.1 está em unidades de milésimos de eletron-volts e só é válida para valores de x até 0.1. Na Figura 2.1 é mostrado o comportamento da energia da banda proibida do $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ com a temperatura, para os valores de x variando de 0.01 até 0.1. A energia da banda proibida em 300K é de aproximadamente 0.35eV para $x \sim 0.01$ e 0.67eV para $x \sim 0.1$. Para temperaturas mais baixas, por exemplo, 77K, o valor de energia da banda proibida é de 0.24eV para $x \sim 0.01$ e 0.63eV para $x \sim 0.1$. Isto indica que o efeito da temperatura na energia da banda proibida é maior para menores concentrações de Eu. Para concentrações próximas de $x \sim 0.1$, a energia da banda proibida altera-se pouco com a temperatura. Pela Figura 2.1, é possível observar que a energia da banda proibida aumenta com a concentração de európio. Esta figura mostra ainda a dependência da energia da banda proibida com a temperatura onde a largura diminui com a diminuição da temperatura.

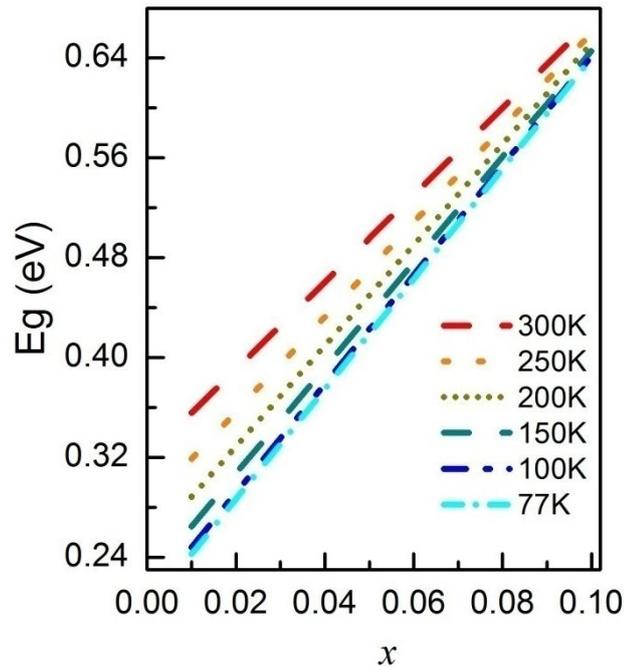


Figura 2.1 Variação da energia da banda proibida de energia do $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ com a temperatura para os valores de x entre 0.01 e 0.1. A energia da banda proibida foi determinada usando a expressão 2.1. O efeito da temperatura na energia da banda proibida é maior para menores concentrações de Eu

As ligas de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ podem ser do tipo p ou do tipo n . Este caráter p ou n é determinado pelo desvio da estequiometria da liga. Quando ocorre um desvio da estequiometria do composto, criam-se defeitos pontuais (interstícios ou vacâncias) na estrutura cristalina do $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$. Estes defeitos atuam como doadores ou aceitadores de elétrons e conseqüentemente alteram as propriedades elétricas do composto. A Figura 2.2 mostra a concentração de portadores de carga em função da pressão de vapor do fluxo de telúrio. No lado esquerdo do diagrama, o semiconductor assume a condição do tipo- n , enquanto que no lado direito, o semiconductor é do tipo- p devido ao excesso de telúrio [25]. A interpretação deste comportamento deve-se ao fato de a solubilidade do chumbo na fase condensada diminuir com a temperatura.

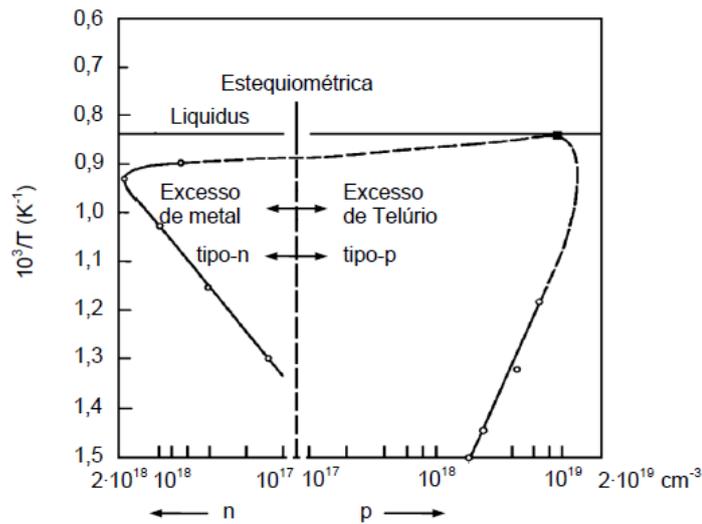


Figura 2.2. Diagrama de fases do telúrio de chumbo, adaptado da referência Muhlberg et al. 1983.

Uma propriedade importante nas ligas de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ é a ocorrência de uma transição metal-isolante observada quando a concentração de Eu varia de 0 até 0.1. Para filmes do tipo p , essa transição ocorre em torno de 0.06 [17] e para filmes do tipo n essa transição ocorre em torno de 0.1 [24]. Essa transição ocorre devido à desordem causada pela introdução do átomo de Eu, sendo uma transição do tipo Anderson (a desordem causa localização das funções de onda dos portadores de carga aumentando a resistência elétrica).

Em relação ao fenômeno de fotocondução, não existiam trabalhos na literatura com respeito a esse efeito em filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$. Para o PbTe dopado com BaF_2 o efeito de fotocondutividade foi investigado detalhadamente e foi verificado que a complexa estrutura de bandas deste material dá origem a um forte efeito de fotocondutividade persistente, onde a amostra permanece fora do equilíbrio por dias, após ser iluminada [12]. Para o $Pb_{1-x}Eu_xTe$ é mostrado neste trabalho que os fenômenos de fotocondutividade negativa e fotocondutividade persistente estão presentes e são dependentes da temperatura.

As ligas de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ apresentam um certo grau de desordem uma vez que a periodicidade de rede cristalina, que define as funções de onda eletrônicas em termos de funções de Bloch, não é mantida completamente, daí serem considerados materiais desordenados. No geral, os materiais apresentam grau de desordem que pode variar desde algumas impurezas presentes na rede até ao limite de desordem presente na liga. Quando o material apresenta uma desordem fraca, o transporte é descrito por meio de espalhamento das ondas de Bloch pelas impurezas. Se a desordem for forte, como no caso das ligas, em que os

átomos de Eu ocupam posições aleatórias na rede, a aproximação tradicional supõe que exista certa periodicidade quando se toma alguma média sobre o sistema.

As propriedades definidas nesta secção são necessárias para a compressão dos fenómenos de transporte elétrico e fotocondução que serão discutidos detalhadamente no capítulo 4. É importante compreender como o aumento da concentração de Eu na liga $Pb_{1-x}Eu_xTe$ influencia as muitas propriedades (ex. *gap* do material e posição do nível 4*f*) aqui referidas. Essa compreensão dá suporte para a análise dos efeitos de fotocondutividade apresentados no capítulo de resultados e discussão.

2.2 Estrutura cristalina e bandas de energia dos compostos IV-VI e do $Pb_{1-x}Eu_xTe$

Os semicondutores pertencentes à família IV-VI, tais como PbTe, SnTe, PbSe e PbS, são compostos que tem a particularidade de possuir um pequeno *gap* de energia e por cristalizarem na mesma estrutura cristalina do NaCl [27]. A rede cristalina do NaCl é cúbica de face centrada (Face-Centered Cubic- FCC)[27]. Nos compostos binários, como o caso do PbTe, esta base consiste num átomo metálico (Pb) na posição (0,0,0) e um átomo calcogênico na posição (1/2, 0,0) (Te) como ilustrado na Figura 2.3.

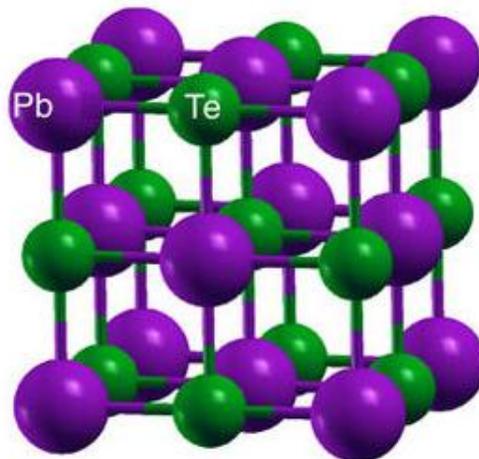


Figura 2.3 Estrutura cristalina cúbica do PbTe. As esferas verdes representam os átomos de telúrio (Te) e as esferas lilás representam os átomos de chumbo (Pb).

No caso da formação das ligas de $Pb_{1-x}Eu_xTe$, os átomos Eu entram em substituição aos átomos de Pb na rede cristalina durante o crescimento. Esta substituição dá-se de modo a que seja sempre assegurada a estequiometria química do composto. A estrutura cristalina não se altera com a introdução de átomos de Eu e esta se mantém FCC para x variando de 0 até 1 [1, 28]. Já o parâmetro de rede varia com a introdução de átomos de Eu sofrendo um aumento não linear, não obedecendo deste modo à relação de Vegard, conforme mostrado na Figura 2.4 [28].

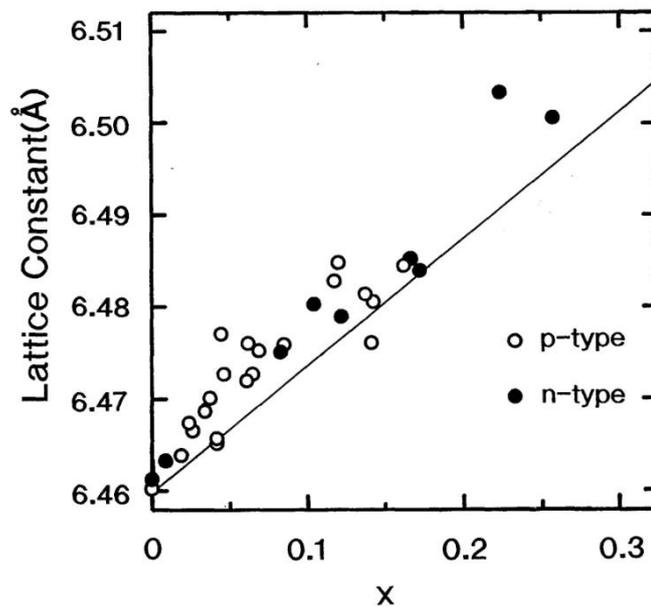


Figura 2.4. Dependência do parâmetro de rede dos filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ em função da concentração de Eu, x . Os círculos abertos representam os filmes do tipo p e os círculos a negro os filmes do tipo n . A linha mostra a relação de Vegard. Nesta figura observa-se que a dependência do parâmetro de rede com a concentração de Eu não obedece à relação de Vegard. Fonte: Iida et al.1993

A ligação química destes compostos é considerada predominantemente iônica com forte contribuição das forças eletrostáticas entre os átomos metálicos (ex. Pb^{2+}) e os cátions de calcogênio (ex. Te^{2+}) [1].

Todos os métodos mostraram que o PbTe possui um *gap* direto no ponto L da zona de Brillouin (Figura 2.5), com os extremos das bandas de valência e condução formados por quatro elipsóides de revolução com seus eixos principais orientados na direção $\langle 111 \rangle$ [27], como mostrado na Figura 2.6. A estrutura de bandas do PbTe (Figura 2.5), pode ser calculada [1] através de diversos métodos, tais como Ondas Planares Aumentadas (APW- *orthogonal plane wave*) e Combinação Linear Orbital Atômica (LCAO) [1].

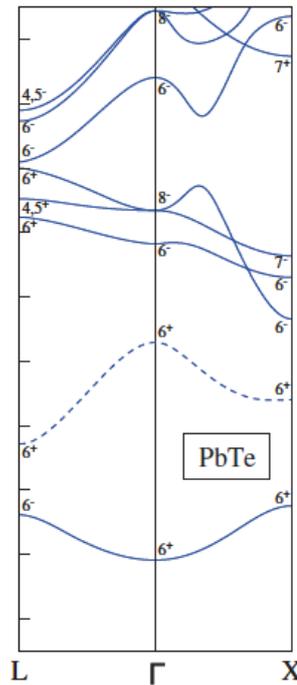


Figura2.5. Estrutura de bandas do PbTe. Observa-se um pequeno *gap* direto no ponto L. O ponto da energia zero começa no topo da banda de valência

Fonte:Ye et al. 2015.

Como referido anteriormente, o $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$, por possuir uma superfície de Fermi constituída por quatro elipsóides de revolução (Figura 2.6), faz com que a massas efetivas, transversal (m_t) e longitudinal (m_l) (m_t perpendicular e m_l paralela à direcção [111]), sejam diferentes, sendo a relação (m_l/m_t) =10.3 para o PbTe. Estas massas são alteradas com a inclusão de átomos de Európio e podem ser determinadas através das seguintes expressões:

$$m_l = (0.213 + 3.23x)m_0 \quad (2.2)$$

$$m_t = (0.0207 + 0.453x)m_0 \quad (2.3)$$

onde m_0 é a massa de repouso do elétron.

De acordo com as equações 2.2 e 2.3, a anisotropia das massas (m_l/m_t) diminui com a concentração de Európio. Por exemplo, para $x \sim 0.00$, a anisotropia é de 10.3 e para $x \sim 0.01$ é de 7.3[1].

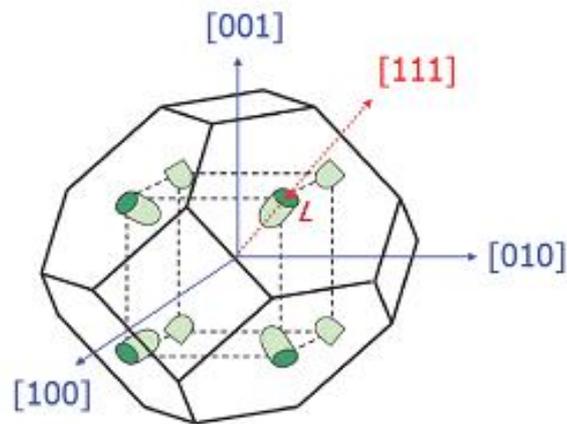


Figura 2.6. Primeira zona de Brillouin do PbTe, mostrando os elipsóides de energia constante, evidenciando o vale longitudinal, paralelo à direção [111], e os três vales oblíquos

Fonte: Peres 2008

A introdução de átomos de Eu também leva a um aumento de desordem na rede cristalina que pode levar a uma transição metal-isolante, conhecida como transição de Anderson. Esse tipo de transição será detalhado na próxima secção.

2.3 Localização de Anderson e transição metal-isolante

O estudo do fenômeno da localização de Anderson e da transição metal-isolante é fundamental para a compreensão dos fenômenos físicos e do mecanismo de transporte elétrico nos filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$. Estes dois efeitos são causados pela introdução de Eu em substituição dos átomos de Pb formando a liga de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$. Ao dopar o PbTe com átomos de európio, estes entram em substituição dos átomos de chumbo, provocando uma desordem na rede cristalina. Devido à diferença entre o tamanho atômico do európio e do chumbo, a rede terá que se ajustar de modo a acomodar estes novos átomos. A desordem na rede aumenta à medida que se vai aumentando a concentração de európio, conduzindo a uma transição de metal para isolante, para $x \sim 0.05$, como referido nas seções anteriores. Esta transição de metal para isolante é bem evidente na Figura 2.7, onde é apresentada a resistência elétrica normalizada (R_N) para os filmes $x \sim 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$ e 0.06 , em função da temperatura. Os filmes com mais baixa concentração de Eu ($x < 0.05$) exibem um

comportamento característico de um metal. Para concentrações de Eu superiores a 0.05 os filmes apresentaram um comportamento isolante. A transição de metal para isolante não é um fenômeno exclusivo das ligas de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$. Este mesmo fenômeno foi observado em muitos outros semicondutores tais como $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [31], MoS_2 [32] e $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ [33]. Esta transição de metal para isolante é uma transição do tipo Anderson. A transição de Anderson está relacionada com a localização de Anderson, que ocorre quando as funções de onda dos portadores ficam localizadas devido à desordem que ocorre no sistema por causa da introdução dos átomos de Eu. Quando a desordem é alta o suficiente, a localização de Anderson leva a transição metal-isolante e não se tem mais a situação de localização fraca.

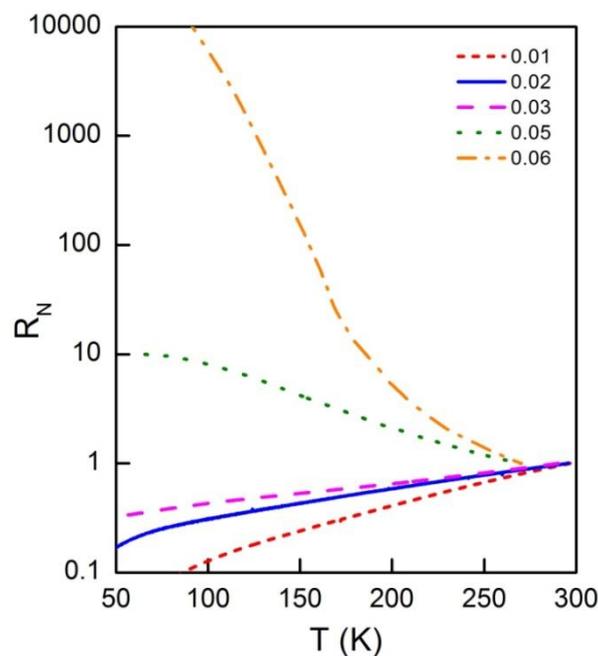


Figura 2.7. Resistência eléctrica normalizada para os filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo p com concentração de Eu variando de $x \sim 0.01$ até $x \sim 0.06$, em função da temperatura. A normalização da resistência foi feita para $T=300\text{K}$.

A transição metal-isolante é observada com $x \sim 0.05$.

A transição de um sistema metálico para isolante ocorre em materiais que se encontram numa região crítica, isto é, $k_F l \sim 1$, onde k_F é o vetor de onda de Fermi e l é o livre caminho médio dos portadores de carga. k_F pode ser calculado pela expressão

$$k_F = \left(3\pi^2 \frac{p}{N}\right)^{1/3} \quad (2.4)$$

onde p é a densidade de buracos e N o número de vales ocupados do material. O livre caminho médio l pode ser expresso por,

$$l = \frac{\hbar k_F}{e} \mu \quad (2.5)$$

onde μ é a mobilidade dos portadores de carga. De acordo com a teoria clássica de Boltzman para a condutividade, o sistema assume um comportamento metálico se $k_F l \gg 1$ ou isolante se $k_F l \ll 1$ [17]. Quando $k_F l \sim 1$ significa que o sistema se encontra numa região de transição metal-isolante. A Figura 2.8 apresenta os valores de $k_F l$ calculados a partir das propriedades de transporte elétrico que são apresentadas no capítulo de resultados. Nesta figura é possível verificar que $k_F l$ é da ordem da unidade para $x \sim 0.05$, conforme encontrado na literatura. Para baixos valores de x verificamos $k_F l \gg 1$ e para valores $x > 0.05$, $k_F l \ll 1$, o que está de acordo com a discussão realizada até agora.

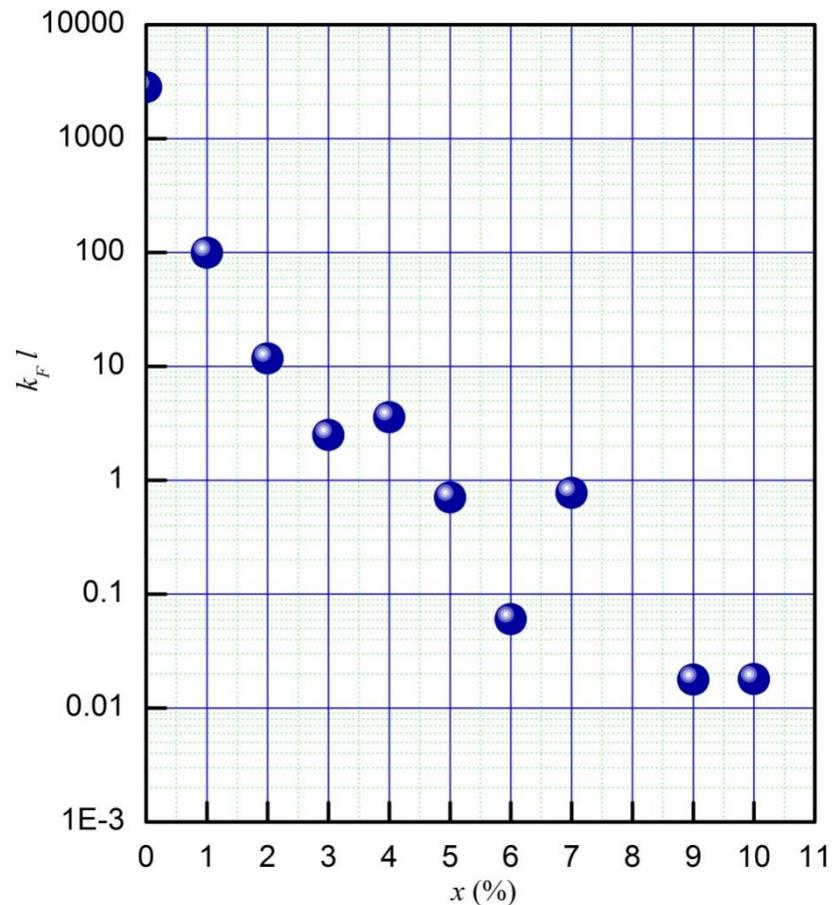


Figura 2.8. Relação dos valores $k_F l$ em função da concentração de Eu, x . Os valores de $k_F l$ são determinados a partir das propriedades de transporte elétrico que são apresentadas no capítulo de resultados. Observa-se que para se $k_F l \gg 1$ o sistema assume um comportamento metálico e para $k_F l \ll 1$ um comportamento isolante.

2.3.1 Efeito de antilocalização fraca

Os materiais que são estudados neste trabalho, o PbEuTe e o Bi_2Te_3 são ambos filmes que possuem um elevado acoplamento *spin* orbita, como tal é conveniente fazer uma breve descrição sobre este efeito que é investigado no capítulo de resultados e discussão através das curvas de magnetotransporte.

O acoplamento *spin*-orbita ocorre quando existe uma interação entre o momento angular orbital do portador e seu *spin*. O momento angular orbital ocorre entre o buraco e os átomos da rede mesmo que o buraco não esteja ligado a eles. O momento angular total deve ser conservado, mas o buraco pode ocupar diferentes estados de energia (de *spin* ou orbital).

Quando isto acontece, a fase do estado de *spin* é alterada afetando a coerência de fase das funções de onda que descrevem as cargas. Hikami et al [68] e Maekawa e Fukuyama [69] verificaram que na presença de acoplamento de *spin* orbita é possível observar uma queda logarítma da resistividade com a diminuição da temperatura. Este comportamento é exatamente o oposto do que ocorre com a resistividade na presença de localização fraca, isto é, a resistividade deveria aumentar quando a temperatura diminui. Isto significa que na presença de acoplamento *spin*-orbita, a localização é destruída quando os estados de *spins* são alterados, levando ao que chamamos de antilocalização.

No caso dos filmes de Bi_2Te_3 , devido ao forte acoplamento *spin* orbita intrínseco nestes materiais é esperado que estes manifestem efeito de antilocalização fraca (WAL- *weak antilocalization*), isto é o efeito oposto da localização fraca (WL- *weak localization*) que acontece devido à superposição das funções de onda dos eletrons que percorrem o mesmo percurso fechado, mas em direções contrárias. O acoplamento *spin*-órbita que existe nos estados de superfície proporciona uma fase de Berry (π) que destrói a interferência construtiva das funções eletrônicas espalhadas dentro do circuito fechado. A aplicação de um campo magnético pode reverter este cenário anulando a fase de Berry e produzindo uma diminuição da condutividade (magnetocondutividade negativa). O efeito de magnetocondutividade negativa pode ser observado em regiões de baixo campo magnético, da ordem de alguns mT. Até o momento, para a maioria dos isolantes topológicos a condução por bandas do *bulk* tende a dominar o transporte elétrico [65,66] devido à grande quantidade de portadores de carga que podem ter origem em defeitos e vacâncias introduzidos durante o crescimento. Além disso, os estados do *bulk* de um isolante topológico também apresentam forte efeito de acoplamento *spin*-órbita tal como os estados de superfície e conseqüentemente, também devem exibir magnetocondutividade negativa [67]. No limite de massa nula, o efeito de WAL deve prevalecer, enquanto a situação de massas finitas leva ao efeito de localização fraca. Assim, os estados de superfície de *gap* nulo devem exibir WAL, enquanto o efeito de WL deve prevalecer nos estados de *bulk*. Experimentalmente, as curvas de magnetocondutividade obtidas de medições de magnetotransporte são uma mistura dos efeitos de localização/antilocalização adicionados aos efeitos clássicos (dependência). No capítulo de Resultados e discussão serão analisados os efeitos de antilocalização/localização através das curvas de magnetorresistência para os filmes de Bi_2Te_3 .

2.4 Mecanismos de espalhamento

Existem vários tipos possíveis de mecanismos de espalhamento no sistema estudado neste trabalho. O espalhamento por fônons, o espalhamento pela liga, o espalhamento por íons magnéticos e o espalhamento elétron-elétron serão entretanto, mais focados. Para a determinação dos tipos de mecanismos de espalhamento, é necessário calcular os tempos de espalhamentos envolvidos no sistema. O tempo de espalhamento total é dado por [57]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_f} + \frac{1}{\tau_l} + \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_{ee}} \quad (2.6)$$

Onde, τ_f , τ_l , τ_i , τ_{ee} , correspondem aos tempos de espalhamento, por fônon, liga, íon magnético e elétron-elétron, respectivamente e τ é dado por

$$\tau = \frac{\mu m^*}{e} \quad (2.7)$$

onde m^* corresponde à massa efetiva do elétron.

A seguir o método de cálculo de cada um destes tempos.

(a) Espalhamento por fônons

O espalhamento por fônons é originado pelas vibrações da rede e dependem da temperatura. Mediante alguns estudos anteriores [30, 19] pode-se afirmar que este é o tipo de mecanismo predominante no PbTe para $T > 80K$. No entanto, este tipo de espalhamento poderá ser influenciado pela introdução de Eu.

Teoricamente, o tempo de espalhamento por fônons é determinado através da densidade de estados quando as bandas não são parabólicas, como é o caso do material em estudo. A densidade de estados do PbTe, pode ser calculada pela expressão 2.8 [34]:

$$D(E_F) = \frac{2^{1/2} m_d^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} E_F^{1/2} \left(1 + \frac{E_F}{\varepsilon_g}\right)^{1/2} \left(1 + \frac{2E_F}{\varepsilon_g}\right) \quad (2.8)$$

onde,

$$m_d = N^{\frac{2}{3}}(m_l m_t^2)^{1/3} \quad (2.9)$$

onde m_d representa a massa efetiva, N é o numero de vales e ε_g é determinado pela equação (2.1).

A energia de Fermi é dada por,

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(3\pi^2 \frac{p}{N}\right)^{2/3} \quad (2.10)$$

Uma vez conhecidos os parâmetros das equações acima, o tempo de espalhamento por fônons pode ser determinado pelas relações,

$$\tau_F^{-1} = (\tau_F^{(0)})^{-1} \left(1 - \frac{8}{3} \frac{y(1+y)}{(1+2y)^2}\right) \quad (2.11)$$

$$(\tau_F^{(0)})^{-1} = \frac{\pi k_b T D(E)}{\hbar c_1 N} \mathcal{E}^2 \quad (2.12)$$

$$y = \frac{E_F}{\varepsilon_g} \quad (2.13)$$

onde k_b é a constante de Boltzmann, c_1 é a combinação do módulo de elástico e \mathcal{E} é o potencial de deformação. Os valores de c_1 e \mathcal{E} são $7,1 \times 10^{10}$ N/m² e $3,8 \times 10^{-18}$ J, respectivamente [34].

(b) Espalhamento pela liga

O espalhamento pela liga surge devido à desordem existente no sistema causada pela substituição dos átomos de Pb por Eu e pode ser calculada pela equação 2.14. Esta desordem induz a uma flutuação aleatória no potencial cristalino que limita a mobilidade em ligas semicondutoras, como é o caso dos filmes de Pb_{1-x}Eu_xTe.

$$\frac{1}{\tau_L} = \frac{2\pi}{\hbar} D(E_F) N_0 x(1-x) |V|^2 \quad (2.14)$$

onde N_0 é o número de cátions por unidade de volume dado por,

$$N_0 = \left[\frac{a_0^3}{4} \right]^{-1} \quad (2.15)$$

e o termo V , corresponde ao *offset* da banda de condução e a_0 é o raio de Bohr.

(c) Espalhamento por íons magnéticos

O mecanismo de espalhamento por íons magnéticos acontece quando estão presentes íons magnéticos na rede cristalina. No caso dos filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$, este tipo de espalhamento dá-se devido à presença de átomos de európio que possuem propriedades magnéticas.

Como durante o processo de espalhamento da carga pelo íon magnético, o *spin* eletrônico pode permanecer inalterado ou sofrer uma rotação, os tempos de espalhamento magnético τ_S^z (*non-spin-flip*) e τ_S^t (*spin-flip*) podem ser determinados utilizando as seguintes expressões,

$$\frac{1}{\tau_S^z(B)} = \frac{1}{\tau_S} \frac{\langle S^z \rangle}{S(S+1)} \quad (2.16)$$

$$\frac{1}{\tau_S^t(B)} = \frac{1}{\tau_S} \frac{\langle S^z \rangle}{2S(S+1)} \frac{\alpha/2}{\sinh^2(\alpha/2)} \quad (2.17)$$

sendo que,

$$\frac{1}{\tau_S} = \frac{2\pi}{\hbar} D(E_F) c \Omega J^2 S(S+1) \quad (2.18)$$

$$\alpha = \frac{g_S \mu_B B}{k_B T} \quad (2.19)$$

$$\langle (S^z)^2 \rangle = S(S+1) - \langle S^z \rangle \coth(\alpha/2) \quad (2.20)$$

onde S (*spin*) = 7/2, c é a média de concentração atômica das impurezas magnéticas, Ω é o volume atômico médio da liga, g_s é fator de Landé, J é a integral de troca e $B_s(S\alpha)$ é a função de Brillouin dada por,

$$B_s(S\alpha) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S} S\alpha\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S} S\alpha\right) \quad (2.21)$$

Os tempos de espalhamento são influenciados pelo campo magnético aplicado e pelas possíveis variações de temperatura.

(d) Espalhamento elétron – elétron

Como referido anteriormente, o PbTe possui uma elevada constante dielétrica que blinda o potencial Coulombiano dos íons presentes na rede, razão pela qual o espalhamento por impurezas ionizadas não exerce grande influência no transporte elétrico deste tipo de filmes.

Contudo, existem outros tipos de espalhamentos de natureza Coulombiana neste tipo de semicondutores, como o caso do espalhamento elétron-elétron. Este tipo de espalhamento surge devido à interação que ocorre quando uma partícula 1, inicialmente com vetor de onda \vec{k}_1 , colide com uma partícula 2, com vetor de onda inicial \vec{k}_2 . A colisão causa uma mudança no vetor de onda de ambas as partículas, que passam a ter vetores de onda \vec{k}'_1 e \vec{k}'_2 .

O tempo de espalhamento elétron – elétron é dado por,

$$\frac{1}{\tau_{ee}} = \frac{2\pi e^4}{\epsilon^2 V \sqrt{2m^*} E_{12}^{3/2}} \left[\text{Ln} \left(1 + \frac{4}{x} \right) - \frac{1}{1+x} - \frac{\pi}{2} \left\{ \frac{1}{1+x(1+\frac{x}{4})} \right\} \right] \quad (2.22)$$

onde,

$$E_{12} = \frac{\hbar^2 k_{12}^2}{2m^*} \quad (2.23)$$

$$\overline{m^*} = \frac{m^*}{2}$$

$$k_{12} = \left| \frac{k_1 - k_2}{2} \right| \quad (2.24)$$

$$x = \frac{\hbar^2 \lambda^2}{2\overline{m^*} E_{12}} \quad (2.25)$$

λ é o comprimento de blindagem e é dado por

$$\lambda = \left(\frac{6\pi n e^2}{\epsilon E_F} \right)^{1/2} \quad (2.26)$$

n é o número de portadores por unidade de volume e V é o volume do cristal.

Os mecanismos de espalhamento acima transcritos são determinados e apresentados no capítulo de “Resultados e discussão” para suporte e comparação com os resultados dos tempos de espalhamento obtidos experimentalmente.

2.5 Propriedades gerais dos isolantes topológicos

Isolantes topológicos estão entre as descobertas mais recentes na área da física da matéria condensada e tem sido alvo de investigação de vários grupos teóricos e experimentais nos últimos anos devido ao seu potencial de aplicação no desenvolvimento da spintrônica.

Antes de definir o que é um isolante topológico é conveniente referir o que é a topologia. A topologia é uma disciplina da matemática que investiga as quantidades conservadas de um sistema sob deformação contínua. Um exemplo típico de topologia na geometria é o caso de uma esfera, considerada topologicamente equivalente a um elipsoide. Estas duas geometrias podem sofrer deformação contínua sem haver a formação de um orifício, da mesma forma que uma caneca se pode relacionar com um *donut*, visto que ambas contêm apenas um orifício no centro, ver Figura 2.9. Contudo uma esfera ou uma laranja (Figura 2.9) não pode ser equivalente topologicamente a um *donut*, que contém um buraco no centro, uma vez que são necessárias mudanças na topologia do sistema para abrir um buraco na esfera. Assim, uma superfície topológica pode sofrer deformações sem que suas principais propriedades sejam alteradas desde que a topologia seja preservada, ou seja, as propriedades estão topologicamente protegidas. No caso dos isolantes topológicos, a deformação da estrutura de bandas do material é causada por forte efeito de acoplamento *spin*-órbita, fazendo surgir estados topológicos de superfície topologicamente protegidos e, assim, resistentes a outras deformações.



Figura 2.9. Três exemplos de estruturas geométricas caneca, *donut* e laranja para explicar as diferentes formas topológicas. A caneca e o *donut* são topologicamente equivalentes devido ao fato de possuírem um orifício que não pode ser fechado a menos que se mude a topologia destas duas formas. E a laranja por não possuir orifício é diferente topologicamente destas duas últimas.

Conforme dito acima, os isolantes topológicos são materiais com elevado acoplamento *spin* órbita que surge devido à interação entre os átomos e os elétrons. O forte acoplamento *spin* órbita é responsável pela ocorrência de uma inversão de bandas do material, condição essencial para que ocorra uma mudança de topologia e o material passe a se comportar como um isolante topológico. Os primeiros materiais a serem propostos como isolantes topológicos (ano 2004) foram os poços quânticos (CdTe/HgTe/CdTe), onde foi observado um efeito análogo ao efeito de Hall quântico, o chamado *spin* Hall quântico. Em 2007, Hsieh et al 2008 com a descoberta do primeiro isolante topológico 3D permitiu que todos os conceitos básicos de um isolante topológico 2D passassem a ser estendidos para estruturas em 3D. Os primeiros materiais a serem propostos como isolantes topológicos foram as ligas de $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$ cuja estrutura de bandas foi confirmada pela primeira vez por espectroscopia de fotoemissão com ângulo resolvido (ARPES). Posteriormente, surge uma nova família de isolantes topológicos 3D à base de calcogenetos binários como o Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 e Sb_2Te_3 .

Os isolantes topológicos são assim materiais com características bastante peculiares como o caso da sua superfície metálica “exótica” chamada de metal helicoidal, onde os *spins* se encontram orientados perpendicularmente com o seu momento orbital. Conforme referido anteriormente, estes materiais podem assumir uma forma bidimensional (2D) contendo “bordas” metálicas semelhantes a fios metálicos. Exemplos: poços quânticos ou os filmes finos Figura 2.10 (a), ou assumir a forma tridimensional (3D), Figura 2.10 (b), exibindo superfícies metálicas que cobrem todo o material. A rotação em tais superfícies é melhor

ilustrada no espaço de momento como uma estrutura de banda "resolvida por rotação" (Figura 2.10(b)) [6].

Em materiais comuns, a retrodifusão, na qual os elétrons tomam um "*U-turn*" devido a colisões com defeitos do cristal, provoca um aumento da resistência elétrica. Na superfície de isolantes topológicos, tais processos de retrodifusão são completamente suprimidos de modo que o transporte de carga está num estado de baixa dissipação energética. Além disso, os elétrons nestes estados mantêm o alinhamento dos *spins*, conferindo um excelente desempenho no transporte elétrico [6,7].

Os estados de superfície ordinários são originados de modificação nas ligações químicas e das reconstruções nas superfícies dos semicondutores. Estes estados de superfície são facilmente modificados ou até mesmo destruídos, porque dependem das estruturas das ligações químicas e absorção na superfície. Pelo contrário, os estados de superfície em isolantes topológicos são robustos contra quase qualquer tipo de modificação superficial. Essa robustez ocorre devido a uma propriedade chamada invariância topológica, que não pode mudar enquanto o material permanecer isolante.

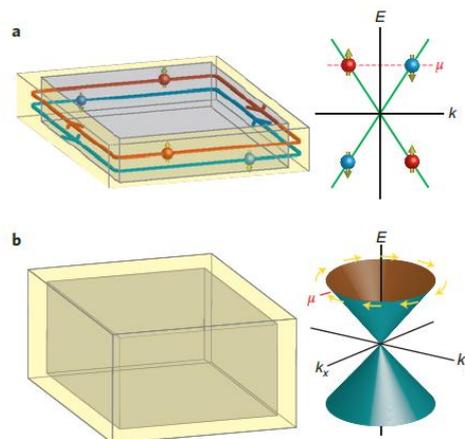


Figura 2.10. Estados eletrônicos presentes nos isolantes topológicos. (a) Isolante topológico 2D em que é mostrado o *spin-up* e o *spin-down* dos elétrons da corrente que se propaga pela superfície do isolante (esquerda) e o correspondente *spin* idealizado na estrutura dos estados de superfície (direita). (b) Superfície metálica de um isolante 3D (esquerda) e o correspondente *spin* idealizado na estrutura de bandas das superfícies de estado (direita) revelando como o spin de elétron gira à medida que seu momento se move na superfície de Fermi.

Fonte: Cui et al.2011

No caso concreto dos isolantes topológicos 3D, que são o alvo de estudo deste trabalho, o forte acoplamento *spin*-órbita presentes nestes materiais é responsável pela ocorrência de uma inversão de bandas do material, em que o mínimo da banda de condução

inverte com o topo da banda de valência. A consequência desta inversão conduz à formação de um isolante topológico caracterizado por uma topologia não trivial que passa a ser definido por um invariante, o chamado Z_2 . Além disso, a consequência física de se ter um material caracterizado por um invariante Z_2 é a condução por estados metálicos na superfície e um *bulk* isolante. A existência destes estados metálicos na superfície é o que diferencia um isolante topológico de um isolante convencional, como o Si ou GaAs. Embora as propriedades do *bulk* nos isolantes topológicos sejam similares aos isolantes comuns, os estados metálicos da superfície estão topologicamente protegidos possuindo uma dispersão linear com o cone de Dirac, como descrito pelo modelo de Kane-Mele [66]. O que distingue estes estados dos restantes estados de superfície de um isolante comum é o seu movimento *spin* helicoidal polarizado, que é o chamado momento de *locked spin*. A direção do *spin* destes estados é perpendicular ao vetor momento e numa primeira fase fica confiado à superfície do plano [66]. A existência de polarização do *spin* helicoidal no estado de superfície significa que ocorre uma corrente de *spin* sem dissipação de energia na superfície em equilíbrio. Isto acontece devido ao fato de não existir um fluxo de cargas, mas sim um fluxo de *spin* de momento angular na direção perpendicular à direção *spin*. A polarização do *spin* pode ser detectada por medidas de transporte usando o efeito de *spin* Hall. Quanto à identificação da estrutura do cone de Dirac e o transporte por estados de superfície pode ser realizada pelo método de ARPES. O transporte por estes estados de superfície é realizado por férmions de Dirac e o seu movimento é quiral, isto é, efetua-se apenas numa única direção evitando o retroespalhamento e consequentemente alocalização das funções de onda do portador.

O invariante Z_2 referido no texto anterior é um parâmetro fundamental dos isolantes topológicos e é representado pela letra ν , que no caso dos materiais 2D pode assumir dois números e nos materiais 3D assume 4 possíveis números ($\nu_0 \nu_1 \nu_2 \nu_3$). Em duas dimensões (2D), os isolantes topológicos são caracterizados pelo número topológico $\nu = 0, 1$, onde 0 corresponde ao isolante ordinário e 1 ao isolante topológico. O número ν é determinado a partir das funções de onda de Bloch que descrevem os estados eletrônicos do *bulk*. Assim, o isolante topológico é uma propriedade do *bulk*. Em três dimensões, existem quatro números topológicos ($\nu_0, \nu_1, \nu_2, \nu_3$), cada um podendo assumir os valores 0 e 1. O número ν_0 é o mais importante, pois permite distinguir entre um isolante topológico forte (STI) e um isolante topológico fraco (WTI). Se $\nu_0 = 1$, o sistema é um STI e os estados de superfície de *gap* nulo existem em todas as superfícies, independente dos detalhes da superfície. Se $\nu_0 = 0$, o sistema é definido como WTI onde os estados de *gap* nulo podem estar ausentes em algumas das superfícies. Para o STI, uma relação de dispersão típica para os estados de superfície é um

cone de Dirac similar ao grafeno, material no qual foi prevista teoricamente pela primeira vez a existência de estados topológicos [5].

Até o momento vários materiais e experimentos têm sido propostos para se investigar os estados topológicos. Trabalhos teóricos têm mostrado a possibilidade dos materiais Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 e Sb_2Te_3 serem isolantes topológicos [6] que, por possuírem apenas um cone de Dirac, são excelentes candidatos para a investigação experimental. De fato, trabalhos experimentais têm confirmado essas previsões [7, 8].

A detecção dos estados de superfície, entretanto, tem se revelado uma tarefa complicada devido à dificuldade de separar as componentes de transporte elétrico que ocorrem pelo *bulk* e pela superfície [36]. Algumas ferramentas experimentais têm sido utilizadas como medições de magnetorresistência em alto e baixo campo [15]. O efeito de fotocondutividade foi sugerido como uma potencial ferramenta para detectar transporte via estados de superfície e pode ser uma técnica promissora [14]. Este efeito de fotocondução será detalhadamente estudado neste trabalho.

2.6 Estrutura cristalina do Bi_2Te_3

O Bi_2Te_3 é um composto que se cristaliza na estrutura tretradimita (Figura 2.11), fazendo parte do grupo espacial $R\bar{3}m$. A célula unitária deste elemento é hexagonal e constituída por três camadas quántuplas (QL-*quintuple layers*), $\text{Te}^1\text{-Bi-Te}^3\text{-Bi-Te}^1$ [37] com ligações primárias iônicas e covalentes dentro das camadas. As camadas estão ligadas entre si através de ligações do tipo Van der Waals. Em termos de parâmetros de célula unitária, $a = 4.395 \text{ \AA}$ e $c = 30.44 \text{ \AA}$ [14]. Em relação aos componentes Bi_xTe_y , estes constituem uma serie homóloga de estruturas cristalinas, derivada do empilhamento sequencial de 2 blocos fundamentais constituídos por planos atômicos hexagonais fundamentais, como ilustra a Figura 2.11. O primeiro bloco é formado pela camada quántupla (QL) e o segundo bloco por uma camada dupla de telúrio. A interseção entre QLs adjacentes é fraca do tipo de Van der Waals, como referido anteriormente, e a interseção entre uma QL e uma TL (camada de telúrio) é mais forte, de natureza covalente. A presença de ligações de Van der Waals entre as camadas quántuplas faz destas o plano preferencial de clivagem [37].

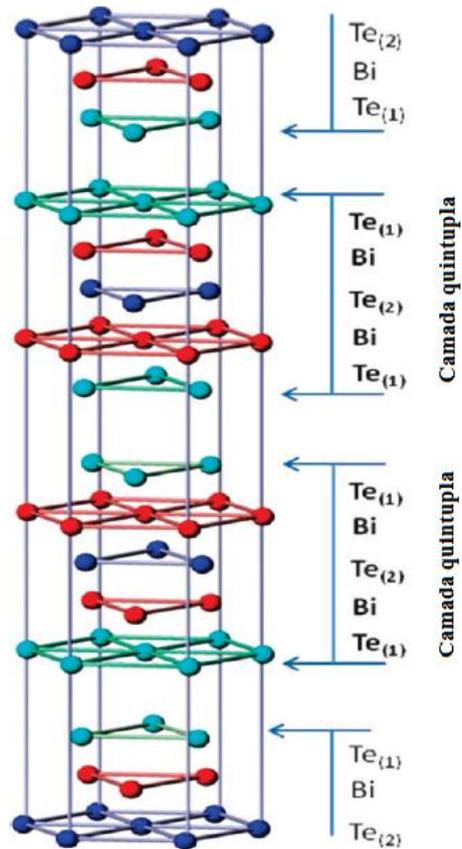


Figura 2.11. Estrutura cristalina do Bi_2Te_3 . As ligações $\text{Te}^{(1)}-\text{Te}^{(1)}$ são ligações fracas e as ligações $\text{Bi}-\text{Te}^{(1)}$ são ligações fortes. Fonte: Teweldebrhan et al. 2010.

O empilhamento destes blocos característicos da estrutura do composto forma uma série do tipo $(\text{Bi}_2)_M(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_N$ que é mostrada na Figura 2.12, onde M representa o número de BL (camadas de bismuto) e N o número de QLs do material. A série completa pode ser descrita como $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-\delta}$ em termos de déficit em telúrio δ , onde $\delta=3M/M+N$ [38,39]. A existência de camadas duplas de bismuto entre as camadas quintuplas gera uma tensão na rede cristalina, fazendo com que aconteça uma tendência em diminuir o espaçamento médio entre os átomos do mesmo plano.

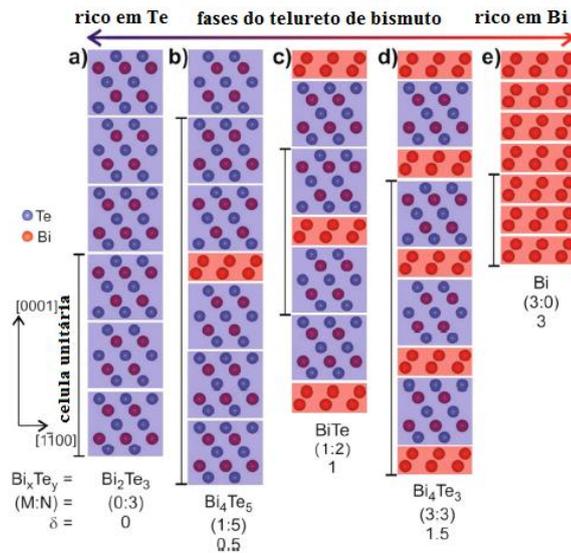


Figura 2.12. Representação estrutural de algumas fases do cristal de Bi_xTe_y , segundo a ordem da série homóloga $(\text{Bi}_2)_M(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_N$: (a) Bi_2Te_3 , (b) Bi_4Te_5 , (c) BiTe , (d) Bi_4Te_3 e (e) Bi . Os blocos de camadas quintuplas de Bi_2Te_3 e bicamadas de Bi estão representados com o fundo violeta e vermelho, respectivamente. A série inteira pode ser representada como $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-\delta}$, onde $\delta = 3M/(M+N)$ é o déficit em Te. Fonte: Fornari et al. 2016

Neste trabalho pretende-se estudar três amostras da série homóloga ilustrada na Figura 2.12. Uma amostra com uma oferta maior de telúrio e outra com uma menor oferta, isto é, mais rica em Bismuto, com espessura e temperatura de substrato igual, e uma terceira com uma temperatura de substrato e espessura diferente das anteriores.

2.7 Estrutura de bandas do Bi_2Te_3

No composto Bi_2Te_3 ocorre naturalmente uma inversão de bandas devido a um forte acoplamento *spin*-órbita presente na estrutura eletrônica. A Figura 2.13 ilustra a ocorrência da inversão de bandas, em que o topo da banda de valência inverte com o mínimo da banda de condução. Esta inversão é condição essencial para que ocorra uma mudança de topologia e o material passe a se comportar como um isolante topológico.

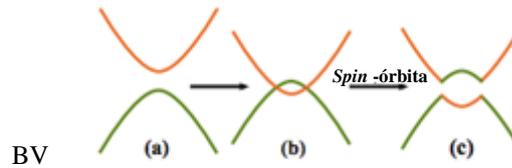


Figura 2.13. Representação esquemática da inversão de bandas que ocorre naturalmente no Bi_2Te_3 devido ao forte acoplamento *spin*-órbita deste composto. (a) estrutura de bandas antes da inversão, (b) união do mínimo da banda de condução com o topo da banda de valência e (c) inversão da banda de valência com a banda de condução.

A estrutura de bandas Bi_2Te_3 é apresentada na Figura 2.14. Nesta figura observa-se a estrutura de bandas sem acoplamento *spin*-órbita (SO) e verifica-se a existência de um *gap* direto no ponto Γ da zona de Brillouin de aproximadamente 0.14 eV à temperatura ambiente.

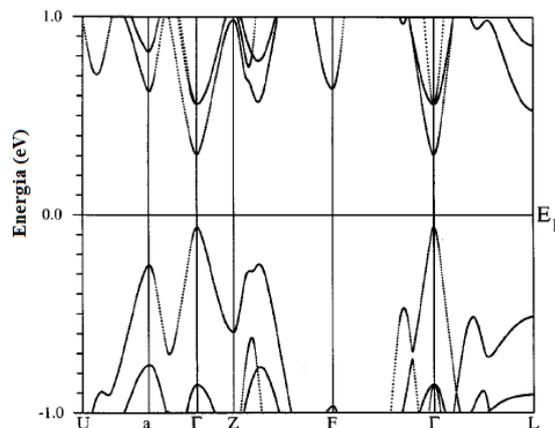


Figura 2.14. Estrutura de bandas do composto de Bi_2Te_3 sem acoplamento *spin*-órbita.

Fonte:Larson et al.2000

A presença de acoplamento *spin*-órbita induz modificações na estrutura de bandas do Bi_2Te_3 próximo à energia de Fermi, isto é, move o fundo da banda de condução para baixo, relativo à banda de valência obtida sem acoplamento SO no ponto Γ , conforme mostrado na Figura 2.15. O acoplamento *spin*-órbita provoca uma hibridização próxima do ponto Γ e origina dois máximos na banda de valência chamados de v_1 e v_2 e um mínimo na banda de condução c_0 , e acrescenta mais dois mínimos de camadas superiores c_1 e c_2 . Esta hibridização acontece devido às diferentes interações *spin*-órbita entre os Bi e Te. A estrutura com a presença de efeito do acoplamento SO apresenta um pequeno *gap* 0.13 eV e dois diretos 0.27 e 0.23 eV entre v_1 e c_0 , v_1 e c_1 e v_2 e c_2 respectivamente [40].

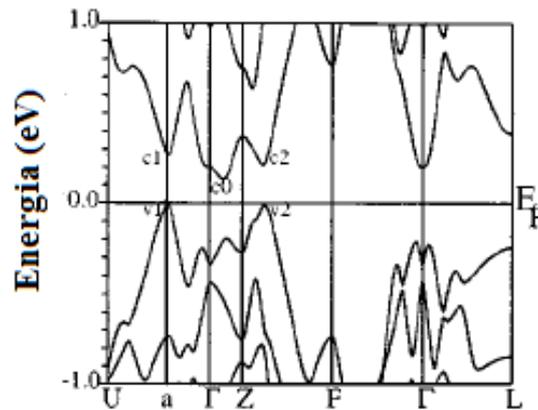


Figura 2.15. Estrutura de bandas do composto de Bi_2Te_3 com acoplamento spin-orbita..

Fonte:Larson et al.2000

O conhecimento das propriedades descritas nesta seção sobre os filmes de Bi_2Te_3 vão permitir uma maior compreensão dos fenômenos de transporte elétrico e de magnetotransporte que irão ser observados e discutidos detalhadamente no capítulo dos resultados e discussão.

2.8 Caracterização de transporte elétrico

2.8.1 Fotocondutividade

O fenômeno da fotocondutividade tem sido utilizado como uma importante ferramenta para investigar a presença de estados localizados dentro da estrutura de bandas de semicondutores [4]. O estudo deste efeito tem contribuído para conhecimento básico necessário para desenvolvimento de novos dispositivos optoeletrônicos mais eficientes e que consigam responder às exigências do avanço tecnológico ocorrido nas últimas décadas [11, 41,42]. O fenômeno de fotocondutividade baseia-se essencialmente na definição de três grandezas básicas: fotosensibilidade, resposta espectral e velocidade de resposta. No entanto a fotoresposta pode ser de três tipos: positiva, negativa e persistente. A fotocondutividade é positiva quando o material sob estímulo da iluminação apresenta um aumento na condução e diminuição da resistência elétrica. A resposta negativa ocorre quando o estímulo luminoso

leva a uma diminuição da condutividade elétrica do material. Já a fotocondutividade persistente surge quando a luz é removida e o tempo de retorno da condutividade ao seu valor original é muito maior do que seria para um semiconductor cristalino sem desordem. A Figura 2.16 ilustra o efeito da luz com um determinado comprimento de onda, quando esta incide num material, conduzindo ao fenômeno da fotocondutividade. Quando a luz incide em um semiconductor, e se o seu comprimento de onda for igual ou maior que a sua banda proibida ($h\nu \geq E_g$), ocorre a promoção de um portador de carga da banda de valência para a banda de condução (processo representado pela seta vermelha). Se o semiconductor for do tipo n , os portadores de carga, neste caso os elétrons (representado pela letra e^- , na Figura), ao serem promovidos para a banda de condução iniciam o processo de fotocondutividade. Se o semiconductor for do tipo p , a saída de um elétron para a banda de condução cria um buraco (representado pela letra b^+ , na Figura) na banda de valência, e inicia assim o processo de fotocondução.

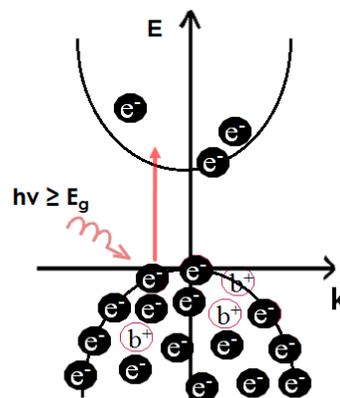


Figura 2.16. Representação do fenômeno da fotocondução num material semiconductor. Quando se incide uma determinada luz sobre um material, se a sua energia for maior que a energia de gap , E_g , ocorre a promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução, dando origem ao efeito da fotocondução.

Em termos de literatura, é possível verificar que a fotocondutividade tem sido um tema recorrente no estudo e na compreensão de transporte elétrico associados aos materiais semicondutores, em especial dos semicondutores de gap estreito [2,3]. Além disso, o efeito de fotocondutividade persistente (FCP) é uma importante ferramenta para determinar os valores das energias associadas aos níveis de defeitos causados por impurezas.

Muitos semicondutores exibem fotocondutividade persistente, como exemplificado na Figura 2.17, após a iluminação ser removida. A fotocondutividade persistente pode durar longos períodos de tempo, podendo chegar a dias [12].

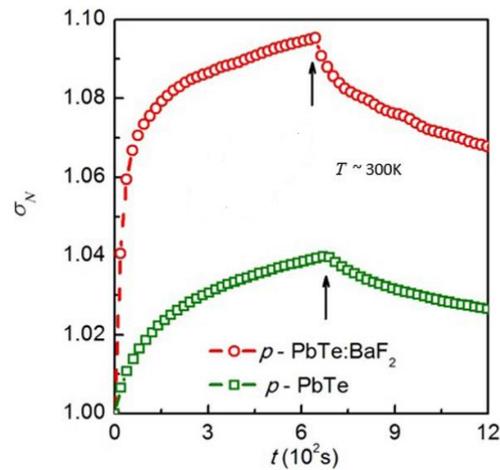


Figura 2.17. Fotocondutividade normalizada (σ_N) em função do tempo para os filmes PbTe:BaF₂ e PbTe do tipo p a 300K. As setas indicam o momento em que o *led* foi desligado. As amostras foram iluminadas com um *led* azul. Fonte: Castro et al.214

Este efeito de persistência tem sido amplamente verificado e estudado em vários semicondutores, tais como ligas de GaAsN [43], heteroestruturas de AlGaIn/GaN [44], filmes de PbTe e PbTe:BaF₂ [12]. Ao longo dos últimos, e de acordo com Furdyna et al. (1993-I), tem sido propostos vários mecanismos para explicar a origem deste fenômeno, mas apenas duas interpretações foram seguidas. A primeira explicação baseia-se na existência de barreiras de potenciais, localizadas entre os diferentes níveis de energia. Estas barreiras de potencial encontram-se presentes geralmente nas superfícies, interfaces ou em torno de impurezas. A presença destes defeitos microscópicos cria locais de aprisionamento, os chamados “traps”, dos portadores de carga foto gerados impedindo a sua recombinação. A validade desta primeira proposta foi conseguida por Queisser e Theodorou [46], que observaram a existência destas barreiras de potencial em estruturas de GaAs, nas interfaces entre camadas. A segunda explicação para o surgimento de fotocondutividade persistente, segundo os mesmos autores [45] supõe a presença de barreiras de potenciais microscópicas que ocorrem em torno de centros de defeitos como resultado da emissão de portadores presos nesses locais. Em baixas temperaturas, estas barreiras microscópicas impedem que os portadores sejam recapturados. A origem mais comum destas barreiras de potencial microscópicas deve-se ao relaxamento da rede cristalina em torno do defeito. Esse mecanismo é conhecido por *the large lattice relaxation* (LLR) proposto por Lang, Logan e Jaros [45].

O efeito de fotocondutividade negativa (FCN), ou seja, a redução da condutividade elétrica sob iluminação, tem atraído atenção devido ao seu potencial para aplicação no

desenvolvimento de novos dispositivos optoeletrônicos e memórias não-voláteis [41, 3]. Na Figura 2.18, é possível observar o fenômeno da fotocondutividade negativa, quando o material, neste caso, a estrutura de grafeno-MoS₂ é iluminada com um led infravermelho e sua corrente diminui, o que significa que a sua resistência aumenta, tendo em conta que a tensão se mantém constante. Neste caso, como a resistência aumenta quando o material é iluminado, a condutividade consequentemente diminui.

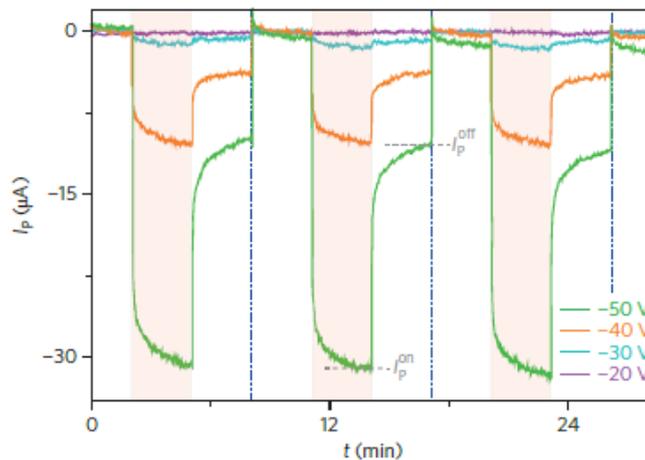


Figura 2.18 Corrente normalizada em função do tempo. As medições foram realizadas em estruturas híbridas de grafeno-MoS₂ com a utilização de um *led* emissor de infravermelho a tensão e temperatura constante. Nesta figura observa-se o efeito de fotocondução negativa, em que a condutividade é reduzida quando a luz é ligada (on)

Fonte: Roy et al. 2014.

A FCN pode ser causada por uma redução da mobilidade de portadores de carga (ex. elétrons) na banda de condução e simultaneamente por uma recombinação elétron-lacuna na banda de valência, diminuindo o número de lacunas, levando assim a uma diminuição da condutividade [10]. Este efeito pode ainda estar relacionado com o desequilíbrio que ocorre entre as taxas de geração e recombinação que se dá entre os níveis de defeito localizados na banda proibida e as respectivas bandas de condução e valência. Se a razão entre a taxa recombinação/geração for muito elevada significa que a recombinação é mais evidente, conduzindo ao aparecimento da fotocondutividade negativa [2,3].

Entre os materiais mais recentes investigados que exibem o efeito FCN estão: nanocamadas de MoS₂ [48], filmes de InAs [49], filmes de In₂Se₃ [10], GaAs, ligas de Au:Ge, Cd_{1-x}Fe_xSe, *n*-PbTe [10], grafeno[50], estruturas híbridas de grafeno-MoS₂ [47] só para citar alguns exemplos. Para a maioria destes materiais, o efeito FCN é uma consequência de níveis

de armadilha (*trap*) dentro da banda proibida. Para o filme PbTe:Ga do tipo *n*, o efeito FCN foi detectada a baixas temperaturas ($\sim 4,2\text{K}$) e foi descrito como um resultado dos processos de geração e de recombinação no sistema de níveis de impurezas, introduzidas pelos átomos de Ga em PbTe [51].

No caso específico dos filmes que se pretende estudar neste trabalho, $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ e Bi_2Te_3 , devido ao seu ótimo desempenho em sensores e fotodetetores [1], o estudo sobre o comportamento destes filmes à fotocondução é uma ferramenta fundamental. A investigação deste efeito contribui para o estudo de possíveis níveis de defeitos e impurezas presentes nestes materiais, o que pode contribuir para o melhoramento do desempenho dos dispositivos optoeletrônicos. Estes níveis de defeitos ou impurezas têm forte influência no modo como o semicondutor se comporta sob efeito de iluminação [2], como será visto no capítulo Resultados e discussão.

Para compreender quantitativamente o efeito da luz num semicondutor é fundamental compreender como a sua condutividade se comporta na ausência de iluminação. Sendo assim, num semicondutor a condutividade elétrica pode ser determinada por,

$$\sigma_0 = q(n_0\mu_{n_0} + p_0\mu_{p_0}) \quad (2.27)$$

Onde n_0 e p_0 são a concentração de elétrons e buracos respectivamente, μ_{n_0} e μ_{p_0} são a mobilidade de elétrons e buracos, e q é a carga do elétron.

Quando o material é sujeito à luz, ocorre uma variação na condutividade dada por,

$$\Delta\sigma = \sigma_L - \sigma_0 \quad (2.28)$$

Considerando que no escuro a condutividade é dada por um único portador tem-se que

$$\sigma_0 = qn_0\mu_0 \quad (2.29)$$

$$\sigma_0 + \Delta\sigma = (n_0 + \Delta n)q(\mu_0 + \Delta\mu) \quad (2.30)$$

A variação da fotocondutividade pode ser descrita por,

$$\Delta\sigma = q\mu_0\Delta n + (n_0 + \Delta n)q\Delta\mu \quad (2.31)$$

A equação prevê o efeito de fotocondutividade negativa já que as quantidades Δn e $\Delta\mu$ podem ser negativas devido a efeito de localização em níveis de defeitos.

2.8.1.1 Tipos de recombinação

Quando os elétrons absorvem uma determinada energia e conseqüentemente são promovidos para um nível superior, deixam um estado disponível na banda de valência. Este fenômeno é conhecido por geração. Porém, o sistema tende a voltar ao estado fundamental, quando a fonte de energia é removida. Após a remoção da fonte de energia os portadores retomam assim ao seu estado fundamental, isto é, ao seu estado de equilíbrio.

Existem vários tipos de recombinação presentes nas ligas à base de PbTe. Estes mecanismos podem ser o Shockley-Read, radiativo e Auger [52]. Estes mecanismos de recombinação encontram-se ilustrados na Figura 2.19.

a) Mecanismo de recombinação Shockley-Read

O mecanismo de recombinação *Schockley-Read* ocorre entre os níveis de energia existentes dentro da banda proibida, isto é, os chamados estados localizados e as bandas de valência e condução. Estes estados localizados surgem devido à existência de defeitos de rede causadas por vacâncias, interstícios ou impurezas que gerem na região da banda proibida as chamadas armadilhas (*traps*).

Nos semicondutores do grupo IV-VI foi observado este tipo de mecanismo de recombinação a baixas temperaturas ($T < 150\text{K}$) [53]. No caso específico das ligas de PbTe este tipo de mecanismo foi identificado como verificado na referência [54]. O tempo de recombinação Schockley-Read pode ser determinado pela equação [54]:

$$\tau_{SR} \sim \exp\left(-\frac{E_g - E_r}{kT}\right) \quad (2.32)$$

E_r representa a energia de separação entre o centro de recombinação e a extremidade da banda.

b) *Mecanismo de recombinação radiativa,*

A recombinação radiativa ocorre quando os elétrons da banda de condução recombinam-se com os buracos na banda de valência, emitindo um fóton de energia. Este mecanismo é comum em semicondutores de *gap* estreito.

O mecanismo da recombinação radiativa surge em semicondutores de *gap* estreito, o que significa que o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência devem estar situados no mesmo valor K da zona de Brillouin (semicondutores de *gap* direto) [53]

c) *Mecanismo de recombinação Auger*

A recombinação Auger acontece devido às interações colombianas dos portadores livres. A energia da recombinação elétron-elétron fornece energia a uma terceira partícula, seja um elétron (transição elétron-elétron) ou de um buraco (transição buraco-buraco). O portador livre absorve a energia de recombinação e é empurrado para um estado excitado na banda de condução, no caso dos elétrons ou para a banda de valência no caso dos buracos.

O tempo de recombinação de Auger por ser determinado pela expressão [54],

$$\tau_A^{-1} = (2\pi)^{5/2} \frac{N^*}{N^2} n^2 \frac{e^4}{\epsilon_\infty^2} (kT)^{1/2} E_g^{-7/2} \frac{\hbar^3}{m_l^{1/2} m_t^{3/2}} \exp\left(\frac{-rE_g}{2kT}\right) \quad (2.33)$$

Onde N^* é o número de vales dentro da banda de valência e N é o número de vales dentro da banda de condução. $r = m_t/m_l$ é a relação entre a massa efetiva transversal e longitudinal.

A Figura 2.19 ilustra os três tipos de recombinação: a recombinação Shockley-Read (a), a recombinação radioativa (b) e a recombinação Auger (c). Como os filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ possuem um nível de defeito e um nível $4f$ dentro da banda proibida, e são estes níveis que influenciam o mecanismo de recombinação dos portadores de carga [2], a recombinação Shockley-Read é o mecanismo presente nestes filmes.

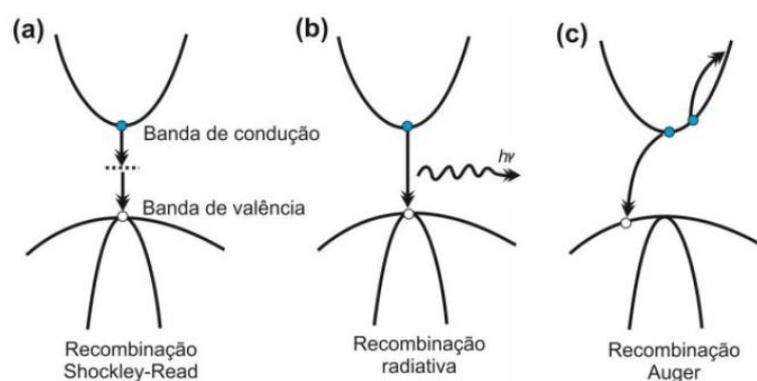


Figura 2.19. Esquema ilustrativo dos três tipos de recombinação mais comuns nos semicondutores IV-VI.

Fonte: Silva 2015

O conhecimento teórico dos fenômenos associados à fotocondutividade e como estes se relacionam com os mecanismos de transporte elétrico são necessários para a compreensão dos efeitos de fotocondução observados nos resultados que são apresentados e discutidos no capítulo 4.

2.9 Níveis de defeito

2.9.1 Níveis de defeito do PbTe e $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$

O estudo de níveis de defeito em semicondutores de *gap* estreito é fundamental para o desenvolvimento de novos dispositivos optoeletrônicos [55, 56]. Existem dois tipos de nível de defeitos: o raso e o profundo. Os níveis de defeito rasos se localizam próximos às extremidades das bandas e surgem devido ao potencial de longo alcance gerados pela presença de defeitos estruturais, como os defeitos intersticiais e de impureza. Este potencial ocorre devido às forças eletrostáticas entre cargas. Os níveis de defeito profundos são níveis que se localizam normalmente no meio da banda proibida. Estes níveis resultam de potenciais de curto alcance que se formam devido à diferença de potencial químico entre os átomos da rede hospedeira e as impurezas, ou devido as distorções na rede [57]. Em semicondutores de *gap* estreito, os níveis de defeito não surgem apenas devido a um potencial de curto alcance, mas também devido a um potencial de Coulomb de longo alcance. Acredita-se que os níveis

rasos provenientes das impurezas influenciam a magnitude e o tipo de condutividade elétrica. No entanto, os níveis de defeito profundos provocam modificações mais acentuadas na concentração de portadores de carga e no seu tempo de meia vida [57].

Inicialmente os níveis de defeito profundos eram classificados de acordo com a sua energia da barreira de potencial e se considerava que ficavam aproximadamente 100meV separados da extremidade da banda seguinte [55]. Posteriormente, um modelo teórico mostrou que a localização dos níveis de defeito não estava relacionada diretamente com a sua energia de barreira de potencial e que não segue necessariamente a extremidade da banda mais próxima quando a estrutura de bandas de acolhimento é variável, como é o caso das ligas [57,58].

Na Tabela 2.2 são apresentados os valores da banda proibida de energia, da energia de ligação dos níveis de defeito e da sua variação com a temperatura para alguns compostos de calcogenetos de chumbo, PbS, PbSe, PbTe. Nesta tabela observa-se que a energia de ligação do nível de defeito está relacionada com o valor do *gap* de energia do material e que esta energia de ligação depende da temperatura a que está a amostra. Estes valores de energia de ligação podem ser determinados através de alguns métodos experimentais, tais como, efeito Hall, fotocondutividade, fotoresposta espectral e fotocondutividade transiente [55].

Tabela 2.2. Energia de *gap* (E_g) e Energia de ligação dos níveis de defeito (E_T) no PbS, PbSe e PbTe. No caso da energia de ligação, o zero da escala é a extremidade da banda de condução [55].

Composto	E_g a 0 K (meV)	E_T a 0K (meV)	dE_T/dT (meV/K)
PbS	286	-210	-
PbSe	165	-20	-20
PbTe	190	-16	0.38

Para além da energia de ligação do nível de defeito, a energia de ativação é outro parâmetro de caracterização. Através do conhecimento deste parâmetro é possível obter a localização do nível de defeito dentro da banda proibida. Na Figura 2.20 é possível observar a variação da energia de activação em função da temperatura, no PbTe. Nesta Figura verifica-se que a energia de ativação, para o caso do PbTe, aumenta com o aumento da temperatura, o

que indica que a localização do nível de defeito dentro da banda proibida varia consoante a temperatura a que está a amostra [55].

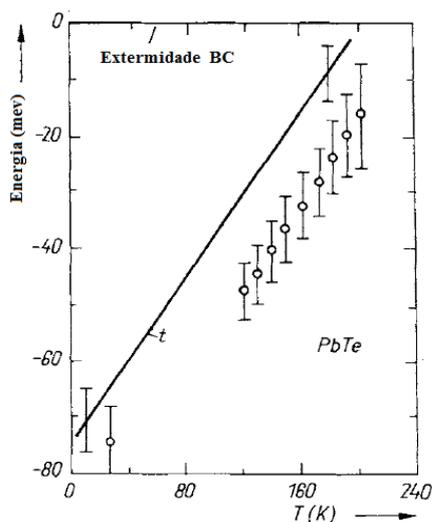


Figura 2.20. Energia de ativação óptica (o) e térmica (t) dos níveis de defeito no PbTe em função da temperatura.

Fonte: Lischika 1986.

No entanto, a energia de activação dos níveis de defeito em semicondutores de *gap* estreito não é apenas influenciada pela temperatura, mas também pela concentração do elemento dopante na liga [55], como é o caso do Sn, nas ligas de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ e o Eu nas ligas de $Pb_{1-x}Eu_xTe$. Na Figura 2.21 é apresentada a variação da energia de ativação com a concentração de Sn. Nesta figura é possível observar que a energia de ativação diminui com o aumento da concentração de Sn, assim como a energia da banda proibida também diminui com a concentração.

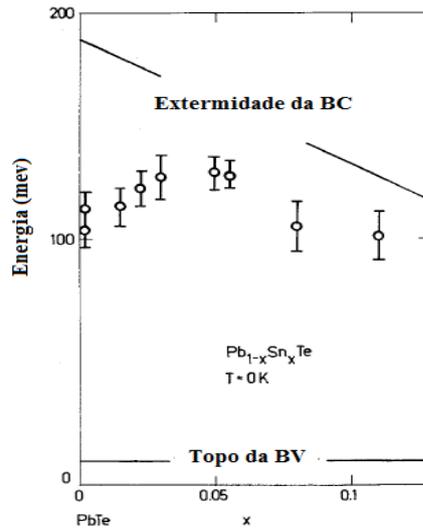


Figura 2. 21. Variação da energia de activação em função da concentração de Sn (x)

Fonte: Lischka, 1982.

Outro parâmetro fundamental para a caracterização dos níveis de defeito é a secção transversal de captura dos portadores (secção de choque) S_n e S_p (n, de elétron e p de buraco) que normalmente são obtidos por fotocondutividade transiente (a amostra é submetida a pequenos pulsos de luz, com um determinado comprimento de onda). Para o caso dos filmes de PbTe do tipo p , a secção transversal de captura do elétron é cerca de 10^{-20} cm², enquanto a secção transversal de captura do buraco é maior, cerca de 30 vezes. Isto significa que o conhecimento dos valores das secções transversais possibilita a identificação do tipo de nível de defeito, se aceitador ou doador. Neste caso, como a S_p é maior que S_n trata-se de um nível de defeito aceitador, em que os electrões dos níveis ocupados exercem uma força de atracão de Coulomb sobre os buracos livres. Se o S_n for maior que S_p , tratar-se-á de um nível de carácter doador.

A densidade de defeitos N_d é um parâmetro cujo valor varia consoante ao tipo de liga e está associado aos defeitos intrínsecos do material e pode ser obtido através das medidas de magnetoresistencia (MR). No caso dos sistemas desordenados como as ligas de $Pb_{1-x}Eu_xTe$, as curvas de MR apresentam um comportamento linear em vez de parabólico [62]. Este comportamento linear indica que a densidade de defeitos pode ser obtida recorrendo à seguinte expressão:

$$\frac{[\rho(B,T) - \rho(0,T)]}{\rho(0,T)} = N_d B / \pi n^2 e \rho(0,T) \quad (2.34)$$

onde ρ corresponde à resistividade do material. Assim, através da inclinação da curva magnetoresistencia (MR) é possível extrair o valor da densidade de defeito N_d . A densidade de níveis de defeito tal como o conhecimento dos valores das secções de captura dos portadores de carga é fundamental para se estudar a influência da presença de níveis de defeito na condutividade elétrica no material. Esta influência é dada através da determinação das taxas de geração e recombinação. A taxa de geração é representada por g_{vd} , que é a geração entre a banda de valência (v) e o nível de defeito (d) (localizado dentro da banda proibida) e por g_{dc} que corresponde à geração entre o nível de defeito e a banda de condução (c). A taxa de recombinação é descrita por r_{dv} , que diz respeito à recombinação entre o nível de defeito e a banda de valência e por r_{cd} que corresponde à recombinação entre a banda de condução e o nível de defeito. O desequilíbrio entre as taxas de geração e recombinação estão na origem das diferentes respostas de fotocondutividade, descritas anteriormente.

As taxas de geração e recombinação podem ser determinadas segundo as seguintes expressões,

$$r_{dv} = pn_d v S_p \quad (2.35)$$

$$r_{cd} = n(N_d - n_d) v S_n \quad (2.36)$$

$$g_{vd} = (N_d - n_d) N_v v S_p \exp\left(-\frac{E_g - E_d}{KT}\right) \quad (2.37)$$

$$g_{dc} = n_d N_c v S_n \exp\left(-\frac{E_d}{KT}\right) \quad (2.38)$$

onde N_D corresponde à densidade de centros de defeito e n_d à densidade de centros de defeitos ocupados, v à velocidade térmica dos portadores de carga livres, S_p e S_n representam as secções transversais de captura dos buracos e elétrons respectivamente. E_g corresponde à energia da banda proibida, E_d é a energia de ativação do nível de defeito, N_c e N_v são as densidades efetivas de estados na banda de condução e valência respectivamente.

As equações acima transcritas foram retiradas da referencia Lischka et al.1984 [58] e simuladas para o caso dos filmes de PbTe. Neste trabalho estas expressões sofrem ainda algumas alterações de modo a serem adaptadas aos filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ conforme visto no capítulo de resultados e discussão.

2.9.2 Defeitos estruturais e níveis de defeitos no Bi_2Te_3

Os defeitos estruturais no Bi_2Te_3 podem ser substitucionais ou vacâncias. Estes defeitos são determinantes no tipo de amostra, isto é, se a maioria dos portadores de carga no volume será composta de buracos ou de elétrons. Os defeitos substitucionais podem ser de dois tipos Bi_{Te} e Te_{Bi} . No caso do Bi_{Te} , um átomo de bismuto substitui um átomo de telúrio. Pelo fato de o bismuto possuir um elétron de valência a menos do que o telúrio, este defeito atua como um nível aceitador. Este defeito ocorre predominantemente na posição atômica do Te^1 , uma vez que a probabilidade de ocorrer substituição de Te^2 por Bi é muito menor. Isto porque os átomos de Te^2 estão mais fortemente ligados do que os átomos de Te^1 , que se encontram nas bordas da camada quántupla. No entanto, o defeito Te_{Bi} surge quando um átomo de telúrio substitui um átomo de bismuto. Como o Te contém um elétron de valência a mais do que o bismuto, este defeito atua como um nível doador. Pelas mudanças que ocorrem ao nível de Fermi, conclui-se que no caso do $\text{Bi}_{\text{Te}1}$ e $\text{Bi}_{\text{Te}2}$, um nível aceitador é formada no topo da banda de valência, o que conduz a uma condução do tipo p . No caso do Te_{Bi} , um nível doador próximo da banda de condução é formado, induzindo a uma condução do tipo n [59].

Os defeitos por vacâncias surgem devido a uma ausência de um átomo na estrutura cristalina. V_{Bi} é uma vacância que ocorre quando os elétrons são removidos da banda de valência. Como esta banda se encontra preenchida por um total de oito elétrons e se cinco elétrons forem removidos, fica-se com *deficit* de elétrons. O que significa que o V_{Bi} actua como aceitador triplo. Na vacância V_{Te} , como o átomo de telúrio possui seis elétrons de valência, este ao ser removido da estrutura, faz com que surjam dois elétrons na banda de condução a mais. Isto significa que o V_{Te} é um doador duplo [59].

A formação destas vacâncias na estrutura do Bi_2Te_3 depende da energia necessária para a sua formação. Estas energias de formação dependem da estequiometria do material [59], por exemplo, a energia de formação do Te^2 é maior que a energia de formação do Te^1 . Esta diferença deve-se ao fato de os átomos de Te^1 se encontrarem ligados por ligações de Van der Waals.

A germinação é outro defeito que pode ocorrer durante o crescimento, e resulta de erros na sequência de empilhamento durante o processo de crescimento do telureto de bismuto. Na estrutura do telureto de bismuto que possui uma simetria hexagonal, os eixos principais de simetria se encontram distantes de 120 graus um do outro. Quando ocorre germinação estes eixos principais surgem girados 60 graus uns em relação aos outros, como representado na Figura 2.22.

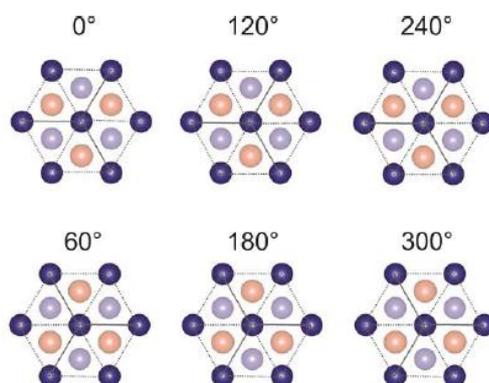


Figura 2.22 Representação da simetria de rotação da estrutura do telureto de bismuto. Os azimutes principais se apresentam a cada 120° e os azimutes germinados ocorrem girados de 60° do eixo principal.

Fonte: Fornari 2017.

Os defeitos estruturais devido à ocorrência de germinação podem ser identificados e quantificados através de varreduras azimutais por meio de medidas de difração de raios-X de alta resolução.

O conhecimento teórico das propriedades físicas estruturais e elétricas dos filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ e Bi_2Te_3 constitui uma ferramenta necessária para a compreensão dos resultados apresentados no capítulo dos resultados e discussão.

3 Material e métodos

No presente capítulo, será apresentada o método de crescimento dos filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ e Bi_2Te_3 em estudo. Será ainda feita uma breve descrição do procedimento utilizado para a realização das medições de fotocondutividade nos filmes $Pb_{1-x}Eu_xTe$ e Bi_2Te_3 . O capítulo é finalizado com a técnica utilizada para efetuar as medições de magnetotransporte nas amostras de Bi_2Te_3 .

3.1 Características de crescimento dos filmes $Pb_{1-x}Eu_xTe$ e Bi_2Te_3

Com a finalidade de obter filmes com o mínimo de impurezas, oxidação e com elevada precisão nas suas dimensões foi utilizado o método de epitaxia por feixe molecular (MBE – *Molecular Beam Epitaxy*) para o crescimento dos filmes. Os filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ do tipo p e os filmes de Bi_2Te_3 foram produzidos no laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). As amostras foram crescidas sobre substratos de BaF_2 , clivados na direção [111].

Os filmes foram crescidos em um equipamento Riber 32P, instalado no LAS/INPE, equipado com oito fontes, contendo cargas sólidas de $PbTe$, duas de Te , BaF_2 , $PbTe$, $SnTe$, CaF_2 , Eu e Bi_2Te_3 . O controle de formação dos filmes foi realizado *in situ*, através da técnica de difração de elétrons emergentes de reflexão rasante de alta energia (*RHEED - Reflection High Energy Diffraction*), que permite investigar o modo e a dinâmica de crescimento das camadas.

O sistema de MBE é constituído por três câmaras de vácuo, feitas com aço inoxidável, a fim de evitar qualquer oxidação. Estas três câmaras se dividem em câmara de carregamento (de alto vácuo), câmara de preparação (de ultra alto vácuo (UAV)) e câmara decrescimento (de ultra alto vacuo) separado por válvulas interpostas entre as câmaras contíguas. Estas válvulas, quando fechadas, asseguram o isolamento absoluto das câmaras adjacentes. A câmara de carregamento permite a introdução de substratos e a retirada de amostras do sistema e deverá ser mantida em alto vácuo, com pressão em torno de 10^{-7} Torr. Esta câmara é a interface do MBE com o usuário. A câmara de preparação é destinada à degaseificação do substrato e pode ser utilizada para tratamento térmico das amostras. Esta câmara é mantida também em UAV. Por último, na câmara de crescimento, é onde são depositados os filmes

epitaxiais. Nesta câmara, encontram-se afixados um conjunto de fontes (células de efusão) ou cargas sólidas que produzem os feixes atômicos ou moleculares, Figura 3.1. As cargas sólidas foram enumeradas no texto acima.

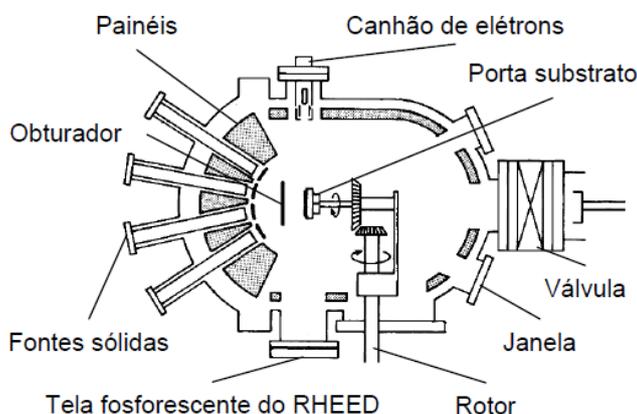


Figura 3.1 Visão geral da câmara de crescimento do MBE, onde são crescidos os filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$.

Para o crescimento dos filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ foram utilizadas três células de efusão, a do PbTe, a de Te_2 e a de Eu. O fluxo do feixe de cada célula foi medido usando um monitor de fluxo “*ion-gauge*”. A temperatura do substrato, BaF_2 , foi mantida fixa a $208.5^\circ C$ durante o crescimento, que durou em média 2h. A taxa de deposição foi de 3.89 \AA/s , provendo uma espessura final em todos os filmes, de $2.8 \mu m$. Para obtenção das diferentes concentrações de Eu, foram variadas as razões entre os fluxos de PbTe e Eu. A célula de Te_2 foi utilizada como ajuste estequiométrico, uma vez que a célula de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ tem excesso de chumbo. As vacâncias de Pb funcionam como fonte de buracos no PbTe, sendo possível controlar o tipo de portadores, substituindo átomos de Pb por átomos de Te através da variação do fluxo da célula de Te_2 .

Para o crescimento dos filmes de Bi_2Te_3 , foram utilizadas uma célula de efusão carregada com fonte sólida de Bi_2Te_3 e duas células de efusão carregadas com fontes extras de Te com 99.9999 % de pureza. A carga sólida de telureto de bismuto foi preparada na estequiometria nominal Bi_2Te_3 a partir dos elementos Bi e Te, comercialmente disponíveis com 99.999 % e 99.9999 % de pureza, respectivamente. Estes filmes, tal como os filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$, foram crescidos sob um substrato de BaF_2 . O flureto de bário possui uma estrutura cristalina cúbica e o plano (111) é o preferencialmente usado para o crescimento dos filmes em estudo. Use-se o plano (111) devido ao fato do BaF_2 possuir ligações fracas, do tipo Van der Waals, entre os átomos de flúor, facilitando a clivagem no plano (111)

A grande vantagem da utilização deste composto como substrato na epitaxia de filmes de compostos IV-VI deve-se ao seu parâmetro de rede que é muito semelhante aos elementos desta família, 6.200 Å.

Neste estudo pretende-se investigar diferentes tipos de filmes com as condições de crescimento descritas na tabela 3.

Tabela 3.1. Descrição dos parâmetros de crescimento dos filmes de Bi_2Te_3 . Na tabela são apresentados os valores do nome da série, a oferta de telúrio ϕ_{Te} presente nos filme, a temperatura do substrato e a espessura da amostra.

Nome da série	Oferta de telúrio (ϕ_{Te})	Temperatura do substrato (C)	Espessura do filme (nm)
15008	1	260	150
15025	0	260	150

A oferta de telúrio ϕ_{Te} é determinada através da seguinte expressão,

$$\phi_{\text{Te}} = \text{BEP}_{\text{Te}} / \text{BEP}_{\text{Bi}_2\text{Te}_3} \quad 3.1$$

Onde BEP_{Te} é a pressão equivalente do feixe de Te e o $\text{BEP}_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$ é a pressão equivalente do feixe de Bi_2Te_3 .

3.2 Efeito de Hall

As medidas de efeito de Hall são uma importante ferramenta para determinação de alguns parâmetros cruciais à caracterização dos filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ e Bi_2Te_3 , tais como, densidade de buracos, resistividade e mobilidade de portadores de carga em função da temperatura. Através do cálculo da constante Hall, é possível determinar a concentração de portadores, desde que as características geométricas da amostra sejam bem conhecidas. A equação que se segue abaixo expressa a densidade de corrente,

$$\vec{J} = \vec{\rho} \vec{E} = \sigma \vec{E} \quad (3.1)$$

sendo que,

$$\begin{pmatrix} J_X \\ J_Y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{XX} & -\sigma_{XY} \\ \sigma_{YX} & \sigma_{YY} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_X \\ E_Y \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

Da matriz dada pela equação 3.2 anterior é possível deduzir que,

$$\sigma_{xx} = \frac{ne^2\tau/m^*}{1+w_c^2\tau^2} \quad (3.3)$$

$$\sigma_{yy} = \frac{ne^2w_c\tau^2/m^*}{1+w_c^2\tau^2} \quad (3.4)$$

Sendo que

$$w_c = eH/m^{*}c \quad (3.5)$$

Se $J_Y = 0$,

$$J_Y = \frac{-\sigma_{XY}}{\sigma_{XX}} E_X \quad (3.6)$$

$$J_X = \frac{E_X}{\sigma_{XX}} (\sigma_{XX}^2 + \sigma_{XY}^2) \quad (3.7)$$

A constante de Hall é definida como,

$$R_H = -\sigma_{xy}/(\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2)B \quad (3.8)$$

ou

$$R_H = \frac{-1}{ne} \quad (3.9)$$

No caso dos filmes do tipo p , como as amostras em análise, a condução é realizada por buracos, e obtém-se um sinal positivo da R_H e substitui-se n (elétrons) por p (buracos) na equação 3.9.

3.3 Método de Van der Pauw

O método de Van der Pauw é uma técnica rápida e simples, que permite realizar medições de efeito de Hall e extrair a resistividade, concentração de portadores e mobilidade dos portadores de carga do material. Este foi o método utilizado para a preparação das amostras em estudo tanto para as medidas de efeito de Hall como para as medidas de fotocondutividade.

Para que este método possa ser aplicado corretamente, a amostra deverá possuir determinadas características, tais como [60]:

- a) Os contatos elétricos deverão localizar-se junto às bordas da amostra.
- b) A espessura deverá ser conhecida e constante ao longo da amostra.
- c) Os contatos na amostra deverão ser os menores possíveis.
- d) A superfície da amostra deverá ser conexa, isto é sem buracos ou furos isolados.

No entanto a aplicação deste método não requer que a amostra possua geometria específica, poderá ser arbitrária e não é necessário conhecer as distâncias entre os contatos elétricos. Na Figura 3.1 é possível observar a realização de contatos elétricos numa amostra seguindo a geometria de Van der Pauw.

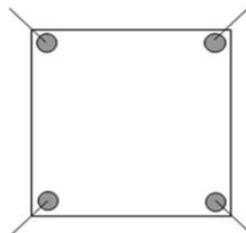


Figura 3.1 Ilustração dos contatos elétricos realizados numa amostra seguindo o método de Van der Pauw

A resistência pode ser determinada recorrendo à seguinte expressão:

$$R_{ij,kl} = V_{kl} / I_{ij} \quad (3.10)$$

A corrente aplicada entre os contatos i e j e $V_{kl} = V_k - V_l$, é a diferença de potencial entre os contatos k e l .

A resistividade pode ser determinada como média da permutação entre os contatos e invertendo a corrente em todas as permutações de acordo com a equação abaixo,

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} \frac{1}{8} [(R_{21,34} - R_{12,34} + R_{32,41} - R_{23,41})f_A + (R_{43,12} - R_{34,21} + R_{14,23} - R_{41,23})f_B] \quad (3.11)$$

Onde, d é a espessura da amostra e f_A e f_B são próximos de 1 quando a amostra possui contatos ôhmicos.

f_A e f_B podem ser determinados recorrendo às seguintes expressões,

$$Q_A = \frac{R_{21,34} - R_{12,34}}{R_{43,41} - R_{23,41}} \quad (3.13)$$

$$Q_B = \frac{R_{43,12} - R_{34,12}}{R_{14,23} - R_{41,23}} \quad (3.14)$$

$$\frac{Q-1}{Q+1} = \frac{f}{\ln(2)} \operatorname{arccosh} \left[\frac{1}{2} \exp \left[\frac{\ln(2)}{f} \right] \right] \quad (3.15)$$

Na equação 3.15, se substituir o Q pelo Q_A obtemos o f_A , caso contrário se for pelo Q_B obtemos o f_B .

A razão entre as resistências dos respectivos contatos elétricos da amostra fornece o fator de Van der Pauw, que é representado por f_A e f_B . Se os contatos estiverem equidistantes, simétricos, os fatores f_A e f_B serão próximos de 1, ideal para a realização das medições eléctricas. Estes factores de Van der Pauw (f_A e f_B) dependem somente da geometria da amostra.

O método de Van der Pauw permite determinar a constante de Hall (R_H). A expressão para determinar a constante de Hall é dada por,

$$R_H = \frac{d}{8B} [R_{31,42}(+B) - R_{13,42}(+B) + R_{42,13}(+B) - R_{24,13}(+B) + R_{13,42}(-B) - R_{31,42}(-B) + R_{24,13}(-B) - R_{42,13}(-B)] \quad (3.16)$$

Para um campo magnético fixo B , pode-se determinar o valor de R_H , recorrendo à expressão 3.16. Com o valor de R_H , podesse encontrar os valores da concentração de buracos (p) mediante a equação 3.17, tendo em conta que a mobilidade pode ser expressa segundo,

$$\mu = \frac{\sigma}{pe} = \frac{1}{\rho pe} \quad (3.17)$$

Pode-se determinar assim a mobilidade de portadores de carga recorrendo à equação de 3.17, sendo que através da constante R_H , obtem-se a concentração de portadores de carga.

3.4 Medidas de fotocondução

As medidas de fotocondução foram realizadas mediante o método de Van der Pauw. A preparação das amostras consistiu na realização de 4 contatos feitos com fio de ouro, soldados com Índio, de modo a se obter a configuração descrita por Van der Pauw. De acordo com esta configuração, faz-se passar uma corrente “DC” nos contatos, por exemplo, 1 e 2 e medindo-se a tensão, nos pontos 3 e 4, obtendo-se um valor aparente da resistência elétrica. A Figura 3.3 ilustra o sistema de montagem das amostras em estudo,

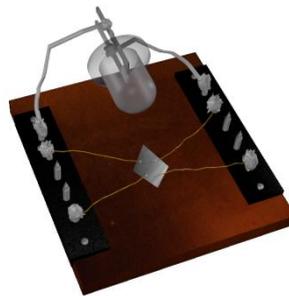


Figura 3.2. Esquema de montagem dos filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ do tipo p seguindo o método de Van der Pauw. Esta montagem foi realizada para as medições de fotocondução.

Posteriormente, inseriu-se um *Led* infravermelho ($\lambda = 940$ nm) como ilustrado na Figura 3.2, de modo que a luz incida o mais perpendicular possível sobre o filme. Depois de realizada a montagem, o conjunto é inserido num criostato e submetido ao vácuo, através de uma bomba mecânica, de modo a garantir a não entrada de gases e possíveis iluminações

externas. A corrente aplicada ao *Led*, é programada e fixa durante a realização da medida, tal como a corrente na amostra, que varia consoante, se o filme for isolante ou metálico. Estas medidas são feitas a uma temperatura constante, porém a diferentes temperaturas, varrendo uma faixa entre 77K até 300K. O arrefecimento do sistema foi efetuado com nitrogênio líquido. A transferência de nitrogênio para o criostato efetua-se recorrendo a um tubo através da existência de uma diferença de pressão entre o interior do reservatório e o meio externo. O fluxo de N₂ líquido que chega ao interior do criostato é controlado mediante um sistema de duas válvulas ligadas ao tubo de transferência. O nitrogênio no sistema (dedo frio) que permite a sua circulação por meio de capilares até próximo a região em que se encontra o porta amostra. O arrefecimento do filme ocorre por meio do contato térmico com o dedo frio.

A temperatura do sistema controlada através de um controlador de temperatura, conectado a um aquecedor e a um par de sensores de temperatura existentes no criostato. A parte eletrônica do sistema é realizada mediante uma fonte de corrente Keithley 237, como referido anteriormente, um multímetro Keithley 2001 e um sistema de chaveamento Keithley 7001 com *Hall effect card* integrado, de modelo 7065. O *led* que é inserido na amostra é alimentado por uma fonte de corrente *Yokogawa* 7651.

Para aplicar a corrente DC em dois contatos da amostra, foi utilizada uma unidade fonte medidora Keithley 237, como fonte de corrente elétrica. O Keithley 237 possui uma fonte de corrente e um medidor de tensão. As escalas características deste equipamento são: ± 1.0000 nA, com passo de 100fA até ± 100.00 mA, com passo de 10 μ A, e como medidor de tensão, faixas de ± 1.1000 V, com resolução de 10 μ V até ± 1100.0 V, com resolução de 10 mV. Estas tensões adquiridas correspondem às necessárias para manter a corrente total do circuito. A diferença de potencial (dV), dos dois contatos escolhidos do filme é medida pelo Keithley 2001, que tem como especificações: multímetro de $7^{1/2}$ dígitos, faixa de 200mV, resolução de 10 μ V até 200V e resolução 10mV.

Os equipamentos eletrônicos utilizados para a realização deste trabalho contam com um sistema de programação suportado por um *software*, o LabView da *National Instruments Corporation*. Todos os instrumentos de medição utilizados para a realização do presente trabalho foram minuciosamente calibrados para evitar possíveis erros. As condições de vácuo e temperatura são preservadas com rigor de modo a que as medições sejam reproduzíveis.

As medidas de fotocondução em análise foram realizadas no Laboratório de Caracterização Eletro-óptica de Materiais, da Universidade Federal de Itajubá. A Figura 3.4

apresenta o sistema de medição onde foram realizadas as medidas de fotocondutividade dos filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ e Bi_2Te_3 foram realizadas.



Figura 3.3. Sistema de medição onde foram realizadas as medidas de fotocondutividade, onde é possível observar o eletro-ímã (a), a bomba difusora de vácuo (b), o *dewar* de nitrogênio (c) e o sistema de controle de medição (d). Este sistema se encontra instalado no laboratório de caracterização eletro-óptica, da Universidade Federal de Itajubá.

3.5 Medidas de magnetotransporte via PPMS

As medidas de resistência elétrica e de magnetorresistência para os filmes de Bi_2Te_3 em estudo foram realizadas no Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (PPMS – *Physical Property Measurement System*) da Quantum Design. Este equipamento permite efetuar medidas de magnetotransporte com circuito fechado de hélio e uma linha de recuperação interna. A faixa de operação em temperatura é de 1.8K a 300K e em campo magnético é de 0 a 9 Tesla. Na Figura 3.4, lado esquerdo, encontra-se ilustrado o equipamento de PPMS, em que foram realizadas as medidas de magnetotransporte. Nesta Figura é possível observar o sistema de medição (a) onde se encontra o eletroímã, a câmara de amostra e o *dewar* com He liquefeito, o sistema de controle (b) e (c). Este possui uma câmara criogênica constituída de um reservatório de hélio líquido, aquecedor e sensores de temperatura, bomba de vácuo, bobina supercondutora e *insert* para encaixe do porta-amostras. O controle é feito

remotamente por um aplicativo próprio da *Quantum Design*. No lado direito da Figura 3.4 é mostrado um diagrama de controle de fluxo de hélio e temperatura no PPMS. A coluna azul escura indica a quantidade de hélio líquido no *Dewar*. A tubulação laranja indica a região onde o hélio líquido é admitido do *Dewar* para ser bombeado e ter a temperatura reduzida. A região verde representa a câmara da amostra que é resfriada via contato térmico com a região laranja.

A preparação das amostras neste sistema é semelhante à realizada nas medidas de fotocondução. O sistema oferece excelente controle da taxa de resfriamento, permitindo mais precisão nas medições. O *lock-in*, que é um dos componentes do sistema de medições, permite otimização do sinal de leitura das amostras, eliminando sinais espúrios.

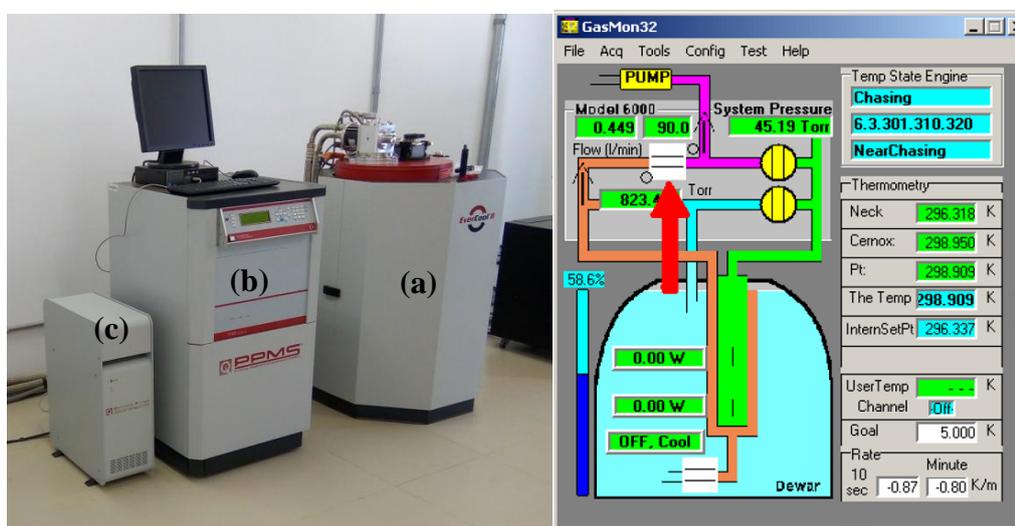


Figura 3.4. Imagem do Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (PPMS – *Physical Property Measurement System*) da *Quantum Design*, no qual foram realizadas as medições de magnetotransporte dos filmes Bi_2Te_3 . O equipamento encontra-se nas instalações do Instituto Física e Química da Universidade Federal de Itajubá. Nesta

Figura observa-se no canto esquerdo: (a) o sistema de medição onde se encontra o eletroímã, a câmara de amostra e o *dewar* com He liquefeito, (b) e (c) o sistema de controle do equipamento.

A Figura 3.6. mostra a montagem dos filmes no porta amostras. Os contatos foram efetuados com índio.



Figura3.5. Esquema de montagem dos filmes Bi_2Te_3 , no PPMS. Os contatos foram realizados com índio e a amostra é inserida no canal 2, do porta amostra. No canal 3, encontra-se montada um *led* de IR. Este porta amostra suporta 3 amostras .

Utilizou-se este sistema de medição de propriedades físicas porque é um sistema que permite efetuar medições elétricas a baixas temperaturas (até 1.8K) com aplicação de campo magnético variando de 0 até 9T, com elevado controle dos parâmetros de medição. As medições de magnetoresistencia realizadas a baixas temperaturas (1.8K) são primordiais no estudo da condução por via estados topológicos nos filmes de Bi_2Te_3 analisados neste trabalho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo, são apresentados os resultados experimentais das medições de fotocondutividade na faixa de temperatura de 300K a 77K, realizadas nos filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$, do tipo *p* e em filmes de Bi_2Te_3 com diferentes estequiometrias. A grande maioria das amostras em estudo apresentou contatos ôhmicos e baixo nível de ruído, não sendo necessário quase nenhum procedimento para remover sinais espúrios. Na sequência da apresentação de resultados seguem-se as medições de efeito de Hall, de onde são determinados alguns parâmetros importantes como a concentração e mobilidade de portadores de carga em função da temperatura. Com vista a uma melhor compreensão dos resultados, primeiramente serão apresentadas as medições dos filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ e posteriormente dos filmes de Bi_2Te_3 . No fim do capítulo são apresentados os cálculos necessários para o desenvolvimento de modelos teóricos que consigam explicar quantitativamente os mecanismos de transporte elétrico observados nos filmes estudados, baseados em modelos já apresentados na literatura.

4.1. Medidas de Fotocondutividade e Transporte elétrico em filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$

Na Figura 4.1 são apresentados os resultados das medidas de fotocondução realizadas nos filmes do tipo *p* de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$, para $x \sim 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$ e 0.06 e $T=300\text{K}$, submetidas a iluminação de infravermelho. Esta figura mostra uma clara transição de fotocondutividade negativa para positiva com o aumento da concentração de Eu, que ocorre para um valor de x compreendido entre 0.03 e 0.05. Esta transição de fotocondução negativa para positiva está relacionada com a transição metal – isolante de corrente da desordem provocada pela introdução de átomos de Eu na estrutura do PbTe [17]. Também é possível verificar nesta figura que a amostra com $x=0.06$ apresenta a maior amplitude de fotocondução observada. Visualiza-se ainda, para o mesmo filme, um efeito de fotocondução persistente, presente na inserção da Figura 4.1 (a), isto é, o tempo de retorno do sinal ao seu valor original é muito maior que o tempo encontrado na literatura para estes materiais¹. Na Figura 4.1 (b) é mostrada a resistência elétrica em função da temperatura para $x \sim 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$ e 0.06 . É possível observar nesta figura que a transição metal – isolante também ocorre para um valor de x compreendido entre 0.03 e 0.05. Nesta região, o nível $4f$ proveniente dos átomos de

¹ Valores aproximados encontrados na literatura para o PbTe

Európio se aproxima do mínimo da banda de valência e, para concentrações maiores que 0.05, o nível $4f$ penetra na banda proibida.

O efeito de fotocondutividade positiva observado na Figura 4.1(a) pode ser resultado da influência do nível $4f$ nos mecanismos de recombinação e geração dos portadores de carga nas suas respectivas bandas de condução ou de valência. Para as amostras metálicas ($x < 0.05$), a fotocondutividade negativa pode estar relacionada com a influência do nível de defeito intrínseco destas amostras, localizado dentro da banda proibida, nos mecanismos de recombinação e geração. Este nível de defeito tem um valor aproximado de 10 meV acima da banda do topo valência, para o PbTe não dopado, e foi estudado nas últimas décadas por Lischka et al.1984, Lischka. 1982, 1984 [55,56,58] e mais recentemente por Tavares *et al.*2017 e Pirralho et al.2017[2,3].

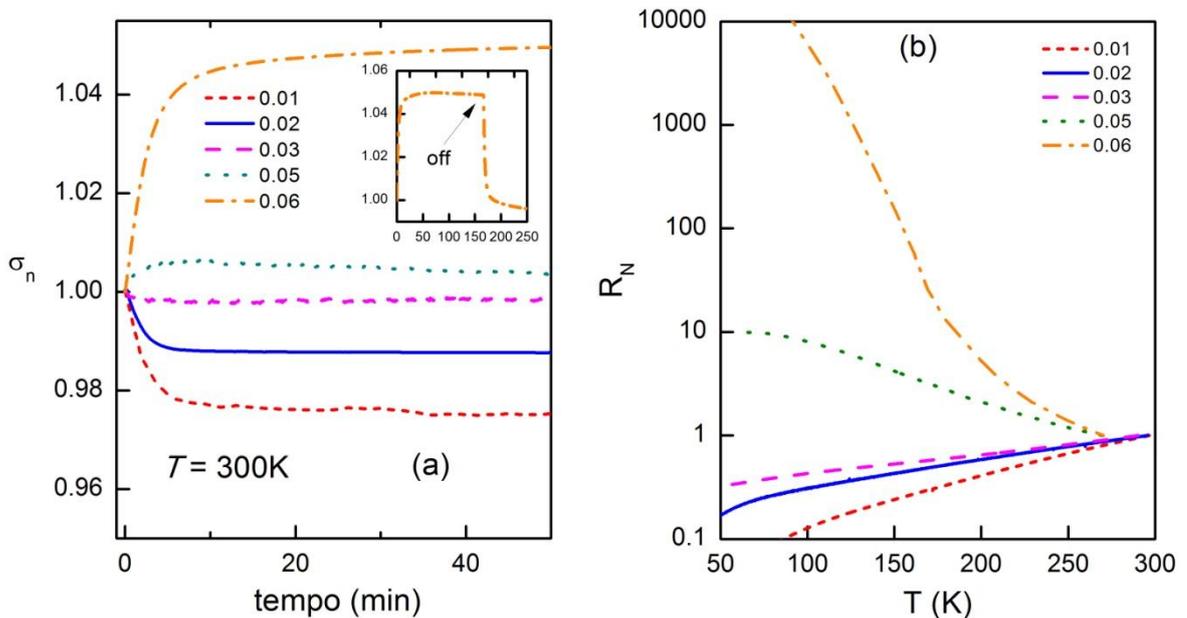


Figura4.1. (a) Fotocondutividade normalizada (σ_N) em função do tempo para os filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ do tipo p , com x a variar de 0.01 até 0.06. Os filmes foram iluminados com um *led* infravermelho. Esta Figura mostra uma clara transição de fotocondutividade negativa para positiva com o aumento da concentração de Eu.(b) Resistência elétrica normalizada (R_N) em função da temperatura para $x \sim 0.01, 0.02, 0.05$ e 0.06 . Nesta Figura observa-se a transição de metal para isolante que ocorre em torno de $x \sim 0.05$, característica dos filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$.

Para uma análise mais detalhada dos fenômenos envolvidos no efeito de transição de fotocondutividade negativa para positiva, conforme verificado na Figura 4.1(a) foram realizadas medições de fotocondução para diferentes valores de temperaturas. Com vista a obter uma melhor compreensão dos mecanismos presentes nas amostras, escolheu-se primeiramente investigar uma única amostra em detalhes para somente após investigar as demais tendo como parâmetros iniciais esta primeira amostra. O filme com concentração de $x \sim 0.06$ apresenta a maior amplitude de resposta e um sinal quase livre de ruídos e foi então escolhido como ponto de partida para as medições em baixas temperaturas. Na Figura 4.2 (a) são apresentados os resultados da fotocondutividade normalizada ($\sigma_N = \frac{\sigma_{luz}}{\sigma_{escuro}}$) das medições realizadas no filme com $x \sim 0.06$ para o intervalo de 77 – 300K. Surpreendentemente, a amostra apresenta transições adicionais, isto é, transição de fotocondutividade positiva para negativa atingindo o valor de 1000 vezes maior do que o valor original em $T \sim 77K$. Conforme visto na Figura 4.1 (a), essa amostra apresenta fotocondutividade positiva para $T > 300K$ entretanto, em algum ponto entre 200K e 170K, existe uma transição de fotocondutividade positiva para negativa. Entre 150K e 130K, ocorre novamente uma transição de negativa para positiva, conforme mostra a Figura 4.2 (a). Conforme visto no capítulo de Revisão Bibliográfica, a resposta da fotocondução depende da competição de dois mecanismos: a geração de portadores e a recombinação destes mesmos portadores. A fotoresposta pode ser positiva ou negativa dependendo do desequilíbrio que ocorre entre as taxas de geração e recombinação. Portanto, se a razão entre taxa de geração/recombinação aumenta abruptamente com a diminuição da temperatura, o efeito pode ser verificado com um aumento abrupto na fotoresposta como a observada na Figura 4.2(a) para as temperaturas de 77K e 100K. A influência dos mecanismos de geração e recombinação será discutido mais à frente. Nesta Figura observa-se também um forte efeito de fotocondutividade persistente para $T < 130K$, revelando a existência de níveis de armadilha que são mais eficazes a baixas temperaturas. Isto significa que o efeito da fotocondução persistente também depende da temperatura uma vez que para baixas temperaturas os portadores de carga permanecem armadilhados por longos períodos de tempo. As setas na Figura 4.2 (a) indicam as posições quando a luz é removida e onde se observa a presença de picos anômalos. Estes picos anômalos ocorrem uma vez que, quando a luz é removida, a fotogeração do nível de defeito e do nível $4f$ cessa e apenas o processo de recombinação continua. Nesta situação, os estados vazios que estavam sendo gerados nestes níveis agora permanecem ocupados, o que conduz a uma redução drástica na taxa de recombinação da banda de condução para o nível de defeito e

para nível $4f$. Desta forma, passam a existir menos estados vazios para serem preenchidos. Este regime de transição apresenta um aumento instantâneo dos portadores de carga nas bandas de condução e valência, dando origem aos picos observados na Figura 4.2 (a). Eventualmente os elétrons nos níveis de defeito começam a recombinar-se de volta para a banda de valência e os picos desaparecem. Para temperaturas mais elevadas o processo de recombinação dos níveis de defeito e do $4f$ são mais rápidos e o regime transiente onde é possível observar os picos deixa de existir. Tal regime transiente, com presença de picos anômalos, também foi observado em filmes de InN [11] e In₂Se₃ [10]. Também nestes materiais, foi verificado que o regime transiente está relacionado com a influência das taxas de recombinação e geração entre os níveis de defeito, em uma configuração similar a que está presente na investigação apresentada neste trabalho. Conforme observado na Figura 4.2(a), para baixas temperaturas, os elétrons permanecem armadilhados por mais tempo no nível de defeito desde o seu aprisionamento. Isto acontece devido à redução da energia térmica. Como consequência, a condutividade não recupera o seu valor original, mas permanece em valores mais elevados. Este fenômeno é observado para as temperaturas de 77, 100 e 130K, onde a amostra apresenta fotocondução positiva.

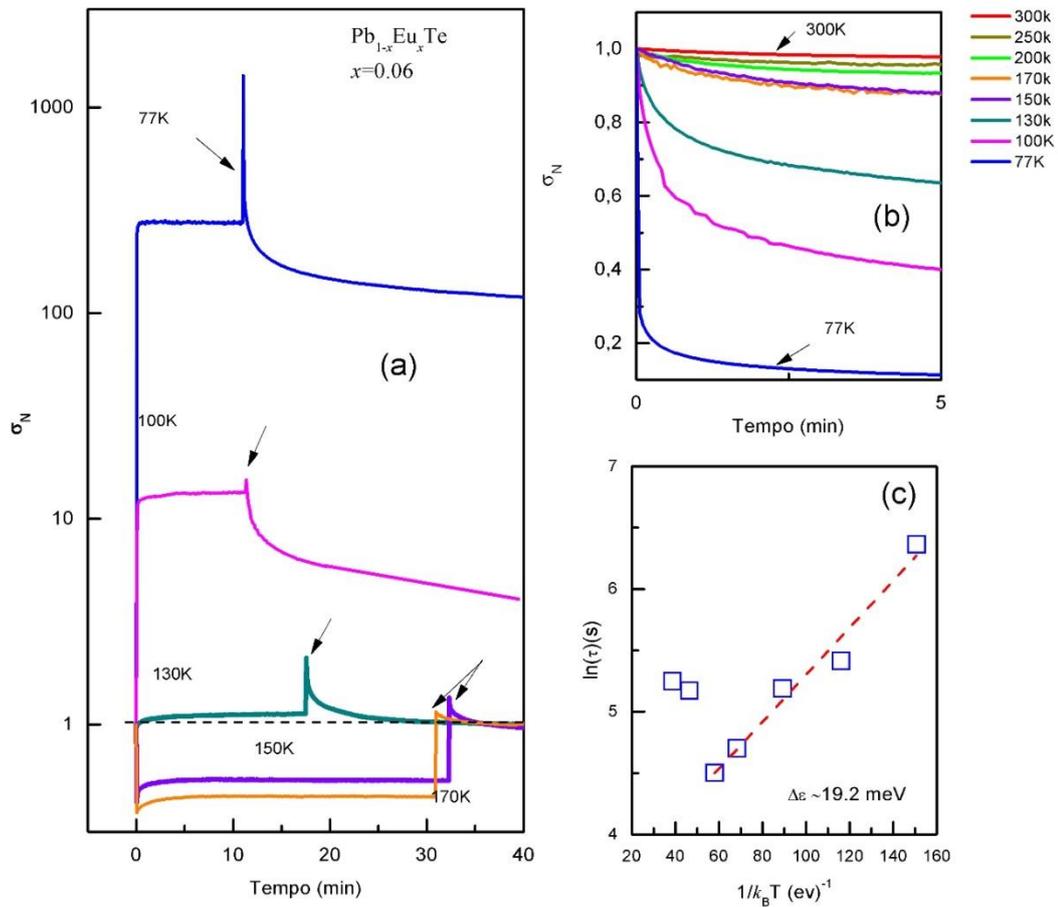


Figura 4.2(a) Fotocondutância normalizada (σ_N) em função do tempo (b) Fotocondutividade normalizada (σ_N) em função do tempo, após a retirada da iluminação (c) $\ln(\tau)$ em função $1/k_B T$ para o filme de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo p , com $x \sim 0.06$. O filme foi iluminado com um *led* infravermelho.

A Figura 4.2 (b) apresenta as curvas de decaimento para todas as temperaturas obtidas a partir das medições apresentados em 4.2 (a). A partir dessas curvas, é possível obter os tempos de recombinação utilizando a expressão [51]:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (4.1)$$

A Figura 4.2 (c) mostra os valores do logaritmo natural dos tempos de recombinação em função da temperatura. A partir de um ajuste linear e considerando a expressão [61]

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}} \quad (4.2)$$

é possível obter o valor de energia da barreira responsável pelo efeito de fotocondutividade persistente. O valor obtido é 19meV ($\pm 1\text{meV}$) indicando que esta energia está relacionada com o nível de defeito intrínseco do PbTe e não com o nível $4f$ introduzido pelo átomo de Eu. A posição do nível $4f$ foi determinada teoricamente, o que permite concluir que a energia obtida anteriormente diz respeito ao nível de defeito. Posteriormente, será discutida a determinação da energia do nível $4f$.

Para melhor compreensão da influência da iluminação de infravermelho nas propriedades de transporte, também foram realizadas medições de efeito Hall nesta amostra. As curvas provenientes destas medições estão apresentadas na Figura 4.3. A Figura 4.3(a) mostra a variação da mobilidade de portadores em função da temperatura nas condições de iluminação e sem iluminação. Sem iluminação, com a diminuição da temperatura, a mobilidade aumenta no intervalo de 300-250K e diminui entre 250K-200K. Para temperaturas inferiores, ocorre um aumento na mobilidade, sugerindo que o principal mecanismo de espalhamento pode ser devido a fonons acústicos [61]. Com iluminação, não existe diferença no comportamento da mobilidade se comparado com os valores quando a amostra não está iluminada entre 200K e 300K. Por outro lado, para $T < 200\text{K}$, a mobilidade diminui claramente sob iluminação. Esta diminuição observada na mobilidade dos portadores é a principal contribuição para a fotocondução negativa, especialmente para a região de temperatura entre 150K e 170K. Para temperaturas inferiores a 150K, a mobilidade sob iluminação diminui. A diminuição da mobilidade é possível em sistemas degenerados devido ao espalhamento de portadores dos estados ionizados nos níveis de defeito.

Na Figura 4.3 (b) é apresentada a concentração de buracos em função da temperatura do filme com e sem iluminação. Sem iluminação, a concentração de portadores diminui com a diminuição da temperatura, comportamento típico de semicondutor. Com iluminação, a concentração de portadores segue o mesmo comportamento observado sem iluminação, quando a temperatura diminui de 300K até 200K. Para temperaturas inferiores a 200K, a concentração de portadores é aproximadamente constante, mas sofre um aumento abaixo de 100K. Este aumento ocorre na mesma região de temperatura ($T \leq 100\text{K}$) onde surge uma elevada resposta positiva de fotocondução, conforme observada na Figura 4.2(a). Nesta região, conforme discutido acima, a mobilidade de portadores é praticamente constante. Acredita-se que este elevado aumento na concentração de portadores é devido ao aumento da taxa de geração neste intervalo de temperatura, como será discutido mais adiante.

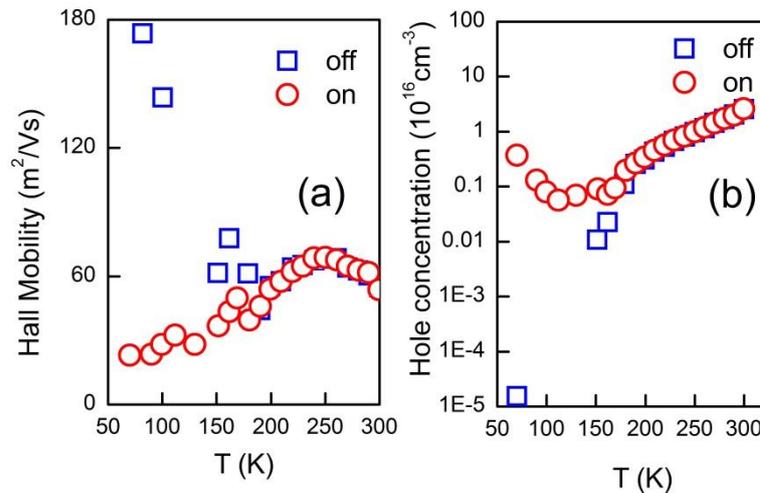


Figura 4.3 (a) Mobilidade dos portadores de carga (μ) e (b) Concentração de buracos (p) em função da temperatura, com luz (on) e sem luz (off), respectivamente, para o filme $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo p , com $x \sim 0.06$. O filme foi iluminado com um *led* infravermelho. Na Figura (a) observa-se que o comportamento da mobilidade com e sem luz foi diferente evidenciando a influência da luz no filme. O mesmo acontece na Figura (b) o perfil da variação da concentração com e sem luz foi diferente.

A Figura 4.4 mostra as medições para obtenção da resistência elétrica normalizada (R_N) da amostra com $x \sim 0.06$ em função da temperatura, com e sem iluminação. Estas medições têm por objetivo verificar os efeitos de fotocondutividade positiva e negativa manifestados nesta amostra conforme mostrado na Figura 4.2. Nesta Figura é possível observar uma transição de um comportamento isolante para um comportamento metálico, quando a amostra está iluminada. Esta transição pode ser resultado da competição entre as variações observadas na concentração de e mobilidade dos portadores presentes na Figura 4.3. No entanto, deve-se ter em conta que, as medidas de efeito Hall têm um erro intrínseco de cerca de 4-6% associado ao sistema de medição. Por esta razão, observa-se uma discrepância entre os valores da Figura 4.4 e os valores da fotocondução apresentado na Figura 4.2(a). Os valores de fotocondução para as temperaturas 170K e 150K são mais elevados na Figura 4.2(a) que os valores apresentados na Figura 4.4. Para estas temperaturas a fotocondução é negativa na Figura 4.2(a) o que não é observado na Figura 4.4. Conforme discutido anteriormente, existe um forte efeito de fotocondutividade persistente que age como um "efeito de memória" para temperaturas abaixo de 130K, isto é, o sistema não recupera seu estado original após a remoção da luz. Para evitar este efeito, as medidas de fotocondução foram efectuadas em dias diferentes para diferentes temperaturas. O sistema arrefeceu a partir da temperatura ambiente até à temperatura desejada. Para as medições Hall, presentes na

Figura 4.3, realizadas em um sistema de medição diferente, cada ponto foi medido no mesmo dia com a luz ligada durante todo o tempo, começando de 77K até 300K. O efeito da memória, neste caso, está presente a baixas temperaturas e pode persistir até temperaturas acima de 130K. Este efeito de memória contribui com uma componente positiva para a condutividade (redução da resistência elétrica), portanto, o efeito total da memória é deslocar para baixo a curva de resistência apresentada na Figura 4.4, do seu perfil real. Nesta situação, este efeito pode suprimir o efeito FCN observado na Figura 4.2 para as temperaturas 130K e 150K. Além disso, é possível que os processos de oxidação tenham desempenhado uma importante influência nas medidas Hall. O intervalo entre a fotocondutividade e as medidas de efeito Hall foi de cerca de 2 meses. Os processos de oxidação neste intervalo de tempo podem reduzir a resistividade da amostra em várias ordens de magnitude dependendo da região de temperatura [62]. No caso do filme em análise, a resistência elétrica média foi $\sim 230\text{k}\Omega$, a 77K, durante as medições de fotocondutividade e $\sim 130\text{k}\Omega$ durante as medições de efeito Hall. Esta diminuição da resistência pode contribuir para a supressão do aumento de resistência devido à luz. Acredita-se que a combinação de efeito de memória e oxidação tenha suprimido o efeito FCN para temperaturas de 150K e 170K apresentadas na Figura 4.2 (a) e ausente na Figura 4.4.

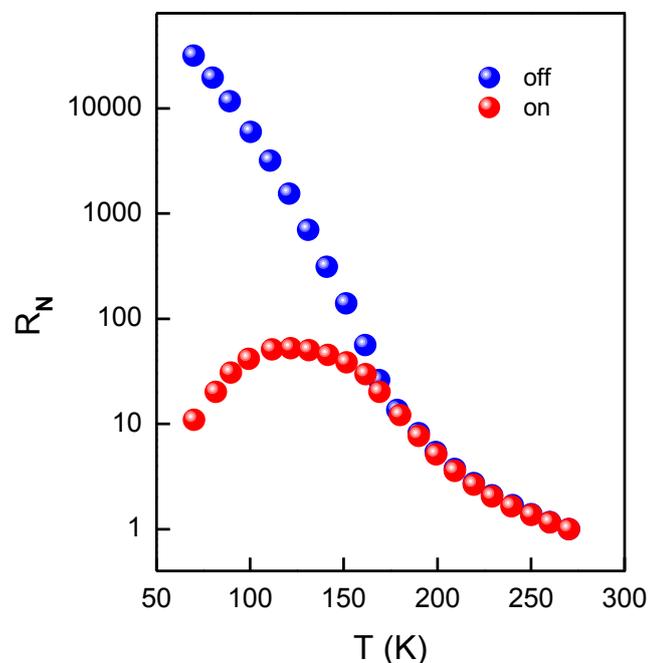


Figura 4.4. Resistência normalizada (R_N) em função da temperatura, com e sem iluminação, para o filme de tipo p de $\text{Pb}_{1-x}\text{E}_x\text{Te}$ com $x \sim 0.06$. A amostra foi iluminada com um *led* infravermelho.

Os parâmetros obtidos das medições de fotocondutividade e efeito Hall permitem determinar as taxas de geração e de recombinação para esta amostra em função da temperatura. As taxas de geração e recombinação, por sua vez, permitem elaborar um modelo que descreve os fenômenos que estão a acontecer com os portadores de carga, quando estimulados à luz ou quando a luz é removida.

Para a determinação das taxas de geração e recombinação dos portadores dos níveis i ($= d$ (defeito) ou $4f$ (nível $4f$)) são utilizadas as equações 2.35 até 2.38, descritas na revisão bibliográfica. Estas equações podem ser reescritas para calcular as relações entre as taxas de geração e recombinação da seguinte forma:

1) Considerando o nível $4f$, as relações entre as taxas podem ser descritas como:

$$\frac{g_{v4f}}{r_{4fv}} = \frac{(N_{4f} - n_{4f})N_v \exp\left(-\frac{E_g - \varepsilon_{4f}}{k_B T}\right)}{pn_{4f}} \quad (4.4)$$

$$\frac{g_{4fc}}{r_{c4f}} = \frac{n_{4f}N_c \exp\left(-\frac{\varepsilon_{4f}}{k_B T}\right)}{n(N_{4f} - n_{4f})} \quad (4.5)$$

A equação 4.4 descreve a razão entre a taxa de geração da banda de valência para o nível $4f$ e a taxa de recombinação do nível $4f$ para a banda de valência. A equação 4.5 descreve a razão entre a taxa de geração do nível $4f$ para a banda de condução e a taxa de recombinação da banda de condução para o nível $4f$.

2) Considerando o nível de defeito das relações entre as taxas podem ser descritas como:

$$\frac{g_{dc}}{r_{cd}} = \frac{n_d N_c \exp\left(-\frac{\varepsilon_d}{k_B T}\right)}{n(N_d - n_d)} \quad (4.6)$$

$$\frac{g_{vd}}{r_{dv}} = \frac{(N_d - n_d)N_v \exp\left(-\frac{E_g - \varepsilon_d}{k_B T}\right)}{pnd} \quad (4.7)$$

A equação 4.6 descreve a razão entre a taxa de geração do nível de defeito para a banda de condução e a taxa de recombinação da banda de condução para o nível de defeito. A equação

4.7 descreve a razão entre a taxa de geração da banda de valência para o nível de defeito e a taxa de recombinação do nível de defeito para a banda de valência.

N_i é a densidade de centro de defeitos, n_i é a densidade de estados ocupados pelos elétrons, N_c e N_v são a densidade efetiva de estados na banda de condução e valência respectivamente. O número de defeitos N_i pode ser estimado pelas medidas de magnetoresistancia (MR). Sabe-se que para sistemas que possuem certo grau de desordem, como é o caso dos filmes em análise, as curvas obtidas por MR apresentam um comportamento linear, em vez do parabólico [62]. Teoricamente quando as curvas de MR se comportam linearmente com o campo magnético pode-se recorrer à expressão,

$$[\rho(B, T) - \rho(0, T)]/\rho(0, T) = N_i B / \pi n^2 e \rho(0, T) \quad (4.8)$$

Consequentemente, a partir da inclinação da curva de MR pode ser assim retirado o valor de N_i . A Figura 4.5 apresenta uma medição de MR para a amostra de $x \sim 0.06$ em $T=4.2\text{K}$. A curva de MR mostra claramente um comportamento linear para $B > 3\text{T}$.

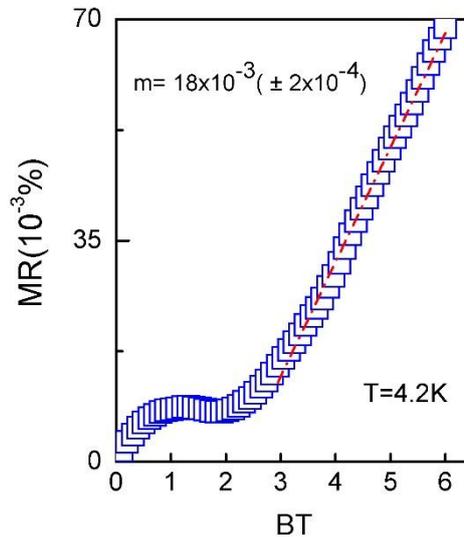


Figura 4.5 Curva de magnetoresistancia (MR) obtidas para a amostra de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$, com $x \sim 0.06$. Na Figura é mostrado o declive da curva representado pela letra m.

O valor de N_i obtido através da regressão linear (linha tracejada) da curva de MR, é de aproximadamente $2.15 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Para o valor de resistividade (ρ) foi usado $\rho(0, 4.2\text{K}) = 59 \Omega\text{cm}$ e $n \sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$. No entanto, não é possível determinar a contribuição do nível

4f e do nível de defeito no valor total de $N_i \sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, como tal foi feita uma aproximação considerando $N_{4f} = N_d = N_i/2$. Se for considerada uma contribuição de 75% do nível de defeito e 25% do nível 4f, o resultado final não se altera significativamente e a amplitude das razões das taxas sofre uma alteração menor que 1%.

Para o cálculo do número de estados ocupados (n_d e n_{4f}) foi utilizada a distribuição de Fermi-Dirac,

$$f_i(x, T) = 1 / \{ e^{\frac{[\varepsilon_i - \varepsilon_F(x)]}{k_B T}} + 1 \} \quad (4.9)$$

Onde $\varepsilon_F(x)$ é o valor da energia de Fermi em função da concentração de Európio. ε_i assume o valor de 19.2meV calculado do gráfico dos tempos de recombinação apresentados na Figura 4.2 (c). Este valor é referente ao nível de defeito, conforme discutido anteriormente. Para o nível 4f, ε_i assume o valor de 461.8meV calculado a partir da equação $\varepsilon_f(x) = (0.34 + 2.03x)$, que é válida para o intervalo $0.06 < x \leq 0.60$ [23]. Para a determinação da energia de Fermi, foi usada a aproximação parabólica $\varepsilon_F(x) = \hbar^2 k_F^2 / 2m_0$ e para o cálculo da massa efetiva m_0 foi levado em conta a anisotropia das massas. Para tal foi usada a expressão $m_D(x) = 4^{2/3} [m_l(x)m_t(x)^2]^{1/3}$, onde $m_l(x)$ (massa longitudinal) foi determinada recorrendo à equação definida em (2.2) e $m_t(x)$ (massa transversal) à equação 2.3. Foram obtidos os valores $m_D(\sim 0.06) = 0.246m_e$ onde m_e corresponde à massa efectiva do eletrón. O número de onda de Fermi foi calculado através da relação $k_F = (\frac{3\pi^4 n}{4})^{1/3}$. Foi tomada a média dos valores da distribuição de Fermi-Dirac calculados para as temperaturas de 77K e 300K (ver figura 4.6) de tal forma que $[f_d(\sim 0.06, 300) + f_d(\sim 0.06, 77)]/2 = 0.15$, para a probabilidade de ocupação do nível de defeito, e $[f_{4f}(\sim 0.06, 300) + f_{4f}(\sim 0.06, 77)]/2 = 0.30$, para a probabilidade de ocupação do nível 4f. Assim, assumindo $N_{4f} = N_d = N_i/2$, temos os valores de estados ocupados $n_d = 0.15 \times (N_i/2)$ e $n_{4f} = 0.30 \times (N_i/2)$.

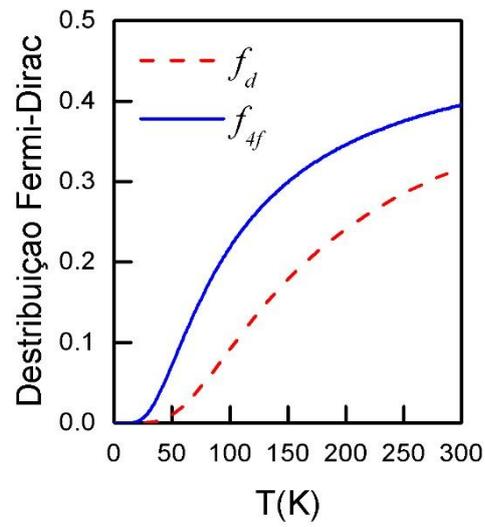


Figura 4.6. Distribuição de Fermi-Dirac em função da temperatura para o filme com $x \sim 0.06$.

Quanto à energia de *gap* como função da temperatura, a equação 2.1[16] pode ser utilizada.

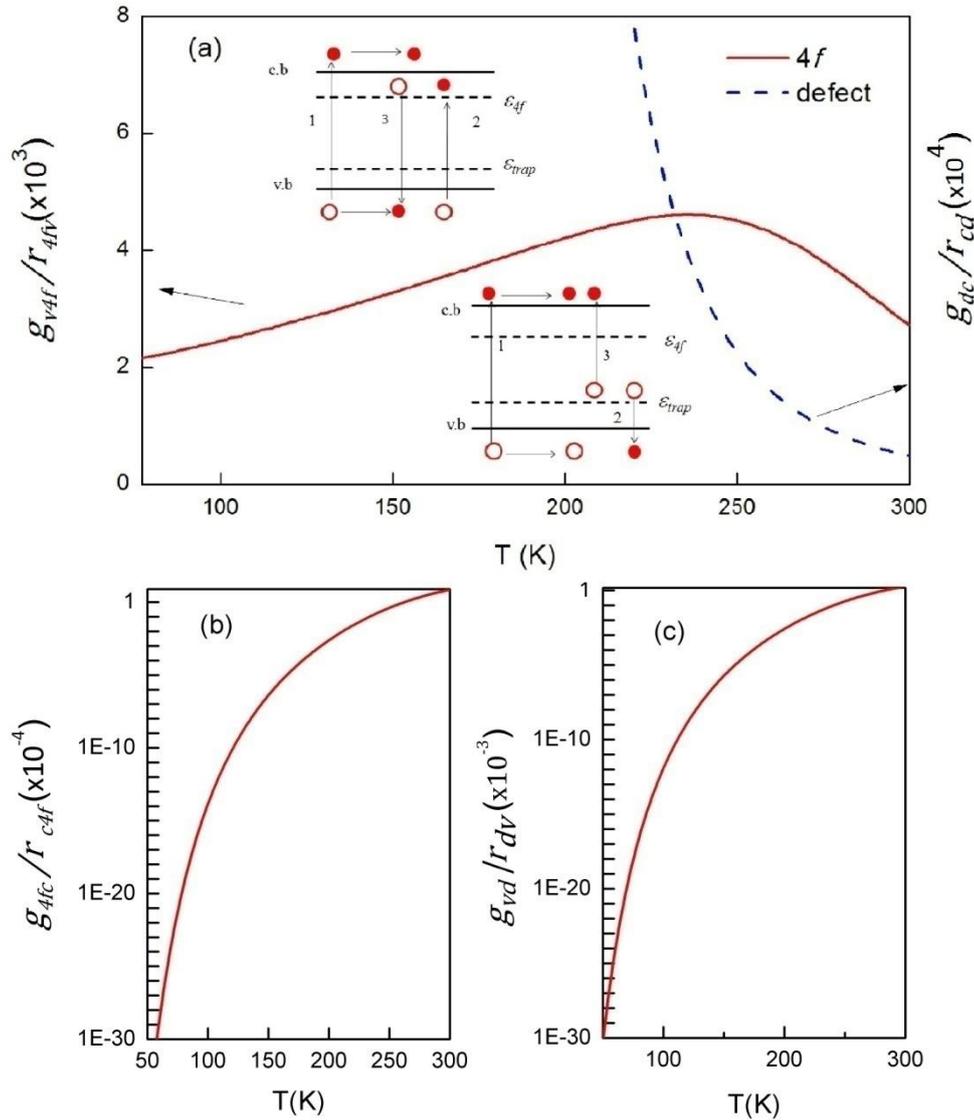


Figura 4.7. Representação das taxas de geração e recombinação para a amostra $x \sim 0.06$ (a) Relação g_{v4f}/r_{4fv} determinada a partir da equação (4.4) e a relação g_{dc}/r_{cd} usando a equação (4.6) num intervalo de 77K-300K. (b) Determinação dos valores para relação g_{4fc}/r_{c4f} usando as equações (4.5) e (c) determinação dos valores para a relação g_{vd}/r_{dv} , recorrendo à equação (4.7). As ilustrações inseridas em (a) representam o processo de geração e recombinação, que está detalhado no texto que se segue.

A razão g_{v4f}/r_{4fv} é apresentada na Figura 4.7 (a) utilizando a equação (4.4) no intervalo de temperaturas 77-300K. Nesta Figura observa-se que g_{v4f}/r_{4fv} aumenta à medida que a temperatura diminui de 300K para 250K, indicando um aumento da geração da banda de valência para o nível 4f. Este aumento na relação entre a taxa de geração e recombinação conduz a um aumento da condutividade na banda de valência devido ao excesso de buracos. No entanto, abaixo 250K, com a diminuição da temperatura observa-se

uma diminuição da relação indicando que o processo de recombinação torna-se mais eficaz contribuindo para a diminuição da condutividade nesta região de temperatura. Nesta mesma Figura, é apresentada também a relação g_{dc}/r_{cd} obtida através da expressão (4.6). Para temperaturas elevadas, a recombinação de banda de condução para o nível de defeito é muito maior do que a geração a partir do nível de defeito para a banda de condução, o que indica que este processo não dá qualquer contribuição positiva para a condutividade. No entanto, quando a temperatura diminui até aproximadamente 230K, há um aumento significativo da relação g_{dc}/r_{cd} , o que confere uma contribuição positiva para a condutividade. A Figura 4.7 (b) mostra os valores calculados para a relação g_{4fc}/r_{c4f} , determinada a partir da equação (4.5). Nesta Figura, é possível observar que a recombinação de banda de condução é mais eficaz do que a geração do nível $4f$ para a banda de condução, em toda a gama de temperaturas investigada. O que indica que este mecanismo dá uma contribuição negativa para a condutividade e pode ser também uma causa do efeito de fotocondutividade negativa. A Figura 4.7 (c) apresenta a relação g_{vd}/r_{dv} , obtida através da expressão (4.7) e mostram que a recombinação do nível de defeito para a banda de valência é mais eficaz do que a geração da banda de valência para nível de defeito. Este processo também proporciona uma contribuição para o efeito da fotocondutividade negativa.

Claramente existe uma competição entre os processos de recombinação e geração, o que conduz aos diferentes perfis de fotocondutividade observados na Figura 4.2 (a). Para melhor compreensão dos processos descritos acima, são mostrados na Figura 4.7 (a) dois diagramas que exemplificam os vários processos de recombinação e geração. Na Figura 4.7 (a), parte superior esquerda, é possível observar um primeiro diagrama, em que está representado um processo 1, que mostra os elétrons a serem gerados da banda de valência para banda de condução, sob excitação de luz. Este processo naturalmente dá origem à fotocondutividade positiva, comumente observada em semicondutores. Com o efeito da luz os elétrons são excitados para o nível $4f$, deixando buracos adicionais nas camadas de valência (processo 2). Depois de algum tempo, os elétrons se recombinam do nível $4f$ para a banda de valência (processo 3). Processo 1 e 2, contribui para a fotocondutividade positiva, enquanto que o processo 3 contribui para o efeito de fotocondutividade negativa. Este processo 3, apenas é relevante para temperaturas inferiores a ~ 200 K, como se observa na Figura 4.7 (a). No segundo diagrama representado na parte inferior da Figura 4.7(a), o processo 1 é um processo semelhante ao processo 1 do diagrama na parte superior. A recombinação do nível de defeito é indicado no processo 2, que parece a dominar sobre a geração de acordo com a Figura 4.7 (c). Para este processo, quando a luz é desligada, a recombinação diminui, o que

também contribui para a formação dos picos observados na Figura 4.2(a), assinalados pelas setas. Este processo transiente desaparece num período muito curto de tempo. O processo 3, indica a geração a partir do nível de defeito para a banda de condução. De acordo com os valores calculados (ver curva a vermelho), o processo 3 torna-se mais relevante com a diminuição da temperatura. Em suma, a contribuição positiva domina para temperaturas superiores a 200K, devido ao excesso de buracos gerados na banda de valência (elevado valor de g_{v4f}/r_{4fv}).

Para temperaturas inferiores a 230K até 170K aproximadamente, a fotocondutividade negativa domina devido à diminuição da relação g_{v4f}/r_{4fv} e devido à redução da mobilidade de portadores, como discutido anteriormente.

Na região de temperaturas de 77K-150K, aproximadamente, a fotocondutividade positiva ocorre novamente, mas com uma amplitude centenas de vezes maior que a observada à temperatura ambiente. Isto ocorre devido ao excesso de eletrões gerados na banda de condução (valores elevados de g_{dc}/r_{cd}).

Na Figura 4.8 (a) são apresentados os diferentes tempos de espalhamento (liga, fônon óptico, fônon acústico e experimental) que foram determinados para o filme de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ com $x \sim 0.06$. O tempo de espalhamento experimental foi obtido através dos valores da mobilidade dos portadores de carga sem iluminação (Figura 4.3 (a)), recorrendo à equação 2.6. Os tempos teóricos foram obtidos a partir das equações de 2.6 até 2.15, através de uma rotina elaborada no Mathcad. Através dos valores experimentais da mobilidade foi realizado um ajuste em função da temperatura de acordo com a expressão, $\mu = AT^{-\alpha}$, Figura 4.8 (b). No entanto, observando a Figura 4.8 (a) nota-se que os valores do tempo de espalhamento obtidos teoricamente e experimentalmente estão discrepantes. Isto ocorre devido ao fato do filme de $x \sim 0.06$, exibir um comportamento mais isolante, devido à desordem introduzida pelo 4f. Como tal, o portador de carga já não se encontra livre como num sistema metálico, o que sugere que este passa a mover por *hopping*. Por conseguinte, o ajuste realizado mediante a expressão da mobilidade não se adequa corretamente a este filme. Pelo ajuste da Figura 4.8 (b) observa-se que o valor de α encontrado para temperaturas mais baixas foi igual a 1.4, indicando que o mecanismo de espalhamento dominante é o espalhamento por fônon acústico e para temperaturas mais elevadas foi de 1.7, sugerindo que o mecanismo dominante para este intervalo de temperatura é o espalhamento por fônon óptico [63].

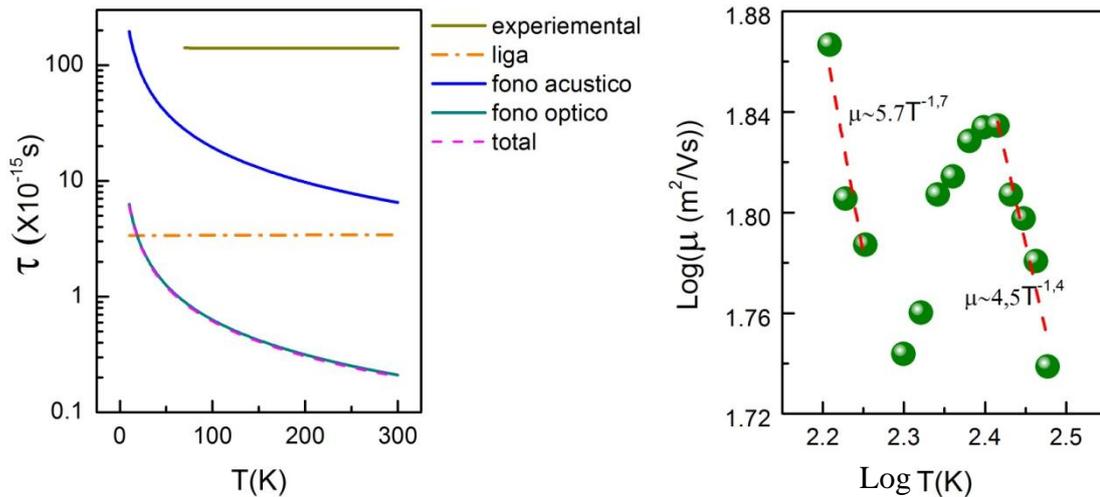


Figura 4.8 (a) Tempos de espalhamento em função da temperatura e (b) ajuste de $\mu \sim AT^{-\alpha}$ para as curvas da mobilidade para o $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ com $x \sim 0.06$.

A análise apresentada até aqui detalha o fenômeno de fotocondução e transporte elétrico de uma amostra que está localizada na região isolante da série de amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$. É conveniente verificar agora quais são as alterações que podem ser verificadas nas amostras que se encontram na região metálica e na região de transição. Dessa forma, a seguir, é apresentada a investigação da amostra com $x \sim 0.05$ (região de transição) e posteriormente a amostra com $x \sim 0.02$ (região metálica).

Na Figura 4.9 (a) são apresentadas as curvas de fotocondutividade (σ_N) em função do tempo para o filme de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo p , com $x \sim 0.05$, no intervalo de temperaturas 270-77K. Nesta Figura é possível observar que o filme apresenta efeito de fotocondutividade positiva em todo o intervalo de temperatura onde as medições foram realizadas. É possível verificar também que a amplitude da fotocondutividade aumenta com a queda de temperatura, atingindo seu maior valor para a menor temperatura medida (77K) e a presença de ruído no sinal não é detectável nessa escala. Após a remoção da iluminação é possível verificar forte efeito de fotocondutividade persistente, principalmente para as temperaturas de 77, 100, 150 e 170K. De acordo com a análise apresentada anteriormente para a amostra com $x = 0.06$, esse efeito deve ser originado pela presença de um nível de defeito presente dentro da banda proibida energia.

O aumento da amplitude da curva de fotocondutividade que ocorre a baixas temperaturas, principalmente a 77K, pode estar associado ao fato de a taxa de geração da banda de valência para o nível de defeito ser mais elevada do que a taxa de recombinação do nível de defeito para a banda de valência. Isto indica que este processo fornece uma

contribuição positiva para a condutividade, visto que ocorre um aumento de buracos disponíveis na banda de valência. A contribuição positiva na fotocondução deve-se também ao fato de a taxa de geração do nível de defeito para a banda de condução ser mais evidente do que a taxa de recombinação da banda condução para o nível de defeito. As relações de geração e recombinação serão determinadas mais à frente no texto

Seguindo o mesmo procedimento adotado para a amostra com $x=0.06$, foi determinado o valor da energia do nível de defeito a partir dos tempos de recombinação. Na Figura 4.9 (b) são apresentadas as curvas de decaimento para todas as medições apresentadas em 4.9(a). A Figura 4.9 (c) mostra os valores dos tempos de recombinação, calculadas a partir das curvas apresentadas em 4.9(a), em função da temperatura juntamente com a curva do ajuste linear (curva vermelha). O valor obtido para a energia do nível de defeito é 10meV. Esse valor corresponde a um nível raso dentro da banda proibida, próximo do topo da banda de valência. Este nível é responsável pelo aprisionamento dos portadores de carga, contribuindo para o efeito de persistência, que ocorre principalmente a temperaturas, 100K e 77K, observado na Figura 4.9 (a). Essa observação está de acordo com a análise anterior onde foi verificado que o efeito de persistência era originado principalmente pelo nível de defeito, uma vez que nesta amostra o nível $4f$ não se encontra na região da banda proibida e não poderia efetivamente participar do processo de aprisionamento de portadores.

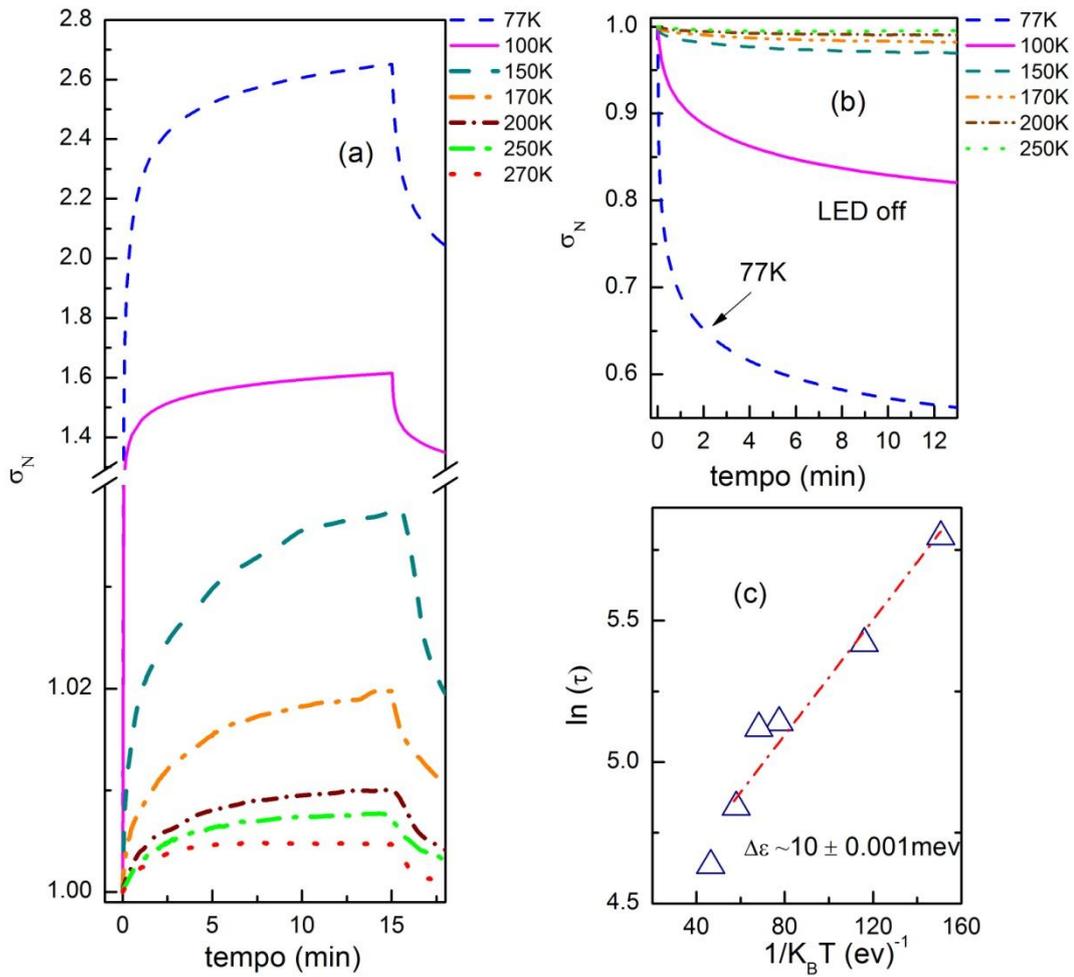


Figura 4.9. Fotocondutividade normalizada (σ_N) em função do tempo para o filme de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo p , com $x \sim 0.05$. O filme foi iluminado com um *led* infravermelho. (b) Fotocondutividade normalizada (σ_N) em função do tempo, após a retirada da iluminação do *led* infravermelho para o filme de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ com $x \sim 0.05$. (c) $\ln(\tau)$ em função $1/k_B T$.

Para melhor compreensão da influência da luz no comportamento do filme com $x \sim 0.05$ e deste modo complementar a informação que se retira das medidas de fotocondutividade, foram realizadas medições de efeito de Hall. Na Figura 4.10 (a) é apresentada a variação da mobilidade e na Figura 4.10 (b) a concentração de buracos em função da temperatura. Aparentemente, de acordo com esta figura, a iluminação não tem influência significativa no comportamento da mobilidade e concentração de portadores, ao contrário do que indicaram as medições para o caso da amostra com $x = 0.06$.

Na Figura 4.10 (a) é possível observar um aumento da mobilidade com e sem luz com a diminuição da temperatura e uma diminuição da concentração de portadores para baixas

temperaturas (Figura 4.10 (b)). Isto indica que o aumento da amplitude da fotocondutividade positiva (Figura 4.9) observado a baixas temperaturas, se deve ao aumento da mobilidade.

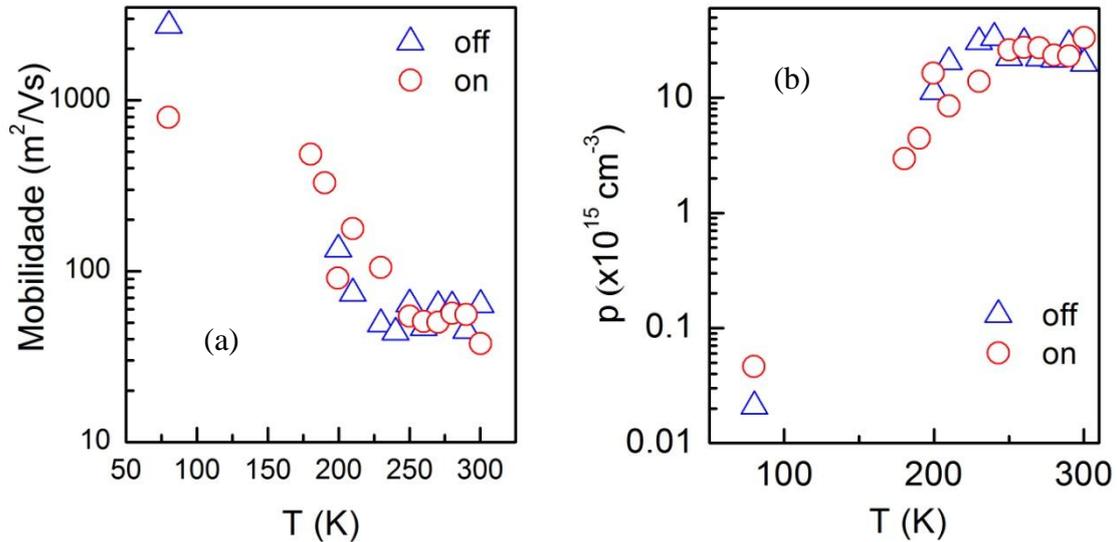


Figura 4.10 (a) Mobilidade dos portadores de carga (μ) e (b) Concentração de buracos (p) em função da temperatura, com luz (on) e sem luz (off), respectivamente, para o filme $Pb_{1-x}Eu_xTe$ do tipo p , com $x \sim 0.05$. O filme foi iluminado com um *led* infravermelho.

Da mesma forma que foi feito para a amostra com $x=0.06$, foram calculados os tempos de espalhamento mais comumente verificados neste tipo de sistema utilizando os modelos teóricos disponíveis. Assim, é possível comparar os valores calculados para $x=0.05$ e comparar com os valores encontrados para $x=0.06$.

Na Figura 4.11 (a) são apresentados os tempos de espalhamento (fônon óptico, fônon acústico e experimental) que foram determinados para o filme de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ com $x \sim 0.05$. O tempo de espalhamento experimental foi obtido através dos valores da mobilidade dos portadores de carga sem iluminação, recorrendo à equação 2.6. Os tempos teóricos foram obtidos a partir das equações de 2.6 até 2.15. Mediante, os valores experimentais da mobilidade foi realizado um ajuste em função da temperatura de acordo com a expressão $\mu \sim AT^{-\alpha}$ (utilizada para filme $x \sim 0.06$), Figura 4.11 (b). Observando a Figura 4.11 (a) é possível verificar que o mecanismo de espalhamento que mais se aproxima do tempo de espalhamento experimental, é o espalhamento por liga, principalmente para $T < 200K$. No entanto, este tempo de espalhamento por liga, não se altera com a variação da temperatura e os tempos de espalhamento por fônon acústico e fônon óptico sofrem um aumento com a

diminuição da temperatura. Pelo ajuste da mobilidade observado na Figura 4.11 (b), como o α foi igual a 2.7, indica que o mecanismo de espalhamento predominante é o espalhamento por fônon óptico [63], o que está de acordo com a Figura 4.11 (a). Isto indica que este é o mecanismo responsável pelo aumento da mobilidade dos portadores a baixas temperaturas. Comparado com o filme de $x \sim 0.06$, a discrepância observada entre o valor teórico do tempo de espalhamento e experimentais, não se observa no caso deste filme de $x \sim 0.05$, o ajuste através da mobilidade é mais preciso neste ultimo filme. O que significa, que o ajuste pela mobilidade não se adequa no caso de amostras mais isolantes, como é o caso do filme de $x \sim 0.06$, em que as funções de onda dos portadores se encontram localizadas o que sugere que a sua condução passa a ser por *hopping*.

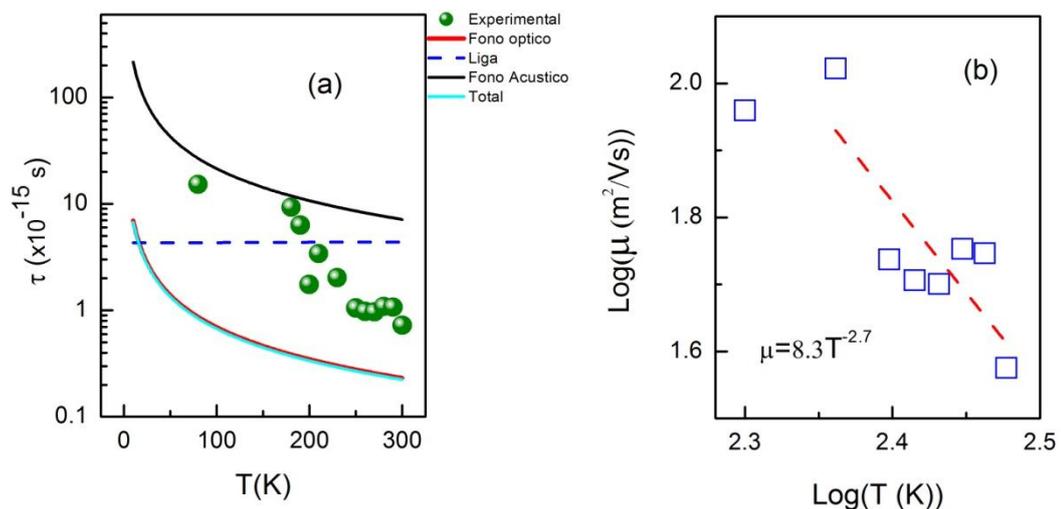


Figura 4.11 (a) Tempos de espalhamento em função da temperatura e (b) ajuste de $\mu \sim AT^{-\alpha}$ para as curvas da mobilidade para o $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ com $x \sim 0.05$.

A Figura 4.12 mostra a resistência normalizada (R_N) em função da temperatura para o filme de $x \sim 0.05$. Pelo perfil da curva sem iluminação, observa-se que o filme apresenta um comportamento típico de um isolante, isto é, a resistência aumenta com a diminuição da temperatura. Porém quando o filme está sob iluminação, ocorre uma clara transição de um comportamento isolante para metálico, aproximadamente a $T \sim 150\text{K}$. Para temperaturas inferiores a 140K a amostra assume um comportamento metálico. Esta transição pode ser

resultado da competição dos mecanismos de geração e recombinação dos portadores, como será discutido mais à frente.

Conforme discutido anteriormente, existe um erro intrínseco nas medidas de efeito de Hall, cerca de 4-6% que é característico do equipamento de medição. Este erro pode estar na origem de não se observar alterações no perfil da curva para as temperaturas 300 – 150K, com e sem luz, presente na Figura 4.12, em contraste com a Figura 4.9 (a) que apresenta uma resposta fotocondutora neste intervalo de temperaturas.

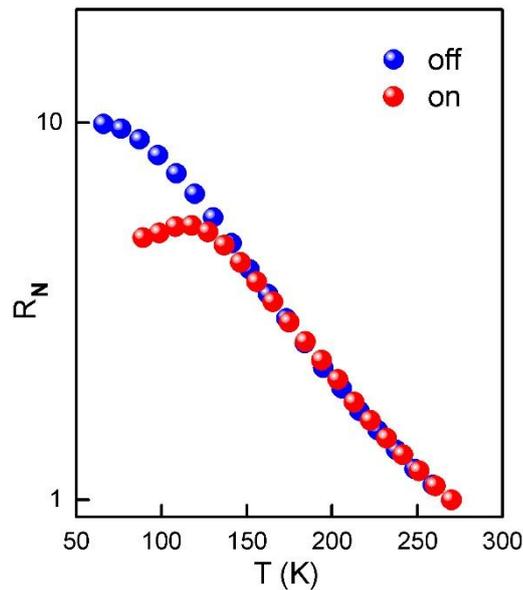


Figura4.12. Resistência normalizada em função da temperatura, com e sem iluminação, para o filme de tipo p de $Pb_{1-x}E_xTe$ com $x \sim 0.05$. A amostra foi iluminada com um led infravermelho.

No filme $x \sim 0.06$, foram investigadas as taxas de geração e recombinação dos portadores através das medidas de fotocondução e efeito de Hall e assim elaborou-se um modelo que permitiu descrever os fenômenos que ocorrem com os portadores. Para este filme em estudo, $x \sim 0.05$, também é conveniente analisar os fenômenos que estão a ocorrer com os portadores quando o filme está sem e com o estímulo da luz. Pela mesma metodologia que se seguiu no filme de $x \sim 0.06$, determinou-se as taxas de geração e recombinação para $x \sim 0.05$ mediante as equações 4.6 e 4.7, uma vez que o nível $4f$ não entra no mecanismo de transporte, neste filme. No entanto, para valor de resistividade (ρ) foi usado $\rho(0,10K) = 18 \Omega \text{cm}$ e $n \sim 10^{23} \text{cm}^{-3}$. Em relação ao número de estados ocupados (n_d) foi estimado recorrendo à distribuição de Fermi-Dirac, como se fez para a amostra anterior e obteve-se a distribuição de

Fermi, no intervalo entre 300K e 77K, igual a $f_d(\sim 0.05, 300) = 0.4$, e considerou-se que $n_d = 0.4N_i$. Para o valor do nível de defeito ε_d foi usado 10meV, obtido na Figura 4.9 (c).

Na Figura 4.13 é possível observar as taxas de geração e recombinação para o filme com $x \sim 0.05$ obtidas através as relações g_{dc}/r_{cd} , g_{vd}/r_{dv} e g_{dc}/r_{dv} . Estas relações foram calculadas recorrendo às expressões 4.6 e 4.7. Na Figura 4.13 (a) observa-se que a relação g_{dc}/r_{dv} é sempre maior que a unidade no intervalo de temperatura investigado, 77K-300K. Isto indica que a geração do nível de defeito para a banda de condução é mais efetiva que a recombinação do nível de defeito para a banda de valência, apesar de esta relação sofrer uma diminuição para $T < 240K$. O fato de esta relação ser sempre maior que a unidade, significa que o processo 4 (geração do nível de defeito para a banda de condução, mostrado na inserção da Figura 4.13 (a)) prevalece em relação ao processo 5 (recombinação do nível de defeito para a banda de valência). Isto explica o efeito de fotocondução positiva observado na Figura 4.9 (a), para todo o intervalo de temperatura de medição. Na Figura 4.13(b) é mostrado que a relação g_{vd}/r_{dv} diminui com a diminuição da temperatura, o que significa que a recombinação do nível de defeito para a banda de valência (processo 5) torna-se mais evidente que a geração (processo 3). No entanto, na Figura 4.13(c) observa-se que a geração do nível de defeito para a banda de condução (processo 4) é muito maior que a recombinação da banda de condução para o nível de defeito (processo 2) com a diminuição da temperatura. O que indica que a relação g_{dc}/r_{cd} está a contribuir para o surgimento e aumento do efeito de fotocondução positiva observada em 4.9 (a).

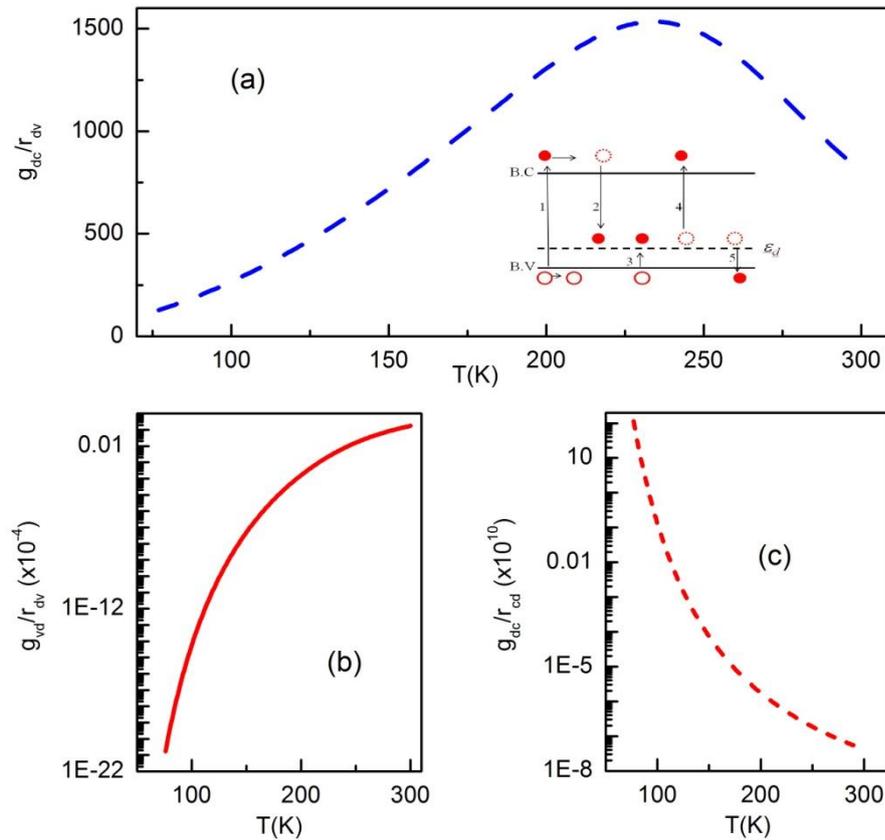


Figura4.13 Representação das taxas de geração e recombinação para a amostra $x \sim 0.05$. (a) Relação g_{dc}/r_{dv} e (b) Relação g_{vd}/r_{dv} usando a equação (4.7) (c) Relação g_{dc}/r_{cd} usando a equação 4.6, num intervalo de 77K-300K. O diagrama inserido representa o processo de geração e recombinação, que está detalhado no texto que se segue.

Em suma, no filme de $x \sim 0.06$, foram observadas várias transições de fotocondutividade positiva para negativa consoante a temperatura Figura 4.2 (a), enquanto que no filme $x \sim 0.05$ apenas foi observada fotocondução positiva, cuja a amplitude da resposta sofreu um aumento para baixas temperaturas 4.9 (a). As diferentes respostas à iluminação estão relacionadas com a competição entre os mecanismos de geração e recombinação, como discutidos nos modelos das Figuras 4.7 e 4.13.

Para uma comparação mais sistemática dos efeitos observados nas duas amostras apresentadas acima, foi escolhida duas amostras na região metálica para serem submetidas à mesma análise apresentada até agora. Para tal escolheram-se os filmes com $x \sim 0.02$ e 0.035.

Na Figura 4.14 (a) são apresentadas as curvas de fotocondutividade (σ_N) em função do tempo para o $Pb_{1-x}Eu_xTe$ do tipo p , com $x \sim 0.02$, para o intervalo de 300K até 77K. A Figura mostra que o filme apresenta fotocondutividade negativa. Nesta mesma Figura é possível verificar que a amplitude da resposta negativa à luz vai aumentando com a diminuição da

temperatura, atingindo a maior amplitude a 77K, o que pode estar relacionado com a competição entre os mecanismos de geração e recombinação, como será discutido mais à frente. Existe ainda um efeito de fotocondutividade persistente, observado para temperaturas $T \leq 150\text{K}$, revelando a existência de níveis de armadilha que são mais eficazes a baixas temperaturas. Esse efeito era esperado uma vez que foi discutido anteriormente a existência de um nível de defeito na matriz do PbTe. As setas na Figura 4.14(a) indicam as posições logo a após a luz ter sido ligada onde é possível observar a presença de picos nas curvas para as temperaturas de 77, 85, 95 e 100K. Este aumento da fotocondução, designado de fotocondutividade transiente [11] quando a luz é ligada, está relacionado com uma diminuição da taxa de recombinação do nível de defeito para a banda de valência e com um aumento simultâneo da taxa de geração. O aumento dos portadores fotogerados para a banda de condução e para o nível de defeito conduz a aumento da condução, neste intervalo de tempo. Entretanto, este pequeno aumento da condução já não é visível para $T < 120\text{K}$, o que revela que para temperaturas mais elevadas os mecanismos de recombinação tornam-se mais eficazes.

Mediante as curvas de decaimento para todas as temperaturas, apresentadas na Figura 4.14 (b) e obtidas a partir das medições mostradas em 4.14 (a), são determinados os tempos de recombinação utilizando a equação 4.1 e 4.2. A Figura 4.14 (c) mostra os valores do logaritmo natural dos tempos de recombinação em função de $1/k_B T$ onde é possível observar a curva do ajuste linear (curva vermelha). O valor obtido para $\Delta\epsilon_a$ é 14meV, que corresponde a um nível raso dentro da banda proibida. Comparando este valor de 14meV com os valores determinados para os filmes anteriores $x \sim 0.05$ e $x \sim 0.06$, 10meV e 19meV respectivamente, verifica-se que o nível de defeito obtido para o filme de $x \sim 0.05$ é inferior ao calculado para $x \sim 0.02$. Sabe-se que com o aumento da concentração de Eu, nos filmes de PbEuTe, ocorre um aumento da desordem no sistema e conseqüentemente um aumento da energia da banda proibida do material. Este aumento da largura da banda proibida está relacionado com o deslocamento do nível de defeito para valores mais elevados, consoante o aumento de x . O que não se verifica para o caso do filme de $x \sim 0.02$, que apresentou uma energia de barreira maior que o filme de $x \sim 0.05$. Acredita-se que como o filme de $x \sim 0.05$ se encontra numa região de transição de metal para isolante, o seu valor de energia de barreira seja um pouco discrepante da tendência esperada, que seria de aumentar em relação ao filme de $x \sim 0.02$.

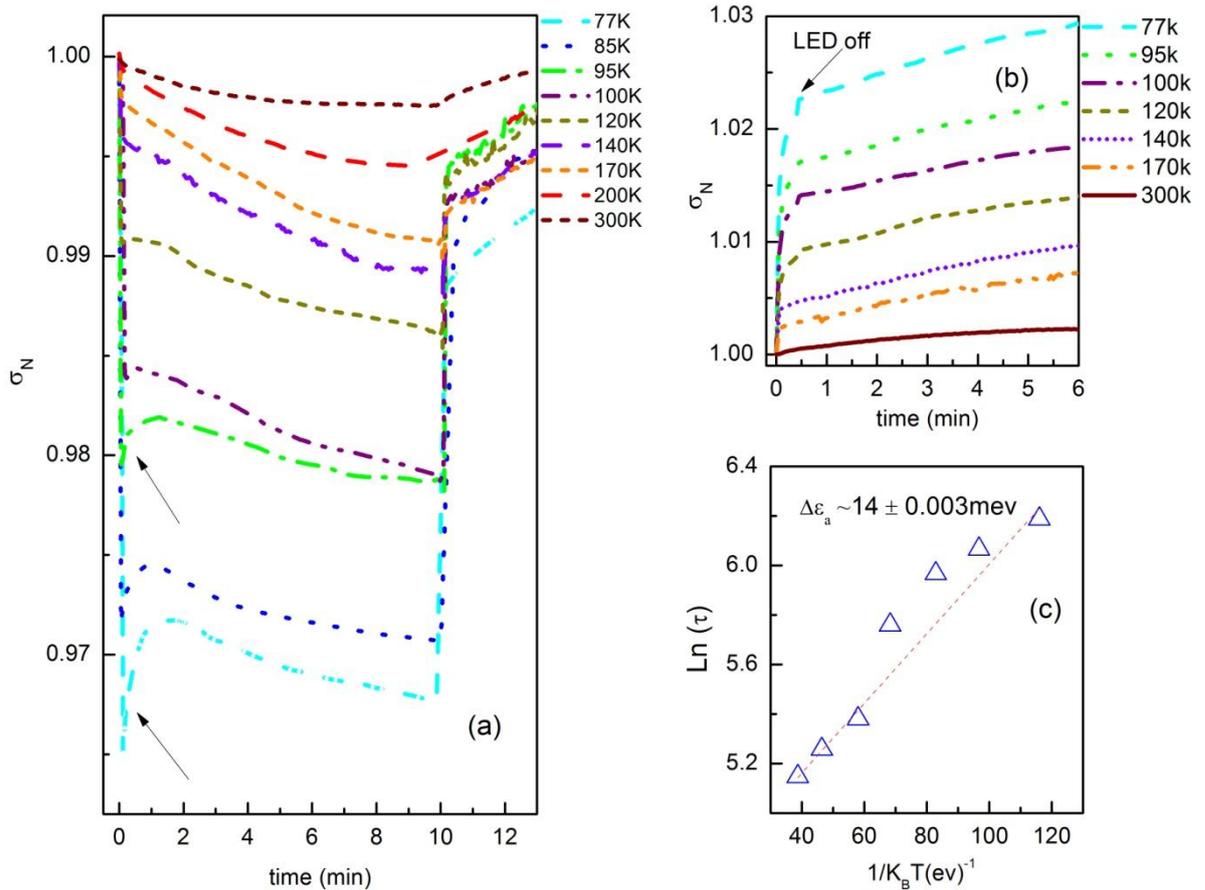


Figura 4.14. Fotocondutividade normalizada (σ_N) em função do tempo para o filme de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo p , com $x \sim 0.02$. O filme foi iluminado com um *led* infravermelho. (b) Fotocondutividade normalizada (σ_N) em função do tempo, após a retirada da iluminação do *led* infravermelho para o filme de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ com $x \sim 0.02$. (c) $\ln(\tau)$ em função $1/k_B T$.

Para se investigar com maior detalhe os resultados da fotocondução observados na figura 4.14 (a) foram efetuadas medições de efeito de Hall. Na Figura 4.15 (a) é possível observar a variação da mobilidade de portadores com a temperatura. Nesta figura observa-se um aumento da mobilidade com e sem iluminação com a diminuição da temperatura. Já na figura 4.15 (b) verifica-se uma influência da luz na concentração de portadores para temperaturas inferiores a 140K aproximadamente, onde ocorre uma inversão e a concentração começa a aumentar. Este aumento na concentração de portadores para $T > 140\text{K}$ contradiz os resultados observados na figura 4.14(a) cuja fotocondução foi negativa para este intervalo de temperaturas. Isto indica que para $T > 140\text{K}$ a fotocondução negativa não está relacionada com a variação da concentração de portadores.

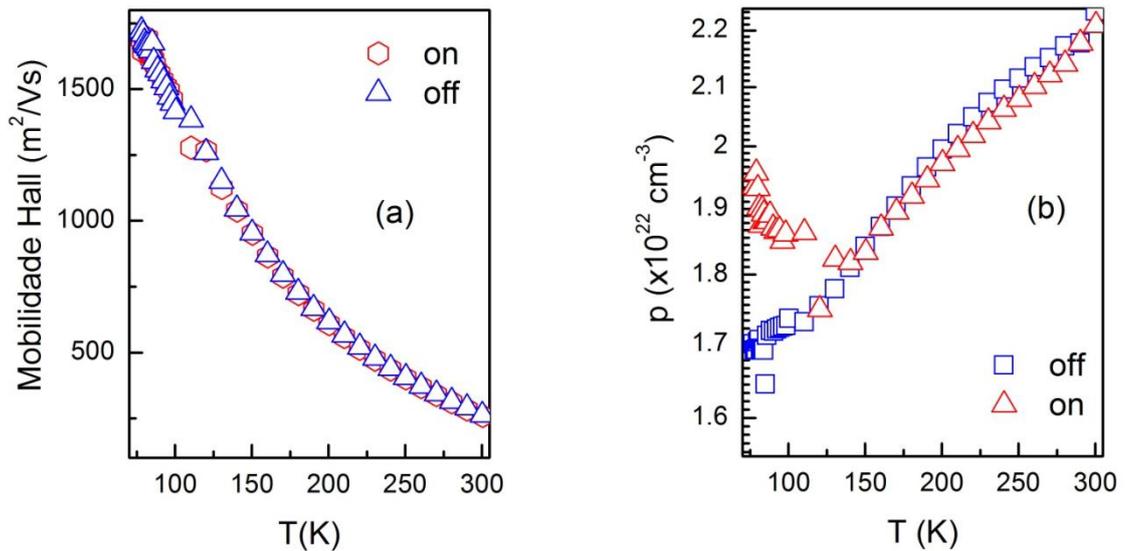


Figura 4.15.(a) Mobilidade dos portadores de carga (μ) e (b) Concentração de buracos (p) em função da temperatura, com luz (on) e sem luz (off), respectivamente, para o filme $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo p , com $x \sim 0.02$. O filme foi iluminado com um *led* infravermelho.

A Figura 4.16 mostra a variação da resistência normalizada (R_N) em função da temperatura. Observando o perfil da curva verifica-se que o filme exibe um comportamento metálico, uma vez que a resistência diminui com a diminuição da temperatura, com e sem luz. Como foi observado para o filme $x \sim 0.06$, aparentemente não ocorrem grandes alterações nos valores da resistência com e sem luz para as temperaturas mais elevadas. Apenas o valor da resistência com o filme iluminado registrou valores mais elevados aos valores da resistência sem iluminação. Esta discrepância pode estar relacionada, como mencionado anteriormente com o erro intrínseco de 4-6%, associado ao sistema de medição. Na figura observa-se que o filme $x \sim 0.02$, apresenta um comportamento típico de um metálico em toda a faixa de temperatura de medição, uma vez que a resistência aumenta com o aumento da temperatura.

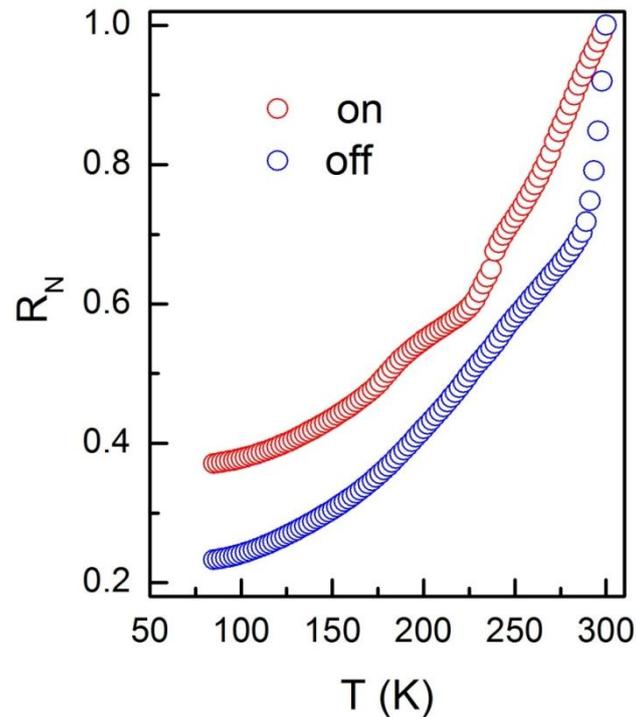


Figura 4.16. Resistência normalizada em função da temperatura, com e sem iluminação, para o filme de tipo p de $\text{Pb}_{1-x}\text{E}_x\text{Te}$ com $x \sim 0.02$. A amostra foi iluminada com um *led* infravermelho.

A seguir, é feita a análise das taxas de geração e recombinação. O procedimento utilizado para a obtenção destas relações foi o mesmo que o utilizado nas amostras anteriores, recorrendo às equações 4.6 e 4.7. Assim, na Figura 4.17 é possível observar a regressão da curva MR, obtida para a amostra de $x \sim 0.02$ a $T = 10\text{K}$. A curva de MR mostra claramente um comportamento linear para $B > 1\text{T}$. O valor de N_i obtido através da regressão linear da curva de MR, foi de $\sim 3.15 \times 10^{23} \text{cm}^{-3}$. Para o valor de resistividade (ρ) foi usado $\rho(0, 10\text{K}) = 18 \Omega\text{cm}$ e $n \sim 10^{23} \text{cm}^{-3}$. Em relação ao número de estados ocupados (n_d) foi estimado recorrendo à distribuição de Fermi-Dirac, como se fez para as anteriores amostras e obteve-se a distribuição de Fermi, no intervalo entre 300K e 77K , igual a $f_d(\sim 0.02, 300) = 0.4$, e considerou-se que $n_d = 0.4N_i$. O valor do nível de defeito ε_d foi usado 14meV , obtido na Figura 4.14 (c).

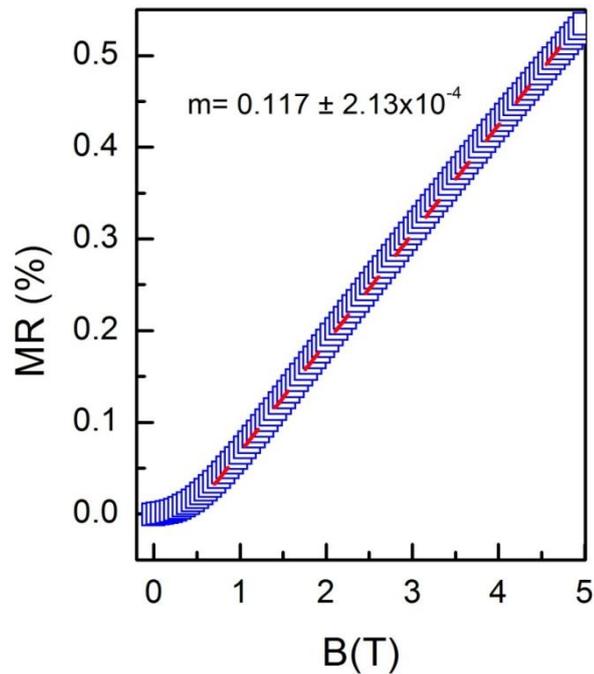


Figura 4.17. Curva de magnetorresistencia (MR) obtidas para a amostra de $Pb_{1-x}Eu_xTe$, com $x \sim 0.02$. Na Figura é mostrado o declive da curva, representado pela letra m , obtido de um ajuste linear (tracejado vermelho).

Na Figura 4.18 são mostradas as taxas de geração e recombinação referentes ao filme com $x \sim 0.02$ e determinadas mediante as relações g_{dc}/r_{cd} e r_{dv}/g_{vd} . Estas relações foram calculadas recorrendo às expressões 4.6 e 4.7. Esta Figura mostra que ambas as relações g_{dc}/r_{cd} e r_{dv}/g_{vd} aumentam com a diminuição da temperatura de 300K para 77K. Este aumento indica que os processos 4 e 5 representados na inserção da Figura 4.18 tornam-se mais relevantes a temperaturas mais baixas do que os processos de 2 e 3. Porém, na Figura 4.14 (a) observa-se que fotocondução é negativa, em todo o intervalo de 300K até 77K, o que significa que a recombinação neste intervalo tem que ser mais efetiva que a geração. Na Figura 4.18, analisando as relações verifica-se que a relação r_{dv}/g_{vd} é sempre maior que a relação g_{dc}/r_{cd} o que indica que o mecanismo que prevalece é a recombinação do nível defeito para a banda de valência, representado pelo processo 5. Observa-se ainda pela Figura 4.14 (a) que a amplitude da fotocondução negativa é maior a baixas temperaturas, principalmente a 77K, o que se pode deduzir que o mecanismo da recombinação do nível defeito para a banda de valência torna-se ainda mais relevante a baixas temperaturas.

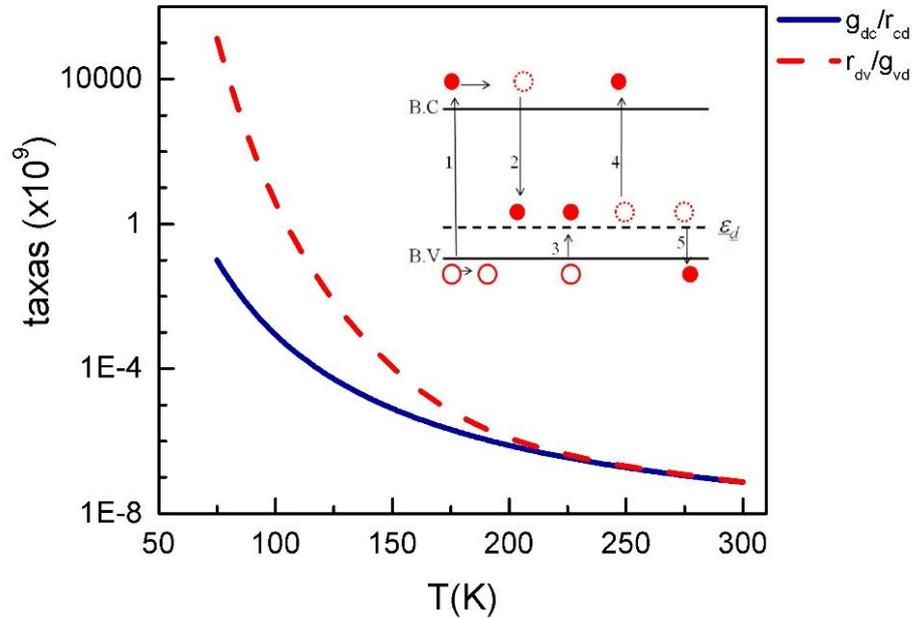


Figura4.18 Representação das taxas de geração e recombinação para a amostra $x \sim 0.02$. (a) Relação g_{dc}/r_{cd} determinada a partir da equação (4.6) e a relação r_{vd}/g_{vd} usando a equação (4.7) num intervalo de 77K-300K. O diagrama inserido representa o processo de geração e recombinação, que está detalhado no texto que se segue.

Comparando o filme de $x \sim 0.02$ com os anteriores, $x \sim 0.05$ e $x \sim 0.06$ este apresentou um efeito de fotocondução negativa em todo o intervalo de temperatura de medição, enquanto que o filme $x \sim 0.05$ exibiu um efeito de fotocondução positiva. Já no caso do filme $x \sim 0.06$, foi verificada uma resposta surpreendente, apresentando várias transições entre fotocondução positiva e negativa. As diferentes respostas apresentadas pelos três filmes até agora estudados estão relacionados com a competição entre os mecanismos de recombinação e geração, discutida até aqui. Fica claro que a introdução de átomos de Eu altera drasticamente as taxas de geração e recombinação. Para uma análise mais sistemática, é necessária então uma investigação de ao menos mais um filme com concentração de Eu diferente.

A seguir, são apresentados os resultados referentes ao filme de $Pb_{1-x}Eu_xTe$, $x \sim 0.03$, também este localizado na região metálica. O filme exibiu uma clara transição de fotocondução negativa para fotocondução positiva conforme é observado na figura 4.19 (a). Esta transição ocorre em algum ponto entre 170K e 200K e está relacionada com as taxas de geração e recombinação entre as bandas de valência / condução e o nível de defeito localizado

na banda proibida. A ocorrência de transição entre fotocondução negativa para positiva foi observada também no filme de $x \sim 0.06$.

Neste filme, à semelhança do filme de $x \sim 0.02$, a resposta da fotocondução negativa vai diminuindo com o aumento da temperatura, assim como o efeito de persistência. Isto indica que os portadores passam mais tempo aprisionados no nível de defeito dentro da banda proibida a baixas temperaturas. Na Figura 4.19 (b) são apresentadas as curvas de decaimento da fotocondução mostradas em (a). Através destas curvas foi possível determinar os tempos de recombinação utilizando as equações 4.1 e 4.2. A Figura 4.19(b) mostra os valores do logaritmo natural dos tempos de recombinação em função de $1/k_B T$ onde se observa a curva do ajuste linear (curva a vermelho). O valor obtido de 24.7 meV corresponde ao nível de defeito dentro da banda proibida. O aumento do efeito de persistência observado na Figura 4.19(a) está relacionado com o aprisionamento dos portadores neste nível, que se torna mais pronunciado a baixas temperaturas. Comparando o valor de nível de defeito de $x \sim 0.03$ com o obtido para o filme $x \sim 0.02$ (14 meV) ocorreu um aumento. Este aumento está relacionado com o aumento da banda proibida devido à introdução de átomos de Eu que provocam um aumento da desordem no sistema. No entanto, o valor de energia de $x \sim 0.03$ foi maior que os valores encontrados para $x \sim 0.05$ (10 meV) e $x \sim 0.06$ (19 meV). No caso do filme de $x \sim 0.05$, esta diminuição pode estar relacionada com o fato do filme $x \sim 0.05$ se encontrar numa região de transição. Já no caso do filme $x \sim 0.06$, a diminuição do valor de energia pode ser devido ao fato deste filme se situar na região isolante. Na região isolante a energia do nível de defeito pode sofrer influência do nível $4f$ que também se localiza na banda proibida.

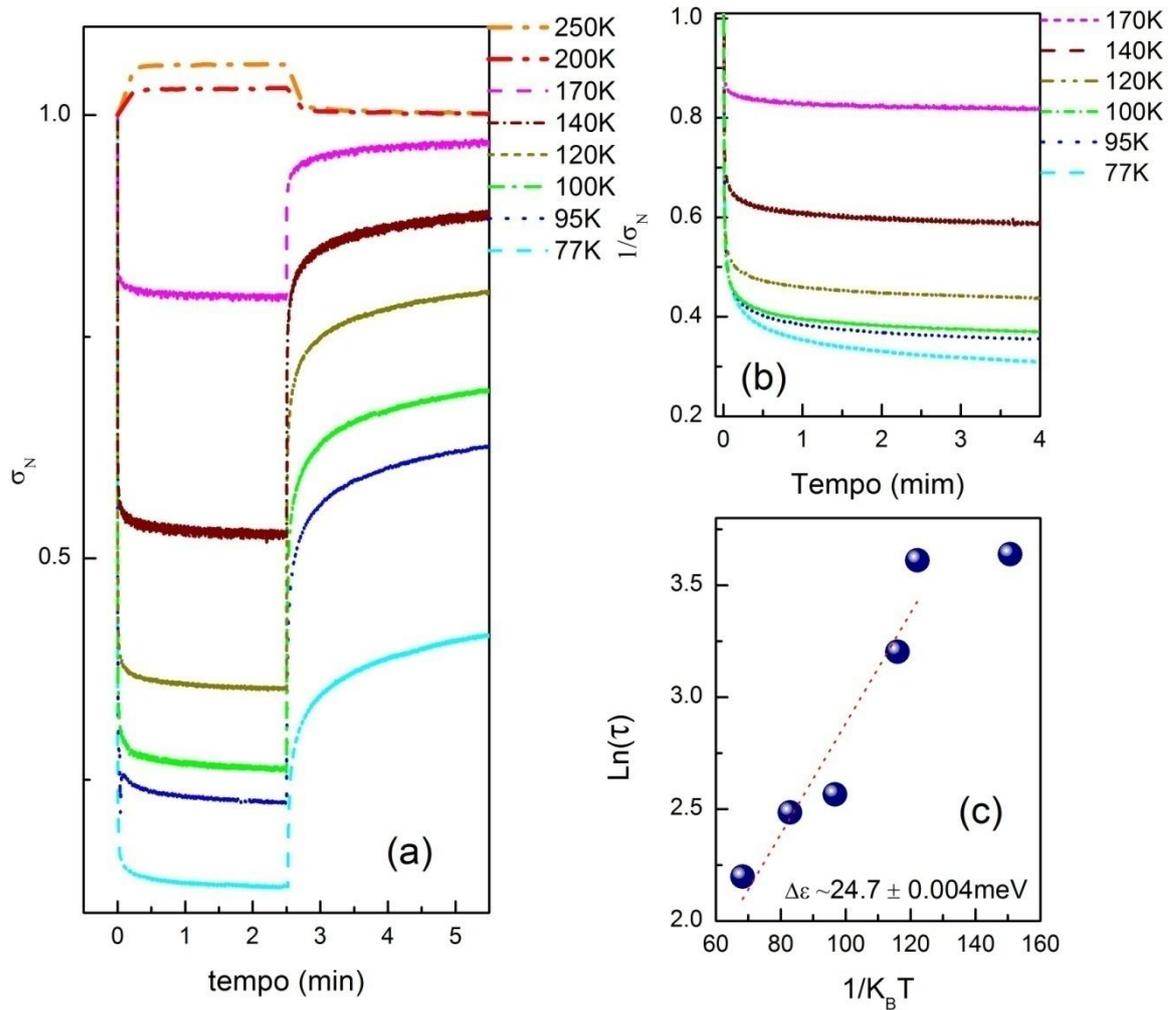


Figura 4.19. Fotocondutividade normalizada (σ_N) em função do tempo para o filme de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo p , com $x \sim 0.035$. O filme foi iluminado com *led* infravermelho. (b) Fotocondutividade normalizada (σ_N) em função do tempo, após a retirada da iluminação do *led* infravermelho para o filme de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ com $x \sim 0.03$. (c) $\ln(\tau)$ em função $1/k_B T$.

Seguindo o mesmo procedimento realizado para as amostras discutidas anteriormente, com o intuito de se investigar os resultados da fotocondutividade observada na Figura 4.19 foram feitas medições de efeito de Hall. Na Figura 4.20 (a) é mostrada a variação da mobilidade de portadores em função da temperatura. Nesta figura observa-se que a mobilidade com luz foram maiores aos registrados sem iluminação até $T < 100\text{K}$, apesar da tendência com e sem luz ser similar. No entanto, é difícil retirar um significado físico do comportamento observado da mobilidade sem luz, uma vez que foram registrados poucos pontos na medida de efeito Hall. Na figura 4.20(b) apresenta-se a variação da concentração de portadores em função da temperatura, com e sem luz. Sem luz, à semelhança do que aconteceu com a mobilidade é difícil fazer observações concretas visto que foram

conseguidos poucos pontos das medidas de efeito de Hall. No entanto, com luz observa-se uma diminuição da concentração com a queda da temperatura até aproximadamente 100K e um aumento para temperaturas menores que 100K.

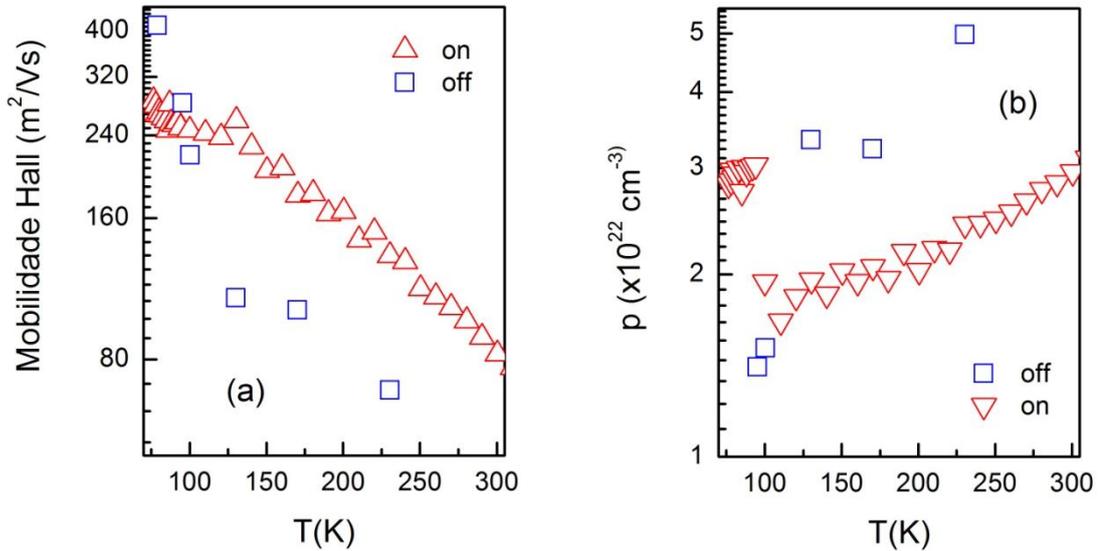


Figura 4.20. (a) Mobilidade dos portadores de carga (μ) e (b) Concentração de buracos (p) em função da temperatura, com luz (on) e sem luz (off), respectivamente, para o filme $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo p , com $x \sim 0.03$. O filme foi iluminado com um *led* infravermelho.

À semelhança do que foi feito para os filmes anteriores segue-se a análise das taxas de geração e recombinação de modo a compreender os fenômenos observados na Figura 4.19 (a). O procedimento utilizado para a obtenção destas relações foi o mesmo que o utilizado nas amostras anteriores, recorrendo às equações 4.6 e 4.7. Assim, na Figura 4.21 é possível observar a regressão da curva MR, obtida para a amostra de $x \sim 0.03$ para $T = 10\text{K}$. A curva de MR mostra claramente um comportamento linear para $B > 1\text{T}$. O valor de N_i obtido através da regressão linear da curva de MR, foi de $\sim 5.32 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Para valor de resistividade (ρ) foi usado $\rho(0, 10\text{K}) = 7.85 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ e $n \sim 8.07 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Em relação ao número de estados ocupados (n_d) foi estimado recorrendo à distribuição de Fermi-Dirac, como se fez para as anteriores amostras e obteve-se a distribuição de Fermi, no intervalo entre 300K e 77K, igual a $f_d(\sim 0.03, 300) = 0.05$, e considerou-se que $n_d = 0.2N_i$. O valor do nível de defeito ε_d foi usado 24.7meV, obtido na Figura 4.19 (b).

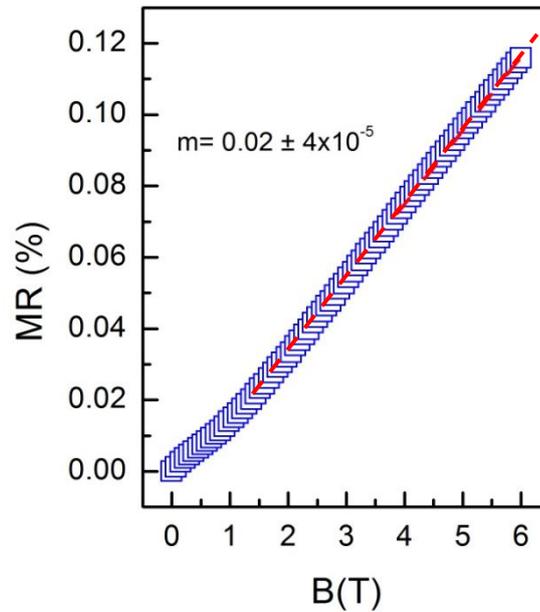


Figura 4.21. Curva de magnetorresistencia (MR) obtidas para a amostra de $Pb_{1-x}Eu_xTe$, com $x \sim 0.03$. Na Figura é mostrado o declive da curva, representado pela letra m , obtido de um ajuste linear (tracejado vermelho).

Na Figura 4.22 são mostradas as taxas de geração e recombinação referentes ao filme com $x \sim 0.03$ e determinadas através das relações g_{dc}/r_{cd} , g_{vd}/r_{dv} e r_{dv}/g_{cd} . Estas relações foram calculadas recorrendo às expressões 4.6 e 4.7. A Figura 4.22 (b) mostra que a relação g_{dc}/r_{cd} aumenta com a diminuição da temperatura de 300K para 77K. Já na Figura 4.22 (c) observa-se que contrariamente à relação anterior, a relação g_{vd}/r_{dv} diminui com a queda da temperatura. Isto indica que o efeito negativo da fotocondução observado na figura 4.19(a) para temperaturas $T < 200K$ está relacionado com esta queda na relação g_{vd}/r_{dv} . Esta diminuição indica que o processo 3 é sempre menor que o processo 5, o que significa que neste caso a recombinação do nível de defeito para a banda de valência prevalece em relação à geração da banda de valência para o defeito. No entanto, conforme referido anteriormente ocorre uma transição de fotocondução negativa para fotocondução positiva entre 170K e 200K, figura 4.19 (a). Na figura 4.22 (a) que mostra a relação $(g_{dc} + g_{vd})/(r_{cd} + r_{dv})$ em função da temperatura observa-se que esta relação torna-se menor que a unidade para $T < 200K$, o que significa que os mecanismos de recombinação dominam neste intervalo de temperaturas, isto é processo 5 e 2 da inserção da figura 4.22(a). Como os processos de recombinação se tornam mais efetivos a baixas temperaturas explica o surgimento da fotocondução negativa observada para $T < 200K$. Para temperaturas $T > 200K$ é apresentado o comportamento contrário, a relação $(g_{dc} + g_{vd})/(r_{cd} + r_{dv})$ assume valores maiores que a unidade e aumenta com o aumento da temperatura. Isto indica que os mecanismos de geração

(processos 4 e 5 da inserção) começam a dominar para $T > 200\text{K}$, o que explica a contribuição positiva da fotocondução.

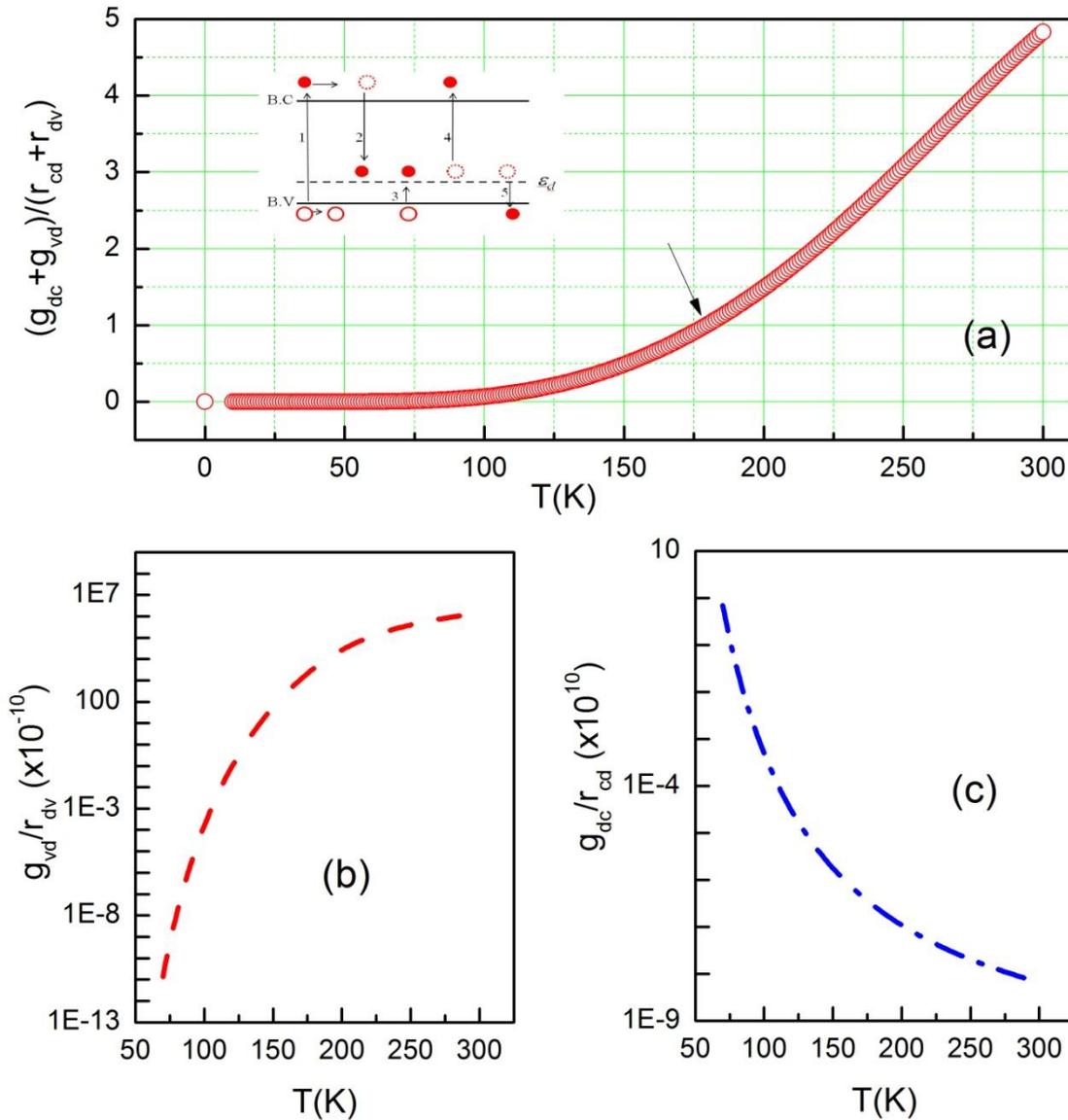


Figura 4.22. Representação das taxas de geração e recombinação para a amostra $x \sim 0.03$. (a) Relação $(g_{dc} + g_{vd})/(r_{cd} + r_{dv})$ determinada a partir das equações 4.6 e 4.7, (b) relação g_{vd}/r_{dv} usando a equação 4.6 e (c) relação g_{dc}/r_{cd} usando a equação 4.7 num intervalo de 77K-300K. O diagrama inserido representa o processo de geração e recombinação, que está detalhado no texto que se segue. A seta a negro assinala o aumento da relação $(g_{dc} + g_{vd})/(r_{cd} + r_{dv})$, passa a ser maior que a unidade para $T > 200\text{K}$

A discussão realizada até o momento apresenta a análise de duas amostras na região de transição ($x \sim 0.05$ e 0.06) e duas amostras na região metálica ($x \sim 0.02$ e 0.03). Para efeito de uma comparação mais efetiva, foi também realizado um estudo no filme de $x \sim 0.09$ que se encontra na região isolante da série.

Na Figura 4.23 (a) e (b), são apresentados os resultados da fotocondutividade normalizada (σ_N) em função do tempo para o filme $x \sim 0.09$. Nesta Figura é possível observar que, contrariamente aos filmes de $x \sim 0.06$ e $x \sim 0.05$, a amostra de $x \sim 0.09$ apresenta fotocondutividade negativa ao longo de toda a faixa de temperaturas, $T=300\text{K}$. Contudo, a amplitude da resposta à luz sofre grande variação para as temperaturas mais baixas (77K e 100K principalmente), quando comparada com os valores originais. O filme com $x \sim 0.09$ (Figura 4.23(a), tal como o filme $x \sim 0.06$ (Figura 4.2 (a)), apresenta fotoresposta que atinge um valor centenas vezes maior do que o valor inicial, a $T \sim 77\text{K}$. Além disso, a resposta do filme $x \sim 0.09$ é instantânea assim que a luz é ligada (Figura 4.23 (a)) para as temperaturas $T=100\text{K}$ e 77K , evidenciando uma elevada sensibilidade à luz infravermelha. Esta resposta imediata à luz que ocorre a temperatura menores que 100K , torna os filmes com $x \sim 0.06$ e $x \sim 0.09$, excelentes candidatos para fabricação de sensores de infravermelho a operar em ambientes a baixas temperaturas. Tendo em mente os modelos utilizados para a análise das amostras anteriores, é natural sugerir que a resposta negativa à fotocondução mostrada na Figura 4.23 (a), pode estar relacionada com o desequilíbrio entre as taxas de geração e recombinação dos níveis de defeito e $4f$, como será discutido em maior pormenor mais à frente no texto.

Contrariamente aos filmes anteriores, $x \sim 0.06$ e 0.05 , o filme de $x \sim 0.09$ não apresenta efeito de fotocondução persistente em baixas temperaturas. Após remoção da iluminação, o sinal retorna de imediato (principalmente a 77K e 100K) para o valor inicial. Isto indica que os portadores de carga não estão a ficar aprisionados nos níveis de defeito para as temperaturas mais baixas. Entretanto, para temperaturas maiores que 100K , existe claramente o efeito de fotocondutividade persistente, indicando que nessa região de temperatura o efeito de armadilhamento é mais efetivo.

A Figura 4.23 (c) apresenta as curvas de fotocondução assim que a luz é removida para as temperaturas, 145K , 180K , 200K , 250K e 300K obtidas a partir das medições apresentadas em 4.23 (a). A partir dessas curvas, podemos obter os tempos de recombinação utilizando a expressão 4.1 e 4.2. A Figura 4.23 (d) mostra os valores do logaritmo natural dos tempos de recombinação em função de $1/k_B T$ onde é possível observar a curva do ajuste linear (curva vermelha). O valor obtido para $\Delta\varepsilon_a$ é 31meV , que corresponde a um nível dentro da *gap*. Este valor indica que esta energia está relacionada com o nível de defeito, intrínseco do PbTe , e não com o nível $4f$ introduzido pelos átomos de Eu , como se verifica no texto que se segue. A posição do nível $4f$ foi obtida através da equação, usada na análise no filme $x \sim 0.06$. O valor obtido para posição do nível $4f$ foi de 523meV para $x \sim 0.09$. Isto sugere que os

elétrons da banda de condução ficam presos no nível $4f$ contribuído para o aumento da amplitude da fotocondutividade negativa a baixas temperaturas. Para a determinação das taxas de geração e recombinação o procedimento foi o mesmo utilizando para o filme de $x \sim 0.06$, isto é, recorreu-se as equações 4.4 até 4.7. Da mesma forma que para as amostras anteriores, o número de defeitos N_i para esta amostra foi obtido por meio da curva de magnetorresistência

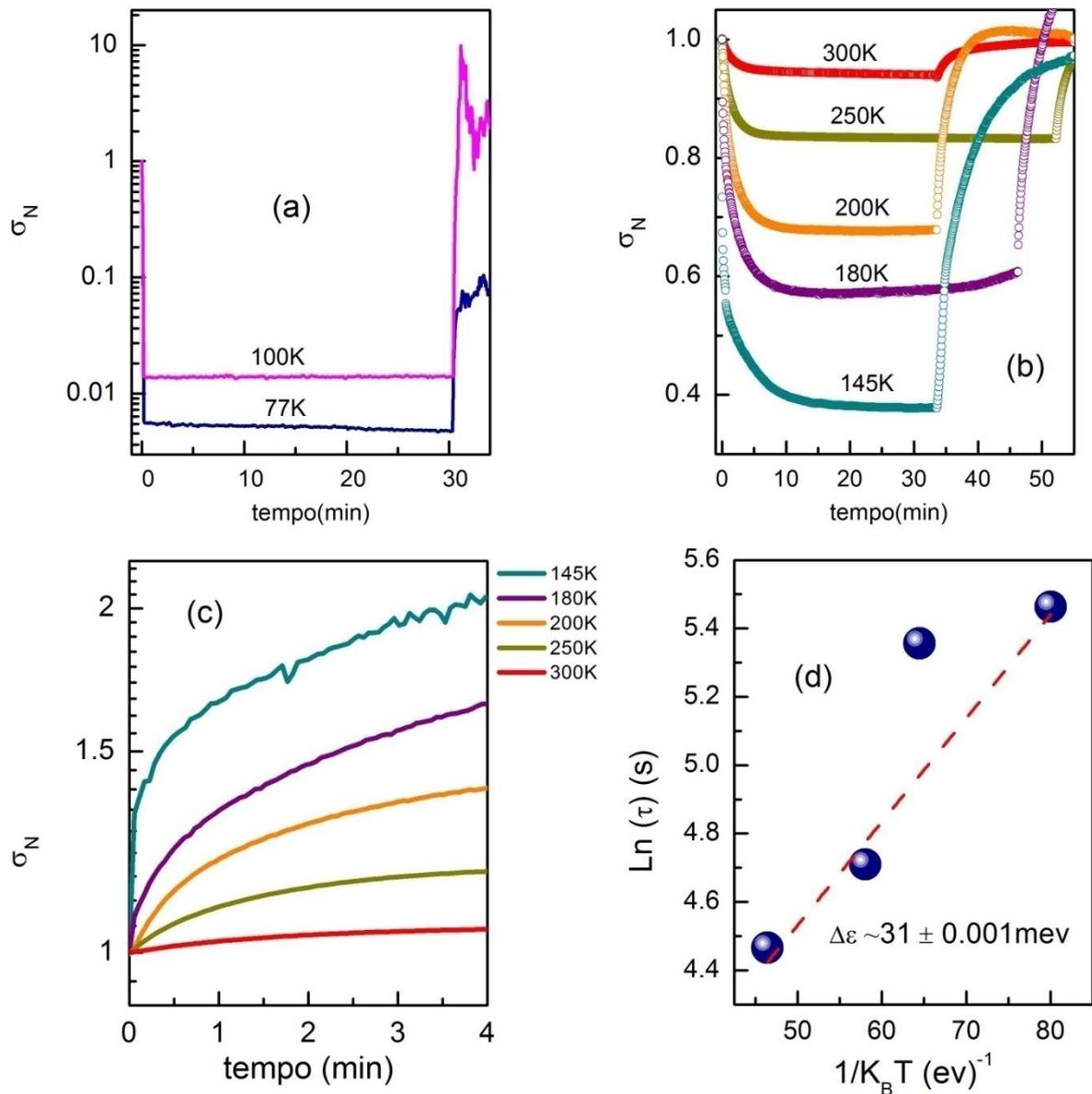


Figura 4.23. (a) e (b) Fotocondutividade normalizada (σ_N) em função do tempo para o filme de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ do tipo p , com $x \sim 0.09$ na faixa de temperatura de 77K-300K. c) Fotocondutividade normalizada em função do tempo quando o *led* infravermelho é removido e (d) $\ln(\tau)$ em função $1/k_B T$ para o filme $Pb_{1-x}Eu_xTe$ do tipo p com $x \sim 0.09$.

Na Figura 4.24 é possível observar a regressão da curva MR obtida para a amostra de $x \sim 0.09$ em $T=9.4\text{K}$ e mostra claramente um comportamento linear para $B > 0.2\text{T}$. O valor de N_i obtido através da regressão linear da curva de MR é de $1.10 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$. Para o valor de resistividade (ρ) foi usado $\rho(0, 9.4\text{K}) = 120 \Omega \text{cm}$ e $n \sim 10^{17} \text{cm}^{-3}$. No entanto, não é possível determinar a contribuição do nível $4f$ e do nível de defeito no valor total de $N_i \sim 1.1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, foi então realizada a aproximação de $N_{4f} = N_d = N_i/2$ (a mesma aproximação efetuada para a amostra $x \sim 0.06$). Desta aproximação considerou-se uma contribuição de 70% para nível de defeito e 30% para nível $4f$. Para a determinação do número de estados ocupados (n_d e n_{4f}) recorreu-se à distribuição de Fermi-Dirac. ε_i assume o valor de 31meV , determinado a partir do gráfico dos tempos de recombinação apresentados na Figura 4.23 (d). Já o nível $4f$, assume o valor de 523meV , determinado pela mesma equação que se usou no caso do filme $x \sim 0.06$. Em relação ao cálculo da massa efetiva m_0 , o procedimento foi o mesmo que o anteriormente utilizado, e obteve-se uma massa efetiva igual $am_D(\sim 0.09) = 0.312m_e$. Para a determinação da distribuição de Fermi, no intervalo entre 300K e 77K segundo a expressão já usada, $\frac{[f_d(\sim 0.09, 300) + f_{4f}(\sim 0.09, 77)]}{2} = 0.31$, considerou-se que $n_{4f} = 0.31N_i/2$.

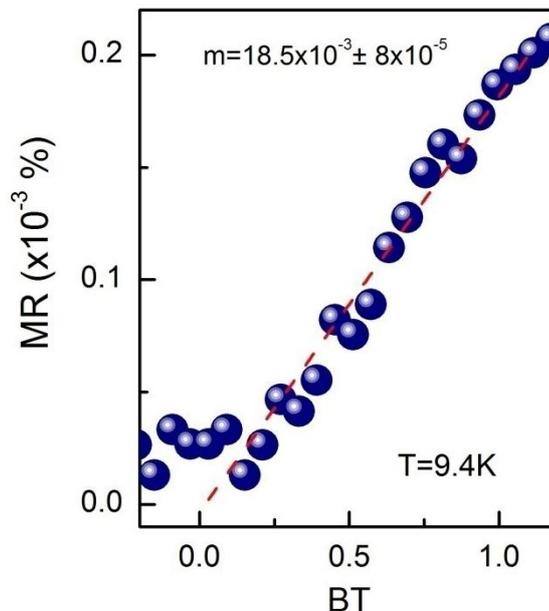


Figura 4.24. Curvas de magnetorresistência (MR) obtidas para a amostra de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$, com $x \sim 0.09$. Na Figura é mostrado o declive da curva representado pela letra m , obtido de um ajuste linear.

Na Figura 4.25 são apresentadas as curvas teóricas das taxas de geração e recombinação referentes ao filme com $x \sim 0.09$. Nas Figuras, 4.25(a) e (b) é possível observar que as relações g_{vd}/r_{dv} , g_{4fc}/r_{c4f} e g_{v4f}/r_{4fv} diminuem à medida que a temperatura decresce de 300K para 77K. Esta diminuição indica que os processos 4, 7 e 9 representados na inserção da Figura 4.25(a) tornam-se mais relevantes a temperaturas mais baixas do que os processos de geração, 2, 5, 6 e 8. Como observado na Figura 4.23(a) a amplitude da fotocondução negativa é muito maior a 77K e 100K, quando comparada com as restantes temperaturas. Esta maior amplitude está relacionada com o aumento da recombinação do nível de defeito para a banda de valência, que se torna o mecanismo mais relevante a baixas temperaturas, como é possível verificar na Figura 4.25(a). Assim, a amostra de $x \sim 0.09$, diferente da amostra de 0.06, exibe uma resposta negativa à luz ao longo do intervalo de temperatura onde foram realizadas as medições. Apesar de coexistirem vários mecanismos de geração e recombinação em simultâneo, no caso do filme de 0.09, os mecanismos de recombinação tornam-se mais relevantes com a diminuição da temperatura, como observado nas Figuras 4.25(a), (b), (c) e (d). Isto explica o aumento da amplitude da fotocondução negativa observado na Figura 4.23(a). Em relação à Figura 4.25(c), é mostrado um aumento da relação g_{dc}/r_{cd} com a diminuição da temperatura, evidenciando um aumento da geração do nível de defeito para a banda de condução a baixas temperaturas. Todavia, observando a Figura 4.25 (d), onde é apresentado o comportamento da relação g_{dc}/r_{dv} com a temperatura, verifica-se que a relação diminui com a queda de temperatura. Isto indica que, o mecanismo que domina a baixas temperaturas é a recombinação do nível de defeito para a banda de valência e não a geração do nível de defeito para a banda de condução.

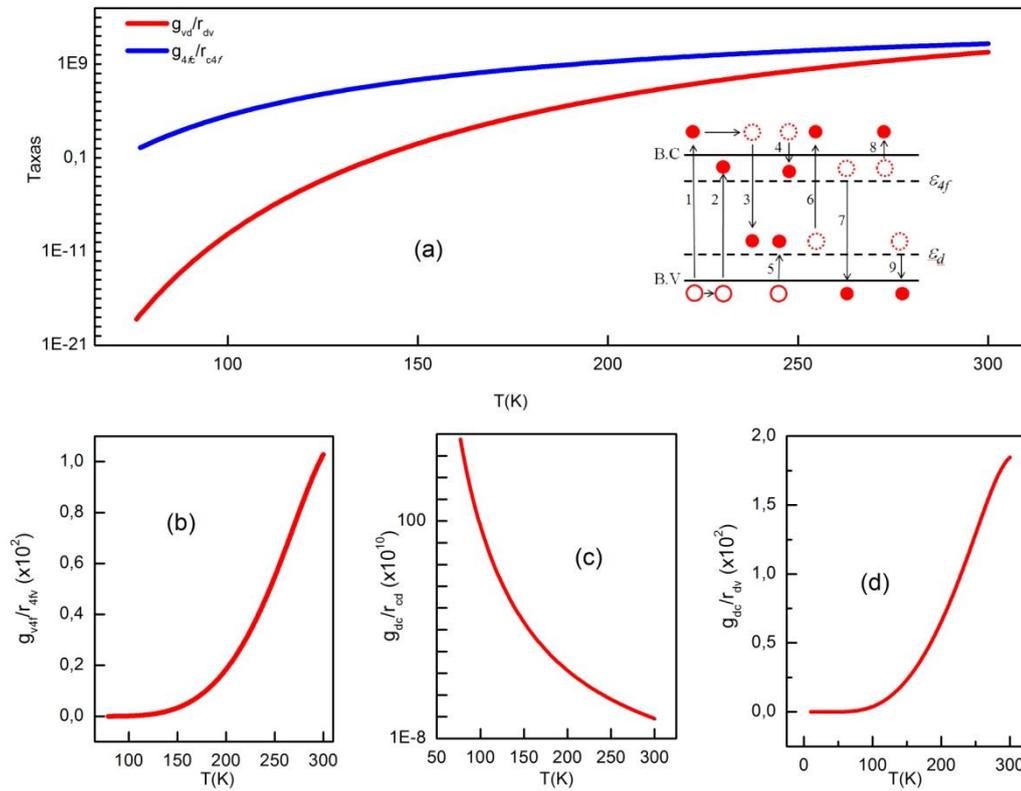


Figura 4.25. Representação das taxas de geração e recombinação para a amostra $x \sim 0.09$. (a) Relação g_{4fc}/r_{4cf} determinada a partir da equação (4.5) e a relação g_{vd}/r_{dv} usando a equação (4.7) num intervalo de 77K-300K. (b) Determinação dos valores: para a relação g_{v4f}/r_{4fv} usando as equações (4.4). (c) obtenção dos valores para a relação g_{dc}/r_{cd} , recorrendo à equação (4.6) e (b) cálculo dos valores para a relação g_{dc}/r_{dv} . As ilustrações inseridas em (a) representam o processo de geração e recombinação, que está detalhado no texto que se segue.

A análise das medições de fotocondutividade dos filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ com $x \sim 0.06, 0.05, 0.02, 0.03$ e 0.09 permite traçar a curva que se observa na Figura 4.26. No caso do filme com $x \sim 0.00$, este valor foi extraído da referência [55]. De acordo com esta Figura, a energia do nível de *trap* aumenta com a introdução de Eu na região metálica. Aproximadamente a $x \sim 0.05$ observa-se uma transição com a queda deste valor e para concentrações superiores a $x \sim 0.06$ volta a aumentar com a concentração de Eu. No caso da região isolante, a origem do aumento ainda não está muito clara, mas pode estar relacionada com a relação entre a variação da energia da banda proibida e a posição do nível *4f* quando a concentração de Eu varia. Na região metálica o aumento pode estar relacionado com a introdução dos átomos de

Eu, que devido à desordem provoca um aumento na energia da banda proibida. Na tabela 4.1 são mostrados os valores obtidos experimentalmente para os níveis de defeito de cada filme e que estão na Figura 4.26.

Tabela 4.1 Energia do nível de defeito, $\Delta\varepsilon$, obtido experimentalmente a partir das medidas de fotocondução e concentração de Eu(x).

Concentração de Eu, x	Energia do nível de defeito $\Delta\varepsilon$ (meV)
0.00 ^a	~10
0.02	14
0.035	24
0.05	10
0.06	19
0.09	31

^a valor retido da referencia [55].

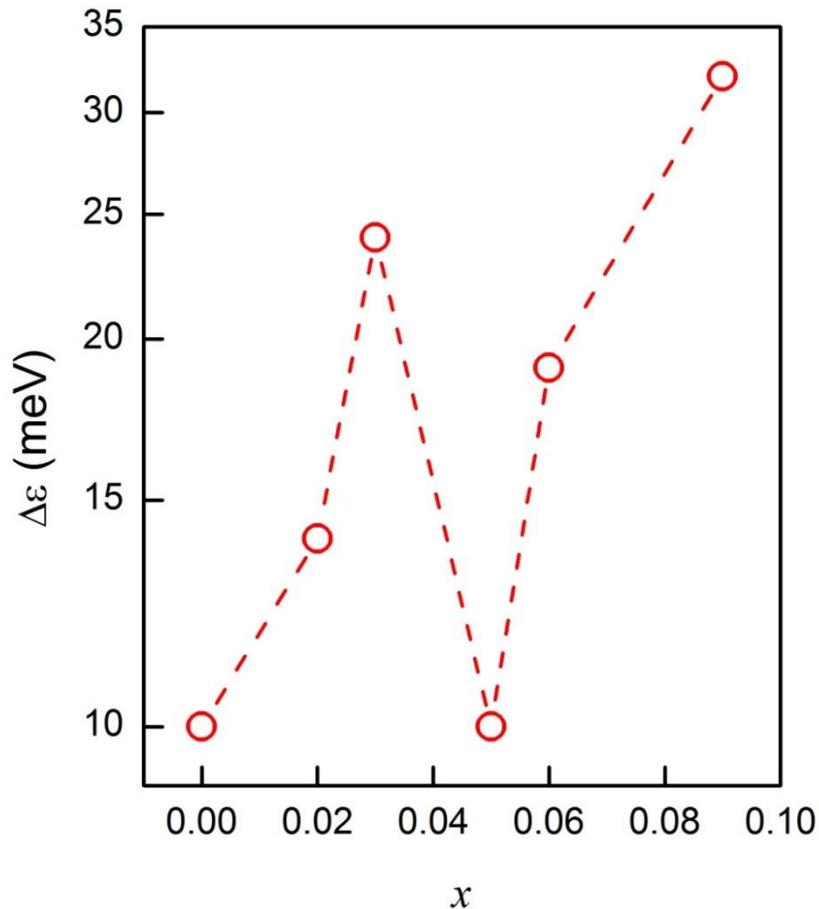


Figura 4.26. Variação da energia do nível de defeito, $\Delta\varepsilon$, obtido experimentalmente a partir das medidas de fotocondução, em função da concentração de Eu, x . Na Figura é possível observar uma transição do valor $\Delta\varepsilon$ em torno de $x \sim 0.05$. Esta transição está relacionada com a transição metal- isolante que ocorre nesta região. O valor atribuído a $x \sim 0.00$ foi um valor retirado da literatura[55].

Para finalizar o estudo da fotocondução em filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$, investigou-se o comportamento destes filmes quando submetidos a um *led* azul. O objetivo foi essencialmente investigar os possíveis estados localizados que possam existir na banda de condução. Foi analisada toda a série de filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$, isto é, com x variando de 0 até 0.1. Todas as medidas foram realizadas à temperatura de 300K. Com esta análise foi possível comparar os resultados de fotocondução dos filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ quando estimulados com as duas fontes de iluminação, *led* infravermelho e *led* azul. Quando se ilumina os filmes com o *led* infravermelho, a $T=300\text{K}$, Figura 4.1 (a), verifica-se que ocorre uma transição de fotocondutividade negativa para positiva com o aumento da concentração de Eu. Este efeito não é observado quando se ilumina os filmes com o *led* de luz azul, Figura 4.27 (a). Todos os

filmes analisados exibiram fotocondutividade positiva, não se observando nenhuma transição. Deste modo os filmes apresentam diferentes comportamentos, à temperatura ambiente, quando expostos aos diferentes *led*. Na Figura 4.27 (a) é apresentada a fotocondutividade normalizada ($\sigma_N = \sigma_{luz}/\sigma_{escuro}$) para $T=300K$, para os filmes com concentrações de Eu variando de $x\sim 0$ até $x\sim 0.1$, em função do tempo (minutos). Pode-se observar que todos os filmes expostos à luz revelam fotocondutividade positiva. Já na Figura 4.27 (b) são mostrados os valores máximos das amplitudes de fotocondutividade extraídos da Figura 4.27(a). A amplitude máxima da fotocondução aumenta com a adição da concentração de Eu até $x\sim 0.05$, atingindo o valor máximo para esta concentração. Segue uma queda no valor da amplitude da fotoresposta para o filme $x\sim 0.06$ e novamente uma nova subida até $x\sim 0.1$. A transição que ocorre nestes filmes, provocada pela desordem devido à introdução de Eu, já foi anteriormente observada e discutida para a análise feita para as amostras iluminadas com o *led* infravermelho.

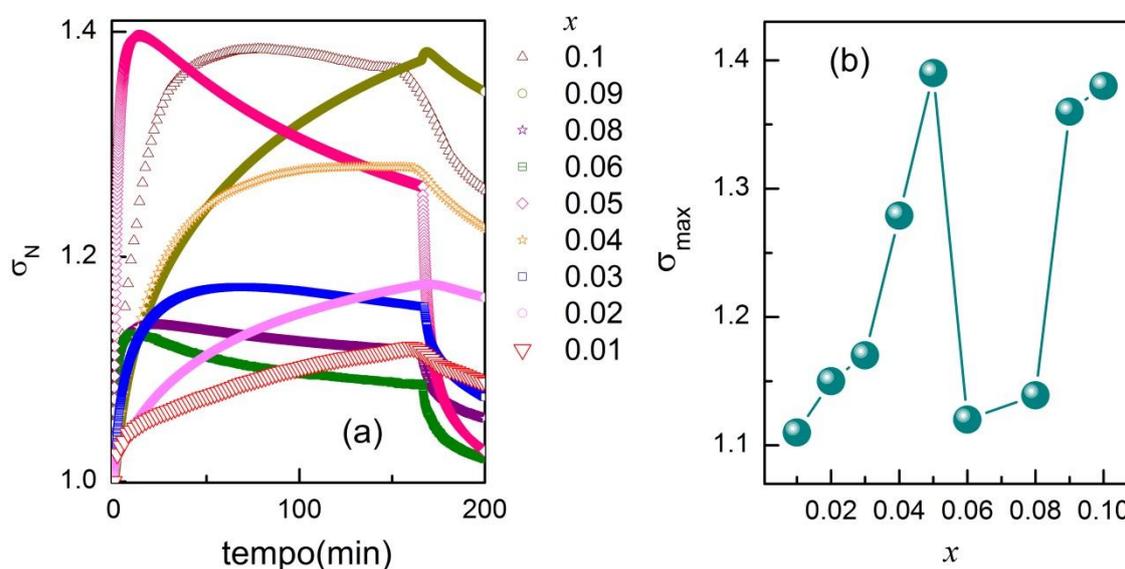


Figura 4.27 (a) Fotocondutividade normalizada (σ_N) em função do tempo para os filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$, variando x de 0 até 0.1e (b) Amplitude máxima da fotocondução em função da concentração de Eu (x).

Para investigar a influência do aumento da concentração de Eu nos filmes iluminados com luz azul, foram determinados os tempos de recombinação (τ_R) dos portadores fotogerados. Na Figura 4.28 (a) são mostrados os tempos de recombinação em função da

concentração de Eu para os filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo p com x a variar de 0.01 até 0.1. Novamente, é possível verificar uma região de transição em torno de $x \sim 0.05$. Na região metálica é evidente uma diminuição do tempo de recombinação (τ) com a adição de Eu, já na região isolante ocorre o inverso e τ aumenta com a concentração de Eu. Este aumento pode estar relacionado com um aprisionamento dos portadores de carga num possível nível de *trap* que se localize dentro da banda de condução, *i.e.*, já que quando as amostras são expostas à luz do *led* azul ($\sim 2.8\text{eV}$), os portadores de carga são excitados diretamente da banda de valência para a banda de condução. Outra causa do tempo de recombinação pode estar relacionado com o nível $4f$, uma vez que para concentrações superiores a 0.05, o nível $4f$ começa a participar no mecanismo de transporte, funcionando como um nível localizado dentro da banda proibida, responsável pelo aumento do efeito de persistência, isto é, pelo maior tempo de recombinação para as concentrações mais elevadas. Na Figura 4.28 (b) são apresentados os tempos de recombinação (τ_R) em função da concentração de Eu (x) para os filmes que foram iluminados com *led* infravermelho. Nesta Figura, já não é possível observar a transição que ocorre na Figura 4.2 (a). Sob iluminação do *led* infravermelho, os tempos de recombinação aumentam com a concentração de Eu, à exceção do filme de $x \sim 0.09$. Acredita-se que este aumento esteja relacionado com o aprisionamento dos portadores de carga nos níveis de defeito localizados dentro da *gap*.

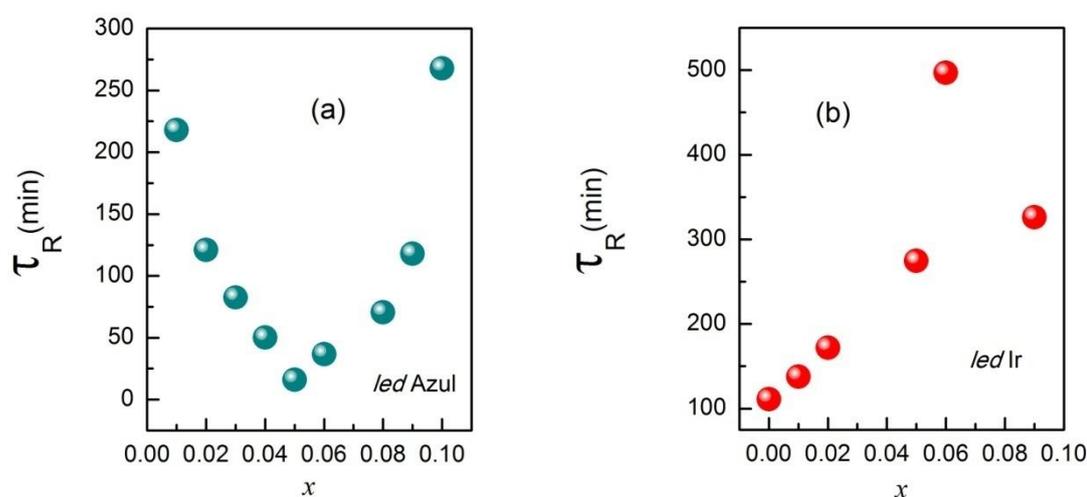


Figura 4.28. Tempos de recombinação (τ_R) para os filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo p , com x a variar de 0.01 até 0.9, após a remoção da iluminação (a) do *led* azul e (b) do *led* IR.

Para se investigar as possíveis causas desta diminuição do τ com o aumento da concentração de Eu na região metálica, observado na Figura 4.28 (a), foram estudados os mecanismos de espalhamento, definidos na revisão bibliográfica, e como estes estão relacionados com a introdução de Eu. Neste caso específico, como o único parâmetro variável é a concentração de Eu, acredita-se que o mecanismo de espalhamento por liga possa estar a influenciar o tempo de recombinação, mostrado na Figura 4.28 (a). O tempo de espalhamento por liga foi obtido a partir das equações de 2.14 e 2.15 através de uma rotina elaborada no Mathcad. Na Figura 4.29 é apresentada a variação do tempo de espalhamento por liga (τ_{liga}) em função da concentração de Eu. Nesta Figura, o tempo de espalhamento diminui com o aumento da concentração de Eu, cujo aumento contribui para aumentar a desordem no sistema. Esta desordem, por seu lado, conduz à formação de um maior número de defeitos. Com o aumento de defeitos na rede, a probabilidade do portador de carga colidir com um desses defeitos é maior, o que pode estar relacionado com a diminuição do tempo de espalhamento por liga, observado na Figura 4.29. Isto acontece porque o portador ao colidir tende a decair e consequentemente recombinar-se mais rápido.

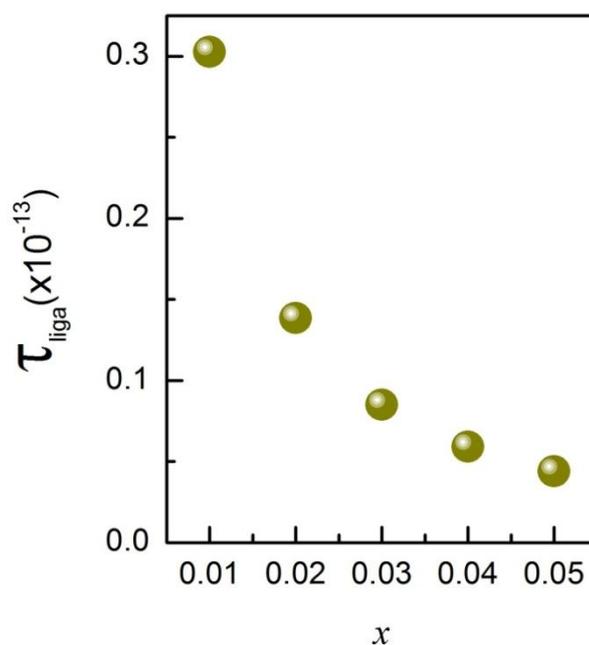


Figura4.29 Tempo de espalhamento por liga (τ_{liga}) em função da concentração de Eu (x).

4.3. Medidas de fotocondutividade nos filmes de Bi_2Te_3

Nesta secção são discutidas as medições de fotocondução realizadas nos filmes de Bi_2Te_3 cujas características foram descritas no capítulo dos materiais e métodos. Foram investigados três tipos de filmes de Bi_2Te_3 , todos crescidos sob a mesma temperatura de substrato 260°C e a mesma espessura, como referido nos materiais e métodos. Porém diferem na oferta de telúrio (Φ_{Te}) que variou entre 0 e 1. O filme com $\Phi_{\text{Te}}=0$ possui excesso de bismuto e o filme com $\Phi_{\text{Te}}=1$ é rico em telúrio sendo ambos do tipo *p*.

Na Figura 4.30 (a) são apresentadas as medidas de fotocondutividade do filme Bi_2Te_3 com espessura de 150 nm, oferta de telúrio $\Phi=1$ e temperatura de substrato 260°C , em função do tempo. Nesta mesma Figura é observado que o filme exibe fotocondutividade negativa, isto é, quando iluminado a condução diminui para todo o intervalo de temperatura. A amplitude da resposta negativa aumenta com a diminuição da temperatura, sendo que a 300K a resposta é mínima. Por se tratar de um filme bastante metálico, o Bi_2Te_3 apresentou uma fotoresposta muito inferior à mostrada pelos filmes de PbEuTe , que são mais isolantes. A fotocondutividade negativa observada nesta amostra pode ser resultado da influência de um nível de defeito presente na estrutura de bandas do material, como no caso do PbEuTe analisado anteriormente, ou também pode ser resultado do transporte via estados de superfície. Essa última possibilidade é descrita no trabalho de Zhang et al [64] que descreve o efeito de fotocondutividade negativa como proveniente da abertura da banda proibida de energia no ponto de Dirac. Ainda segundo este trabalho, a abertura da banda proibida conduz a uma redução da mobilidade dos portadores contribuindo para o aumento da resistência e a uma diminuição da condutividade. Este fenômeno de abertura da banda proibida de energia no ponto de Dirac foi também observado no grafeno [64]. Dessa forma, é necessário investigar as duas possíveis origens da causa da fotocondutividade negativa nestes filmes: a presença de níveis de defeitos na banda proibida do Bi_2Te_3 ou transporte por estados topológicos de superfície. A verificação da existência de um nível de defeito que participa dos processos de geração e recombinação pode ser feita seguindo o mesmo procedimento adotado para os filmes $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ estudados anteriormente. Na Figura 4.30 (b) é apresentada a variação da fotocondução em função da temperatura. Os resultados mostram que esta variação vai diminuindo com o aumento da temperatura, como observado na Figura 4.30 (a).

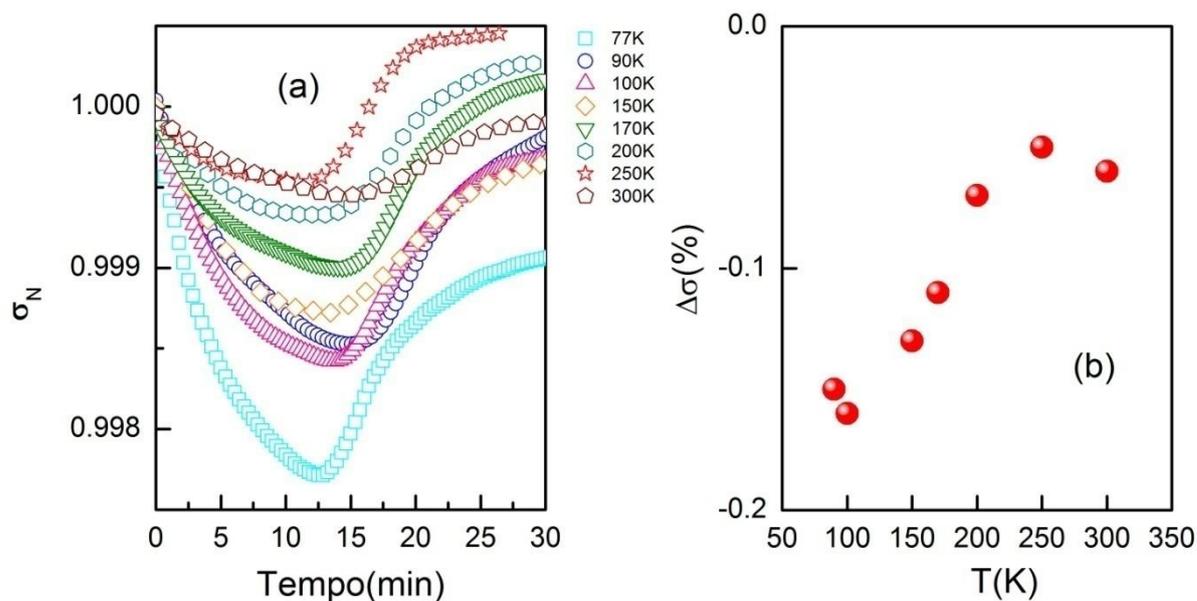


Figura 4.30. (a) Fotocondutividade normalizada (σ_N) em função do tempo (b) variação da fotocondutividade $\Delta\sigma$ em função da temperatura para o filme Bi_2Te_3 , com uma $\Phi=1$, espessura 150nm e temperatura do substrato 260°C .

A Figura 4.31 (a) apresenta as medições para a obtenção da resistência elétrica (R_N), normalizada do filme em função da temperatura, com e sem iluminação. Nesta Figura observa-se que o filme apresentou um comportamento metálico. Com e sem luz, a resistência diminui com a diminuição da temperatura. No entanto, com iluminação, a resistência apresentada pelo filme foi mais elevada. Já na Figura 4.31 (b) é possível observar as curvas de decaimento após a iluminação ter sido removida. Através destas curvas foram determinados os tempos de recombinação, recorrendo às equações 4.1 e 4.2, que são apresentados na Figura 4.31 (c) na forma de logaritmo natural em função de $1/k_B T$, onde é possível observar a curva do ajuste linear (curva vermelha). O valor obtido do ajuste é de 22meV correspondendo à energia do nível de *trap*.

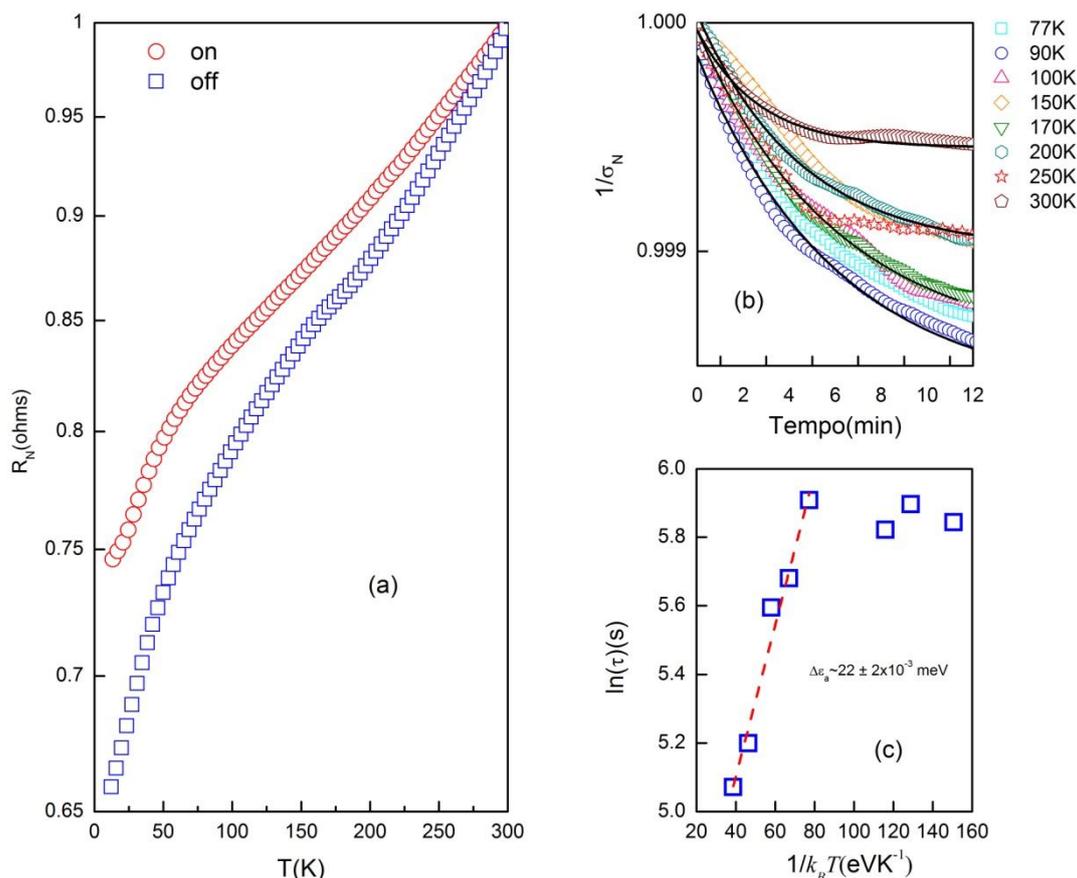


Figura 4.31. Resistência normalizada em função da temperatura, com luz (on) e sem luz (off), respectivamente (b) curvas de decaimento quando a luz é removida (c) $\ln(\tau)$ em função de $1/k_B T$ para o filme Bi_2Te_3 , com um $\phi=1$, espessura 150nm e temperatura do substrato 260°C, o filme foi iluminado com um *led* infravermelho.

Para melhor compreensão da influência da iluminação nas propriedades de transporte elétrico do Bi_2Te_3 foram realizadas, à semelhança dos anteriores filmes analisados, medidas de efeito de Hall. A Figura 4.32 (a) mostra a variação da mobilidade de portadores em função da temperatura nas condições de iluminação e sem iluminação. Aparentemente parece não haver grandes alterações na mobilidade com e sem iluminação. Com e sem iluminação, a mobilidade aumenta com a diminuição da temperatura, o que indica a variação da mobilidade não está a contribuir para o aparecimento do efeito da fotocondutividade negativa, observado na Figura 4.30(a). Na Figura 4.32(b), observa-se a variação da concentração de portadores com e sem iluminação, em função da temperatura. Tal como acontece com a mobilidade, não se observa modificações na concentração de portadores com e sem iluminação. A concentração diminui com a diminuição da temperatura, com e sem iluminação.

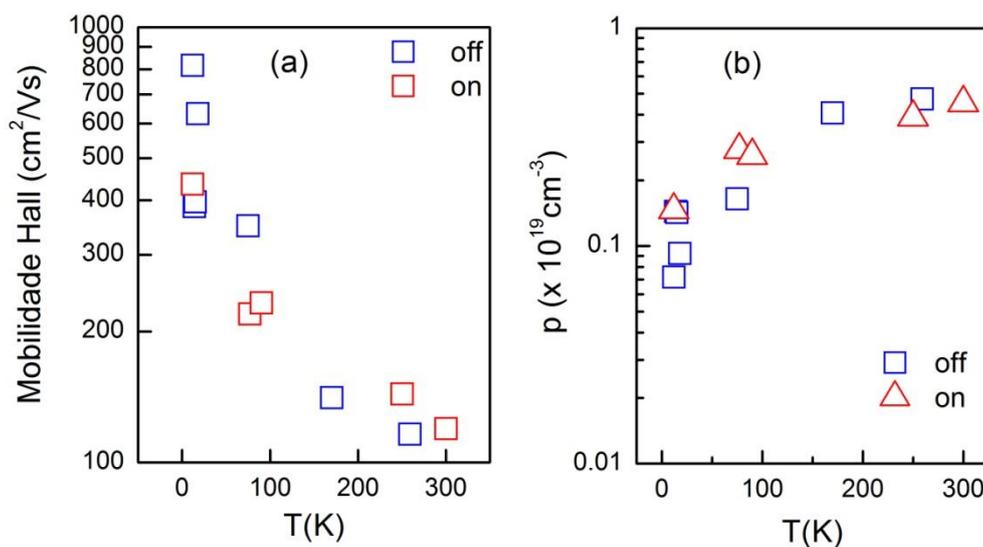


Figura 4.32 (a) Mobilidade dos portadores de carga e (b) Concentração de buracos (p) em função da temperatura, com luz (on) e sem luz (off), respectivamente, para o filme Bi₂Te₃, com uma $\phi=1$, espessura 150nm e temperatura do substrato 260°C.

4.4 Medidas de magnetorresistência nos filmes de Bi₂Te₃.

Na Figura 4.33 são apresentadas as curvas da resistência elétrica normalizada (R_N) dos dois filmes de Bi₂Te₃, com fluxos de $\phi_{Te}=0$ e $\phi_{Te}=1$, em função da temperatura na faixa de 1.8K até 300K. É possível observar que as duas amostras apresentam um comportamento típico de semiconductor degenerado, isto é, a resistência diminui com a diminuição da temperatura. A resistência em ambos os filmes exibe uma dependência linear com a temperatura. Este é um comportamento esperado para sistemas degenerados e também observado em isolantes topológicos [15]. No caso específico do filme com $\phi_{Te}=0$ observa-se uma queda abrupta de R_N para $T < 4K$, evidenciando um possível efeito de supercondutividade (ver inserção da Figura) que não era esperado para essas amostras [15] e que pode estar relacionado com o fluxo de Te. Esse efeito será investigado com as medições de magnetorresistência apresentadas mais adiante no texto. Para o filme com $\phi_{Te}=1$, nenhum efeito anômalo foi verificado e não há evidência de transporte via estados de superfície na curva de resistência apresentada na figura 4.33.

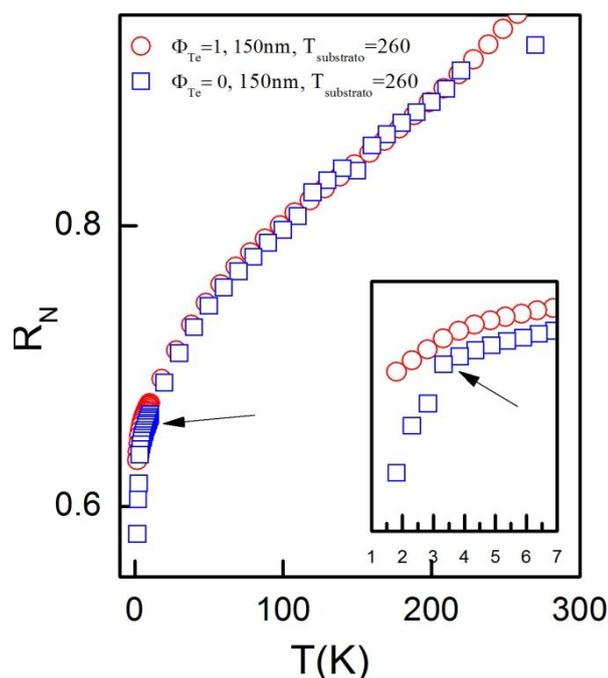


Figura 4.33. Resistência normalizada (R_N) em função da temperatura (1.8K até 300K) para dois filmes de Bi_2Te_3 com 150nm de espessura, temperatura de substrato 260C e oferta de telúrio (Φ_{Te}) 0 e 1. A inserção da figura mostra a queda abrupta da resistência para o filme $\Phi_{\text{Te}}=0$ para temperaturas inferiores a 4K.

Com o intuito de investigar a participação dos estados de superfície nas medições de fotocondução nos filmes de Bi_2Te_3 foram realizadas medições de magnetorresistência nas amostras com $\Phi_{\text{Te}}=1$ e 0, com 150 nm de espessura e temperatura de substrato de 260°C. Na Figura 4.34 é mostrado o perfil das curvas de magnetorresistência normalizada, MR ($\Delta R_{xx}/R_0 = (R_{xx} - R_0)/R_0$) em função do campo (em (a) alto campo e em (b) baixo campo) para o filme de Bi_2Te_3 com $\Phi_{\text{Te}}=1$. Em ambas as Figuras (a) e (b) observa-se que as curvas de magnetorresistencia a baixas temperaturas, 1.8K, 2K, 2.2K, 2.5K e 3K não apresentam um comportamento clássico, isto é comportamento quadrático de magnetorresistencia com a variação do campo. Contudo, o principal objetivo de se estudar o comportamento da magnetorresistencia em alto campo (9T) foi investigar a presença de oscilações Shubnikov-de Haas (SdH) e a partir destas verificar se ocorre ou não condução por estados de superfície. Através do valor obtido da frequência de cada oscilação é possível determinar a concentração de portadores. Se o valor da concentração fornecido através da frequência das oscilações for similar ao obtido pelas medições de efeito Hall, tem-se domínio da condução por *bulk*. Caso sejam diferentes, o domínio da condução pode ser por estados de superfície. As curvas das oscilações serão apresentadas e discutidas mais à frente no texto.

As medidas realizadas a baixo campo ($<1T$), conforme apresentado na Figura 4.34 (b) para o filme de Bi_2Te_3 com $\phi_{Te} = 1$, fornecem informações sobre o forte acoplamento *spin* orbita característico destas amostras. Na Figura 4.34 (b) é bem visível o efeito de antilocalização fraca nas temperaturas 1.8K, 2K, 2.2K e 2.5K, como consequência do forte efeito acoplamento spin-órbita, intrínseco nos isolantes topológicos [13]. Para temperaturas superiores a 6K o efeito de antilocalização fraca é suprimido pelo efeito da temperatura. A presença deste efeito de antilocalização tem sido atribuída à existência de condução por estados de superfície [13]. O estudo deste efeito em isolantes topológicos é utilizado como uma ferramenta útil para a identificação de transporte por estados de superfície [13].

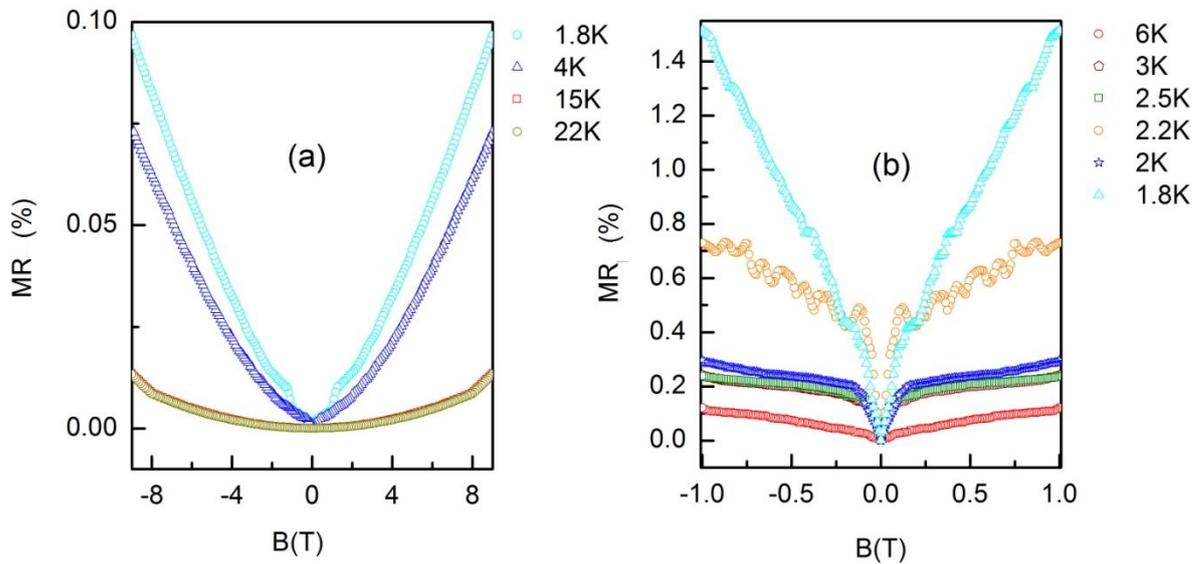


Figura 4.34. Curvas de magnetorresistência ($MR = \Delta R_{xx}/R_0 = (R_{xx} - R_0)/R_0$) para o filme Bi_2Te_3 , com uma $\phi_{Te}=1$ em função do campo. (a) medição até 9 T e (b) medição até 1T.

Na Figura 4.35 (a) é mostrada a magnetorresistencia (MR) em função do campo até 9T para o filme de Bi_2Te_3 com $\phi_{Te} = 1$ nas temperaturas de 1.8K e 4K. Através destes resultados, determinou-se a segunda derivada da resistência em função do campo, Figura 4.35 (b), onde é possível observar as oscilações de Shubnikov-de Hass (SdH). As oscilações de SdH, como referido anteriormente, permitem determinar da concentração de portadores e consequentemente identificar o tipo de condução que o filme apresenta. A concentração de portadores foi obtida recorrendo às expressões 4.10 e 4.11:

$$F = (\hbar c / 2\pi e) \pi k_F^2 \quad (4.10)$$

F , representa a equação de Onsager em termos de k_F que corresponde ao vetor de onda de fermi

$$n_{3D} = \left(\frac{2}{(2\pi)^3}\right) \left(\frac{4\pi}{3}\right) k_F^a k_F^b k_F^c \quad (4.11)$$

Onde n_{3D} representa a densidade de portadores do *bulk*. Como os filmes em estudo são estruturas 3D e a superfície de Fermi do *bulk* é um elipsóide, deve-se considerar três principais eixos daí se ter em conta 3 vetores de onda de Fermi, k_F^a, k_F^b, k_F^c .

Pela análise da Figura 4.35 (c) os valores da concentração de portadores Hall (p_{Hall}) e os valores da concentração pela transformada de Fourier (p_{FFT}) são similares, o que indica que a condução que está a dominar é a condução por *bulk* e não por estados de superfície.

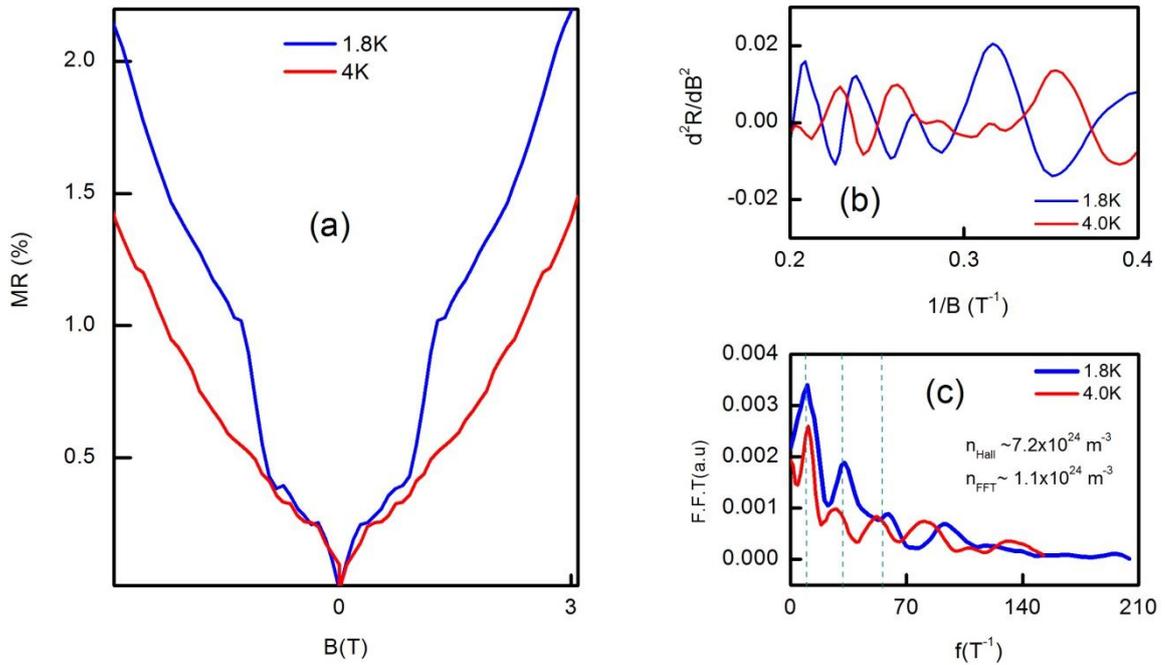


Figura4.35 (a) Curva de magnetorresistência (MR) em função do campo (até 9T) para as temperaturas 1.8K e 4K. (b) Segunda derivada da resistência elétrica em função do campo para as temperaturas 1.8K e 4K. Nesta figura é possível observar as oscilações de SdH. (c) para o filme Bi_2Te_3 com $\Phi_{\text{Te}}=1$

Após a análise detalhada dos resultados da magnetorresistencia do filme de Bi_2Te_3 com $\Phi_{\text{Te}}=1$, investigou-se o filme de Bi_2Te_3 com $\Phi_{\text{Te}}=0$. Os resultados da magnetorresistencia do filme Bi_2Te_3 com $\Phi_{\text{Te}}=0$ são apresentados na Figura 4.36. Nesta Figura observa-se um comportamento distinto do comportamento clássico, como ocorreu no filme anterior, nas temperaturas 1.8K e 2.5K em (a) e 1.8K, 2.2K e 3K em (b). Na Figura 4.36 (a) a 2.5K ocorre um aumento abrupto da MR até aproximadamente 0.1T, este aumento está também presente a

1.8K, mas com uma amplitude muito menor. Nas temperaturas 3K e 4K este aumento desaparece. Já na Figura 4.36 (b), assim como foi observado no filme de $\Phi_{Te}=1$, ocorre um aumento da MR para a temperatura 2.2K e 1.8K, sendo que o aumento foi muito mais pronunciado a 2.2 K do que a 1.8K. Este aumento abrupto a baixas temperaturas, contrariamente ao que foi sugerido no caso do filme de $\Phi_{Te}=1$ é devido a uma possível existência do fenômeno de supercondutividade e não a antilocalização. O elevado aumento da MR na mesma região ($T>4K$) sugere a existência de supercondutividade neste filme e está de acordo com o observado na figura 4.33. Este fenômeno de supercondutividade neste tipo de amostras já foi relatado na literatura [15, 66, 67].

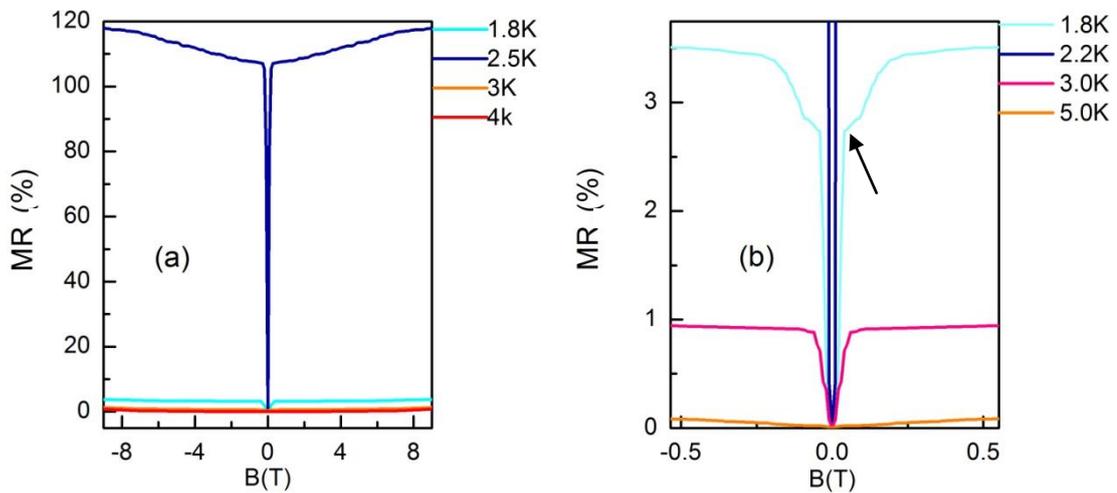


Figure 4.36. Curvas de magnetorresistência ($MR = \frac{\Delta R_{xx}}{R_0} = \frac{R_{xx} - R_0}{R_0}$) para o filme Bi_2Te_3 , com uma $\Phi_{Te}=0$ em função do campo. (a) medição até 9 T e (b) medição até 1T.

À semelhança do que se fez no filme anterior, determinou-se o tipo de mecanismo de transporte elétrico dominante na amostra, se por via *bulk* ou se por via estados de superfície. Na figura 4.37 (a) são apresentadas as curvas de MR em função do campo para o filme de Bi_2Te_3 $\Phi_{Te}=0$, para as temperaturas 1.8K e 4K, as quais foram usadas para determinar as segundas derivadas, Figura 4.37 (b). Através das curvas da segunda derivada é possível observar as oscilações de Shubnikov-de Haas (SdH) para ambas as temperaturas. Aplicando a transformada de Fourier em (b) é possível, através dos valores das frequências, determinar a concentração de portadores conforme verificado nas Figura 4.37 (c) e (d). Observando a figura 4.37 (c) é possível verificar que a concentração determinada através das medições de MR deu uma ordem de grandeza diferente, $n_{FFT} = 5.35 \times 10^{21}$, do valor obtido pelas

medidas de efeito de Hall, $n_{Hall} = 2.3 \times 10^{22}$. Isto indica que o mecanismo de condução dominante neste filme é condução via estados de superfície.

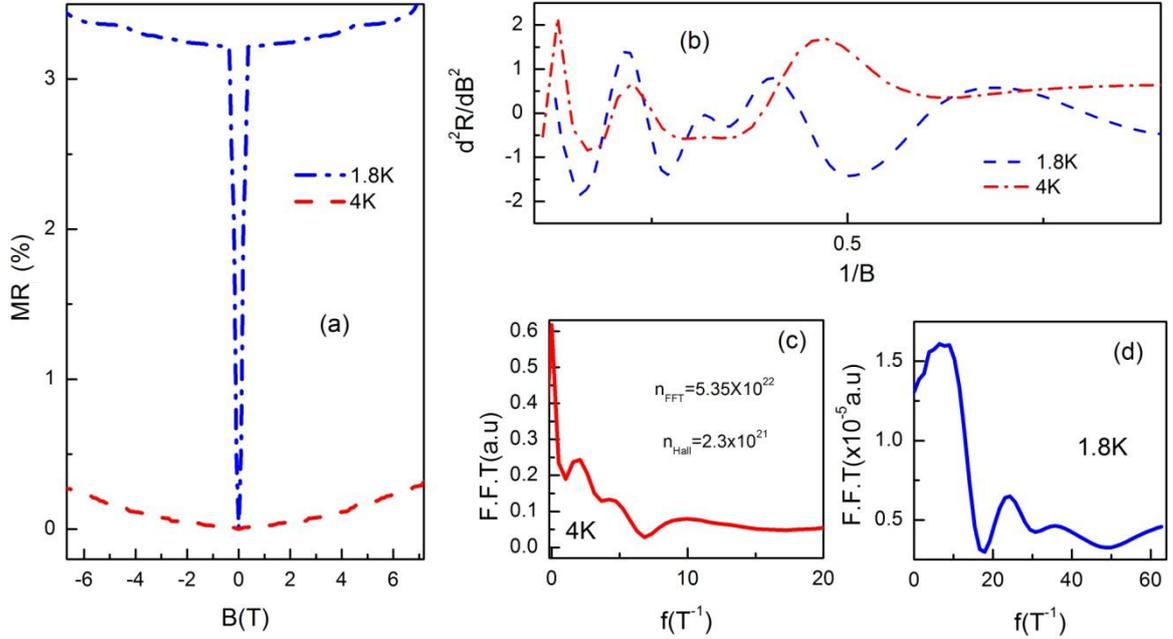


Figura 4.37. (a) Curva de magnetorresistência (MR) em função do campo (até 9T) para as temperaturas 1.8K e 4K. (b) Segunda derivada da resistência elétrica em função do campo para as temperaturas 1.8K e 4K. Nesta figura é possível observar as oscilações de SdH. (c) para o filme Bi_2Te_3 com $\Phi_{\text{Te}}=0$

Para descrever o efeito de antilocalização observado nas curvas de magnetocondução, segundo as referências bibliográficas [65, 66.] recorre-se à equação simplificada de Hikami-Larkin-Nagaoka, HLN,

$$\Delta\sigma_{xx}(B) = \alpha \frac{e^2}{\pi h} \left[\psi \left(\frac{\hbar c}{4eL_\phi^2 B} + \frac{1}{2} \right) - \ln \left(\frac{\hbar c}{4eL_\phi^2 B} \right) \right] \quad 4.12$$

Onde $\psi(x)$ é a função Digama, $B = \frac{\hbar c}{4eL_\phi^2}$ é o campo magnético característico, e $L_\phi = \sqrt{D\tau_\phi}$ é a distância média que o elétron pode percorrer no material mantendo a sua coerência de fase. O parâmetro α corresponde ao número de canais de condução. Para estados de superfície, 2D, em isolantes topológicos com dimensões volumétricas, 3D, $\alpha = 1/2$ para um único canal de superfície e $\alpha = 1$ para dois canais coerentes de transporte, mas independentes [65].

Na figura 4.38 é possível observar as curvas de magnetocondutividade a baixos campos, obtidas a partir das medições de magnetoresistência para o filme Bi_2Te_3 com $\phi_{\text{Te}}=1$. Conforme discutido sobre as curvas de magnetorresistência da Figura 4.34 (b), está presente um forte efeito de antilocalização fraca, um efeito característico neste tipo de filmes devido ao forte acoplamento *spin*-órbita. A presença de elevado acoplamento *spin* orbita é evidenciada pela magnetcondutividade negativa [65] observada na figura 4.38.

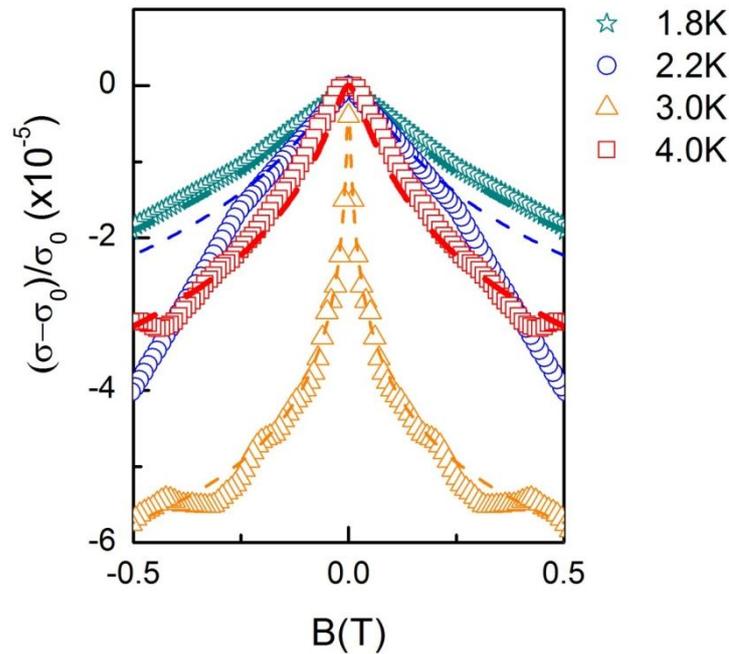


Figura 4.38. Ajuste das curvas de magnetocondutividade para as temperaturas 1.8K, 2.2K, 3.0K e 4.0K usando a equações 4.12 a baixo campo, para o filme com Bi_2Te_3 com $\phi_{\text{Te}}=1$.

Na tabela 4.2. são apresentados os parâmetros L_ϕ , α e B_ϕ para o filme $\phi_{\text{Te}}=1$, determinados através da equação 4.12. Nesta tabela é possível observar que o valor do parâmetro α foi igual a 2 para a maioria das temperaturas à exceção da temperatura 3.0K, o que sugere que o filme possui quatro canais de condução [65].

Tabela 4.2. Parâmetros L_ϕ , α e B_ϕ obtidos dos ajustes utilizando o modelo proposto por HLN, equação 4.12, para o filme Bi_2Te_3 com $\phi_{\text{Te}}=1$

$T(K)$	L_ϕ	A	$B_\phi (mT)$
1.8	9.31×10^{-8}	2	0.019
2.2	2.87×10^{-7}	2	0.05
3.0	5.739×10^{-7}	1.5	5×10^{-4}
4.0	1.283×10^{-7}	2	0.01

No caso do filme Bi_2Te_3 com $\Phi_{\text{Te}}=0$, como discutido na figura 4.36 (b), com aumento abrupto da magnetoresistencia observado a baixo campo para as temperaturas $T \leq 3\text{K}$, pode não estar relacionado com o efeito de antilocalização fraca, mas sim supercondução. Ao aplicar a mesma equação simplificada de HLN, equação 4.12, à semelhança para o que se fez no filme com $\Phi_{\text{Te}}=1$, verificou-se o ajuste obtido pela aplicação desta equação não se adequa aos dados experimentais exibidos pelas curvas de magnetocondução do filme com $\Phi_{\text{Te}}=0$. Este facto vem reforçar que o fenômeno que está subjacente ao aumento de MR mostrado em 4.36(b) se deve ao efeito de supercondução. Este efeito de supercondutividade poderá está relacionado com a presença de camadas duplas de bismuto. Na figura 4.39 é possível ver que o ajuste efetuado através da equação de HLN não descreve correctamente as curvas de magnetorresistencia, uma vez que os parâmetros obtidos de α , L_ϕ e B_ϕ deram incoerentes e sem significado físico.

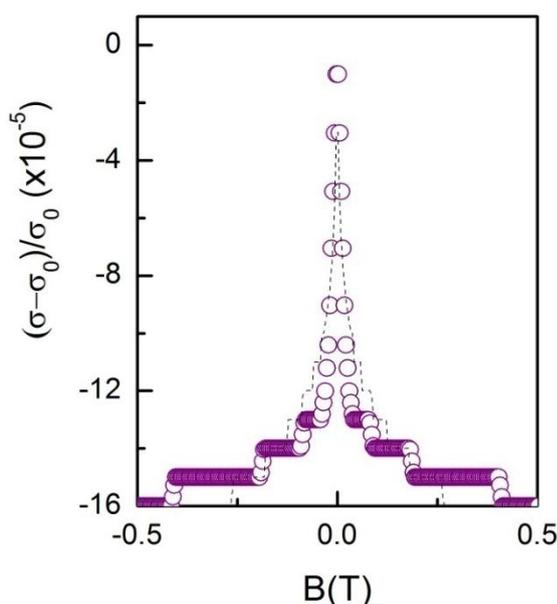


Figura 4.39. Ajuste da curva de magnetocondutividade a $T=3.0\text{K}$ usando a equações 4.12 para baixo campo, referente ao filme de Bi_2Te_3 com $\Phi_{\text{Te}}=0$. Nesta figura é possível observar que o ajuste segundo o modelo simplificado de HLN não se adequa a este filme.

Em suma, neste capítulo foram assim analisados dois tipos de filmes, ambos de *gap* estreito PbEuTe e o Bi_2Te_3 e que apresentaram um efeito semelhante de fotocondução negativa. No caso dos filmes PbEuTe , as diferentes transições de fotocondução positiva para negativa consoante a temperatura está relacionada com a dinâmica que ocorre entre as taxas

de geração e recombinação. Já no caso dos filmes de Bi_2Te_3 este efeito de fotocondução negativa está associado ao nível de defeito que se localiza dentro da banda proibida e não relacionado com a condução via estados superfícies. As medições de magnetorresistência realizadas nos filmes de Bi_2Te_3 com diferentes ofertas de telúrio $\phi_{\text{Te}}=0$ e 1, revelaram que o comportamento à magnetorresistência varia consoante esta oferta. No filme com $\phi_{\text{Te}}=1$ foi observado um forte efeito de WAL que é consequência do forte acoplamento spin-órbita neste tipo de materiais e já no filme $\phi_{\text{Te}}=0$ observou-se um efeito de supercondução sugerido por um elevado aumento nas curvas de MR e que está relacionado com as duplas camadas bidimensionais de bismuto.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi investigado o efeito de fotocondução em filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo p , com x variando de 0.0 até 0.09, e filmes de Bi_2Te_3 com diferentes estequiometrias. Das medidas realizadas foi observado que todos os filmes estudados são sensíveis à iluminação azul e de infravermelho. Os efeitos de fotocondutividade negativa e fotocondutividade persistente foram observados em amostras de ambos os tipos de filmes. É possível concluir que o efeito de fotocondutividade negativa observado nas amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ é resultado da alteração das taxas de geração e recombinação quando o nível de defeito e o nível $4f$ participam destes processos. Para os filmes de Bi_2Te_3 foi verificado que existem níveis de defeitos presentes na região da banda proibida e que estes são dependentes no fluxo de Te nas amostras. Nestes filmes também foram observados os efeitos de fotocondutividade negativa e persistente. Para estes filmes, porém, um estudo das taxas de geração e recombinação sob efeito dos níveis de defeito não pode ser realizado. Esta dificuldade se deve pela ausência de feramental teórico adequado, cujo desenvolvimento foge ao escopo deste trabalho. Entretanto, por meio da análise das curvas de magnetorresistência foi verificado que não há indicações da participação de estados topológicos de superfície para o efeito de fotocondutividade negativa nos filmes de Bi_2Te_3 .

Foi verificado que o efeito de persistência, observado em ambos os filmes, é causado pela presença dos níveis de defeitos presentes na estrutura de bandas que atuam como armadilhas de portadores. Este efeito foi sistematicamente investigado, e foram obtidos as energias dos níveis de defeitos por meio das curvas de decaimento da fotocondutividade. Para os filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$, foi possível verificar a evolução da energia do nível de defeitos função da concentração x de Eu. Foi verificado também para ambos materiais, que a temperatura exerce forte influência no efeito de fotocondutividade persistente. Essa varredura nos parâmetros de concentração de Eu e temperatura permite uma descrição detalhada deste efeito nos materiais, permitindo maior compreensão da física envolvida.

De forma a simplificar a apresentação dos dados e da análise, foi feito um estudo para os filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ na região metálica, $x \sim 0, 0.01, 0.02, 0.03$, dois da região isolante $x \sim 0.06$ e $x \sim 0.09$ e o filme de $x \sim 0.05$, na região de transição. A iluminação dos filmes foi realizada com *led* infravermelho. Destas medidas, foi observado uma clara transição da fotocondutividade negativa para fotocondutividade positiva para $T=300\text{K}$. Com a determinação do nível de defeito dentro da banda proibida, (nível intrínseco ao PbTe), através

do tempos de decaimento, observou-se que energia do nível de defeito diminui com o aumento de x , na região metálica, mas diminui com o aumento de x na região isolante.

De acordo com a análise realizada para o filme com $x \sim 0.06$, concluímos que o efeito FCP e FCN em diferentes temperaturas são consequência da redução ou aumento de elétrons ou de buracos nas bandas de condução e de valência respectivamente, devido à influência dos dois níveis de armadilha ($4f$ e nível de defeito) na dinâmica de taxas de recombinação que também são fortemente dependentes da temperatura.

O filme com $x \sim 0.05$, que se situa na região de transição, revelou fotocondutividade positiva em todo o intervalo de temperatura das medições, sendo que a amplitude da resposta aumentou com a diminuição da temperatura. Este aumento da resposta à luz, tal como, a resposta positiva, está relacionada com o nível de defeito presente dentro da banda proibida. O filme com $x \sim 0.02$ exibiu fotocondução negativa em toda a faixa de temperaturas. Tal como o filme com $x \sim 0.05$ o sinal desta resposta está relacionada a dinâmica entre as taxas de geração e recombinação entre o nível de defeito e as respectivas bandas de valência e condução. O filme com $x \sim 0.09$ exibiu uma fotocondução negativa ao longo de todo o intervalo de temperatura. Esta resposta negativa está relacionada com processo de recombinação entre o nível de defeito e do $4f$ para as bandas de valência e condução ser maior que o processo de geração. Os resultados da determinação do valor da energia da barreira de potencial determinado mediante as curvas de fotocondução dos filmes $x \sim 0.05$, 0.06 e 0.09 revelaram que este valor aumenta com a concentração de Eu.

Dos resultados obtidos da fotocondução nos filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ do tipo p , o filme com $x \sim 0.06$ revelou-se um material com propriedades físicas bastante interessantes e um ótimo candidato para aplicações que consistam no desenvolvimento de novos sensores e fotodetectores.

Os resultados preliminares de fotocondução nos filmes de Bi_2Te_3 mostraram que o filme com $\Phi_{\text{Te}}=1$ exibe fotocondução negativa em toda a faixa de medição (77K-300K) o que pode indicar, segundo a literatura, condução via estados superfície. Esta fotocondução negativa pode estar relacionada com a condução via estados de superfície e com o nível de defeito que se encontra localizado dentro da banda proibida *bulk*. As medições de resistividade elétrica em função da temperatura demonstraram uma dependência do perfil das curvas com relação ao fluxo de Te utilizado no crescimento das amostras. Para $\Phi_{\text{Te}}=0$, uma transição semelhante a supercondução é observada. Esse comportamento está previsto na literatura para isolantes topológicos que possuam certo grau de desordem na interface entre o filme e o substrato. Os resultados das medições de magnetorresistência nestes filmes não

revelaram transporte por estados topológicos de superfície. Entretanto, foi verificado forte efeito de acoplamento *spin*-órbita nas amostras investigadas. Inesperadamente, a amostra com $\Phi_{Te}=0$ revelou um comportamento anômalo indicando a presença de efeito de supercondução. Este efeito foi mais detalhadamente investigado com medições de magnetorresistência e mostra que existe pelo menos um canal de supercondução que pode estar ativo paralelamente aos canais de *bulk* e de superfície.

Para a amostra com $\Phi_{Te}=1$, as curvas de magnetorresistência foram analisadas utilizando o modelo de HLN que indica que existem pelo menos 4 canais de condução. Estes canais podem ser uma composição de canais de *bulk* e superfície. Uma maneira de isolar os canais seria alterando a concentração de portadores neste filme, variando assim a posição do nível de Fermi. Entretanto, o controle de portadores em filmes de Bi_2Te_3 ainda é um desafio. O modelo de HLN também foi aplicado ao filme de Bi_2Te_3 com $\Phi_{Te}=0$. Entretanto, como esperado, esse modelo não se ajusta às curvas experimentais de magnetorresistência deste filme, dando mais uma indicação de que múltiplos efeitos devem estar ocorrendo simultaneamente. Para o fim de verificar o efeito do transporte via estados de superfície no fenômeno de fotocondutividade, as medições de magnetorresistência indicaram que para ambos os filmes investigados, não há contribuição destes estados de maneira efetiva. Assim, os efeitos de fotocondutividade negativa e persistente são originados dos níveis de energia de defeitos presentes na estrutura de bandas destes filmes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Manasreh, M.O. Optoelectronic of semiconductors and superlattices, Lead Chalcogenides physics and applications, Taylor & Francis books, Inc. vol.18, (2003).
2. Pirralho, M.J.P., Peres, M. L., Soares, D. A. W., Braga, P. C. O., Pena, F. S., Fornari, C. I., Rappl, P. H. O., Abramof, E. *Physical Review B* 95, 075202 (2017).
3. Tavares, M. A. B, Silva, M. J., Peres, M. L., Castro, S., Soares, D. A. W., Okazaki, A. K., Fornari, C. I., Rappl, P.H.O, Abramof, E. *Applied Physics Letters*. v 110, 042102. (2017).
4. Furchi, M. M., Polyushkin, D. K., Pospischil, A. Mueller, T., Mechanisms of photoconductivity in atomically thin MoS₂. *Nano Lett.* 14, 6165-6170 (2014).
5. Moore, J. E. *Nature*, v.464 v 11 pg 194. (2010)
6. Cui, Y., Desheng, K. *Nature*. v 3, pg 845. (2011)
7. Hasan, M. Z., Kane, C. L., *Reviews of Modern Physics*, v 82. Pg 3045. (2010)
8. LaLonde, A. D., Pei. Yanzhong., Wang. H.,Snyder, G. J. *Materials Today*. v. 14, n 11, pg. 526-532, (2011)
9. Saran,R., Curry,R. J.*Nature*. v 10, pg 81. (2016)
10. Sreekumar, R., Jayakrishnan, R., SudhaKartha, C., Vijayakumar, K. P., *Journal Of Applied Physics* 100, 033707 (2006)
11. Wei, P. C., Chattopadhyay, S., Yang, M. D., Tong, S. C., Shen, J. L., Lu, C.Y., Shih, H. C., Chen, L. C., Chen, K. H., v 81, 045306 (2010).
12. Castro, S., Soares, D. A. W., Peres, M. L., Rappl, P. H. O., Abramof, E. *Applied Physics Letters*, v 105, 162105 (2014.)
13. Y. Yang, X. Peng, S.H Kim, T. Kim, S. Jeon, HK Kang, .W Choi, J. Song, Y.J. Doh, e D. Yu, *Nano Lett Epub* (2015)
14. Zhang, H., Yao, J., Shao, J., Li, H., Li, S., Bao, D., Wang, C., and Yang, G., *Scientific Reports* 4, 5876 (2014).
15. Castro, S., Peres, M. L., Chitta, V. A., Gratens, X., Soares, D. A. W., Fornari, C. I., Rappl, P. H. O., Abramof, E., Oliveira Jr, N. F. *Mater. Res. Express*. v. 3, 075905 (2016)
16. Yuan, S., Krenn, H., Springholz, G., Ueta, Y., Bauer, G., & McCann, P. J. *Phys. Rev. B* 55, 4607 (1997).
17. Peres, M. L., Chitta, V. A., & Jr. Oliveira, N. F. *Phys. Rev. B* 79, 085309 (2009).

18. Karczewski, G., Szot, M., Kret., S., Kowalczyk, L., Chusnutdinow, S., Wojtowicz, T., Schreyeck, S., Brunner, K., Schumacher, C., Molenkamp, L. W. *Nanotechnology* v. 26 pg 1. (2015)
19. Zayachuk, D. M., *Semiconductors* 31, 173 (1997).
20. Blakemore., J. S. *Journal Applied Phisycs.* v 53, pg 123. (1982)
21. Burtein, E., Perkowitz, S., Brodsky, M. H. *Journal de Physique.* v 29, pg 4-78. (1968).
22. Parada, N. J. Localized defects in PbTe. *Physical review B.* v 3. pg 2042. (1971)
23. Krenn, H., Herbst, W., Pascher, H., Ueta, Y., Springholz, G., Bauer. *Phys. Rev. B* 60, 8117-8121 (1999).
24. Coaquira, J. A. H., Chitta, V. A., Oliveira, N. F., Rappl, P. H. O., Ueta, A. Y., Abramof, E., & Bauer, G. J. *Supercond.* 16, 115 (2003).
25. Muhlberg, M.; Hesse, D. *Physica Status Solidi (a).* v. 76, p. 516-524(1983)
26. Prinz, A., Brunthaler. G., Ueta, Y., Springholz, G., Bauer, G., Grabecki, G., and Dietl, T. Electron localization in n -Pb_{1-x}Eu_xTe *Phys. Rev. B* 59, 12983 (1999)
27. Burke, J. B. Piezoresistance effect in p -Type PbTe. *Physical Review.* v 160 pg 160. (1967)
28. Lida, M., Shimizu, T., Enomoto, H., Ozaki, H. *J. Appl. Phys.* 32, 4449 (1993).
29. Ye, Zhen-Yu., Deng, Hui-Xiong., Wu, Hui-Zhen, Li, Shu-Shen., Wei, Su-Huai., Luo, Jun-Wei., v 15001. *Nature.*(2015)
30. Peres, Marcelos Lima. Localização de Anderson e transição metal-isolante em filmes de Pb_{1-x}Eu_xTe do tipo p . 2008. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo(2008).
31. Richardella, A., Roushan, P., Shawn, M., Zhou, B., Huse, D. A., Awschalom, D. D., Yazdani, A. *Science.* v 327.pg. 665.(2010)
32. Radisavljevic, B., Kis, A. *Nature.* v 12 pg 815. (2013)
33. Skipetrov, E. P., Zvereva, E. A., Kovalev, B. B., Mousalitin, A. M. *Journal Physics Condense Matter.* v16 pg S 235. (2004)
34. Ravich, I. Y., Efimora, B. A. Tamarchenko, V. I. *Physica Status Solidi B.* v 43. Pg 453(1971)
35. Li, A. H., Shahbazi, M., Zhou, S. H., Wang, G. X., Zhang, C., Jood, P., Peleckis, G., Du, Y., Cheng, Z. X., Wang, X. L., Kuo, Y. K. *Thin Solid Films.* v 518 pg 57(2010)
36. Yang, J., Xi, L., Qiu, W., Wu, L., Shi, X., Chen, L., Yang, J., Zhang, W., Uher, C., Singh, D. J., *npj Computational Materials* v 2, 15015 (2016)
37. Teweldebrhan, D., Goyal, V., Balandin, A. A. *NanoLetters*, v 10, pg 1209-1218. 2010.

38. Fornari, C. I., Rappl, P.H.O., Morelhão, S. L., Abramof, E. *Journal of Applied Physics* v 119. 165303(2016)
39. Morelhão, S. L., Fornari, C. I., Rappl, P. H. O., Abramof, E., *Journal of Applied Crystallography*. v 50 pg 399-410 (2017)
40. Larson, P., Mahanti, S. D., Kanatzidis, M. G. *Physical Review B*. v 12, pag 8162(2000-II)
41. Yang, Y., Peng, X., Kim, H. S., Kim, T., Jeon, S., Kang, H. K., Choi, W., Song, J., Doh, Y. J., & Yu, D., Hot carried trapping induced negative photoconductance in InAs Nanowires toward novel nonvolatile memory. *Nano Lett.* 15, 5875-5882 (2015).
42. Jaramillo, R., Sher, M-J., Ofori-Okai, B. K., Steinmann, V., Yang, C., Hartman, K., Nelson, K. A., Lindenberg, A. M., Gordon, R. G., and Buonassisi, T., Transient terahertz photoconductivity measurements of minority-carrier lifetime in tin sulfide thin films: Advanced metrology for a nearly stage photovoltaic material. *Jour. Appl. Phys.* 119, 035101 (2016)
43. Field III, R.L., Jin, Y., Cheng, H., Dannecker, T., Jock, R.M., Wang, Y.Q., Kurdak, C., & Goldman. Influence of N incorporation on persistent photoconductivity in GaAsN alloys, *Phys. Rev B*. 87, 155303 (2013).
44. Li, J.Z. Lin, J.Y., Jiang, H. X., Khan, M. A., Chen, Q. *Journal of Applied Physics*, v 82. 1227 (1997)
45. Semaltianos, N. G., Karczewski, G., Wojtowicz, T., Furdyna, J.K. *Physical Review B*. v 47 19 (1993-I)
46. Queisser, H. J., Theodorou, D. E. *Physical Review B*. v 33, 6(1986)
47. Roy, K., Padmanabhan Medini., Goswami, S., Sai, P, T., Ramalingam, G., Raghavan, S., Ghosh, A. *Nature Nanotechnology*. v 8. pg. 826(2013)
48. Lui, C. H., Frenzel, A. J., Pilon, D. V., Lee, Y.-H., Ling, X., Akselrod, G. M., Kong, J., & Gedik, N., *Physical Review Letters* 113, 166801 (2014)
49. Balagurov, L. A., Yanovskiĭ O. M. É, Fistul, V.i. *Sov. Physics Semiconductors*, v 12. 557 (1978)
50. Biswas, Ch., Fethullah, G., Dinh, L.D., Lim, S.Ch., Jeong, M. S., P, Didier., Lee, Y. H. *NanoLetters*. v 11, 11(2011)
51. Akimov, B. A., Bogoyavlenskiy, V. A. *Physical Review B* 61, 16045-16051 (2000).
52. Nimtz, G. *Physics Reports*. v.63, 5 pg.265-300 (1980)
53. Schlicht, B., Dornhaus, R., Nimtz, G., Haas, L. D., Jakobus, T., *Solid-State Electronics* 21, pg.1481-1485(1978)

54. Lischka, K., Huber, W. *Journal Applied Physics*, 48, 2632(1977)
55. Lischka, K., *Physics Status. Solidi (b)*. v. 133, 17 (1986)
56. Lischka, K., *Applied Physics. A*, 29, v. 133, 177-189(1982)
57. Mahanti, S. D., Bilc D. *J. Phys.: Condense Matter* v. 16 pag S5277–S5288 (2004)
58. Lischka, K., Durstberger, R., Lindemann, G., Staudinger, H. *Phys. Stat. Sol.* 123, 319 (1984)
59. Eibl, O., Nielsch, K., Peranio, N., Friedmann, V. *Thermoelectric Bi₂Te₃ Nanomaterials*. Wiley-VCH (2015)
60. Van der Pauw, L., *Philips Res. Rep.*, v. 13, p. 1-9(1958).
61. Gogurla, N., Sinha, A. K., Naskar, D., Kundub, S. C., & Ray, S. K. *Nanoscale*, 8, 7695, (2016).
62. Abrikosov. A. A., Quantum magnetoresistance, *Phys. Rev. B* 58, 2788 (1998)
63. Li, S. S., *Scattering Mechanisms and Carrier Mobilities in Semiconductors*. *SemiconductorPhysicalElectronics*.pp. 211-245. Springer New York(2006)
64. Zhang, H., Yao, J., Li, H., Li, Sh., Boa, D., Wang, Ch., Yang. G. *Scientific Reports*. v 4, pg. 5876. (2014).
65. Lu, Hai-Zhou., Shen Shun-Qing. *Physical Review B* v 84, pg 125138 (2011)
66. Ando, Y. *Journal of the Physical Society of Japan*. v 3 13025693 (2013)
67. Veldhorst M, Snelder M, Hoek M., Molenaar C G, Leusink D P, Golubov A A, Hilgenkamp H and Brinkman A. *Phys. Status Solidi*. (2013)
68. Hikami, S., Larkin, A. L., Nagaoka, Y. *Prog.Theor. Phys.* 63. 707 (1980)
69. Maekawa, S., Fukuyama, F. *Phys.Soci. JPN*. 50. 2526 (1981)