

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

Medidas de transporte elétrico em semicondutores
de *gap* estreito

Suelen de Castro

Itajubá, Fevereiro de 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

Suelen de Castro

Medidas de transporte elétrico em semicondutores
de *gap* estreito

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.

Orientador: **Demétrio Artur Werner Soares**

Co-orientador: **Marcelos Lima Peres**

Área de Concentração: **Não-Metals**

Fevereiro de 2015

Itajubá

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

Suelen de Castro

Medidas de transporte elétrico em
semicondutores de *gap* estreito

Tese aprovada por banca examinadora em 27 de Fevereiro de 2015,
conferindo ao autor o título de *Doutor em Materiais para Engenharia*.

Banca Examinadora:

Dr. Demétrio Artur Werner Soares (UNIFEI)

Dr. Marcelos Lima Peres (UNIFEI)

Dr. Alan Bendasoli Pavan (UNIFEI)

Dr. Wagner Souza Machado (UFSJ)

Dr. Paulo Henrique de O. Rappl (INPE)

Itajubá

2015

Agradecimentos

À Deus.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Demétrio Artur Werner Soares e Prof. Dr. Marcelos Lima Peres. Agradeço por me ensinarem como ser uma pesquisadora, pelas discussões enriquecedoras, por estarem presente na minha formação, pela amizade e apoio no desenvolvimento dessa tese.

Aos meus pais e irmãos por minha formação como pessoa e por compreenderem a minha ausência.

Ao professor Paulo Henrique O. Rappl pela fabricação das amostras e pela gentileza e disponibilidade com que me recebeu no INPE.

A professora Miriam de Lourdes Noronha Motta Melo por gentilmente nos ceder recursos para a compra de materiais de consumo importantes para a realização desse trabalho.

Ao professor Valmir Chitta pela disponibilidade do laboratório na USP para a realização de parte das medições realizadas nesse trabalho.

Aos colegas de laboratório Paula e Matheus pela convivência e pela ajuda nos procedimentos experimentais.

A todos os meus amigos que foram importantes nestes anos de pós graduação, que me apoiaram e tornaram esses anos especiais apesar de todas as dificuldades: Sara Raquel, Edna, Felipe, André, Alexandre, Vania Junqueira, Luiz Henrique, Maria Fernanda, Camilo, Ramiro e tantos outros não citados aqui, mas não menos importantes.

Ao colega André Chaves que nos ajudou na elaboração dos programas em LabView.

Aos integrantes da Comissão examinadora pelas contribuições para o aprimoramento desse trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro.

“Tenha convicção de que nos momentos mais difíceis de sua vida você pode escrever os mais belos capítulos de sua história.”

(Augusto Cury)

Resumo

CASTRO, Suelen. (2015). *Medidas de transporte elétrico em semicondutores de gap estreito*. Itajubá, 96p. Tese de qualificação de Doutorado. Instituto de Física e Química, Universidade Federal de Itajubá.

Neste trabalho, são investigados os efeitos de fotocondutividade persistente (PPC), fotocondutividade negativa (NPC) em filmes de p -PbTe e p -PbTe:BaF₂ e também os efeitos de NPC e antilocalização fraca, exibidos pelo isolante topológico Bi₂Te₃. Para investigar a origem do efeito de PPC e NPC apresentados por esses filmes semicondutores de *gap* estreito, foi analisado o efeito de fotocondutividade numa série de amostras de p -PbTe com diferentes concentrações de BaF₂ e no filme de Bi₂Te₃ para temperaturas entre a temperatura ambiente e a temperatura do nitrogênio líquido. Tendo em vista que foram estudados dois filmes diferentes, o estudo dos resultados experimentais foi dividido em duas partes: uma parte que trata das amostras de p -PbTe e p -PbTe:BaF₂ e a outra parte sobre o filme de Bi₂Te₃. Na primeira parte, foi observado o efeito de PPC em todos os filmes e que o efeito de fotocondutividade é fortemente dependente da temperatura, porém nulo nas regiões próximas de 100 K. Observou-se também que existe uma região específica de dopagem de BaF₂ para a qual o efeito de NPC se manifesta à temperatura ambiente. É proposto que ambos os efeitos, PPC e NPC, são originados pela pequena desordem causada durante o crescimento das amostras, associada à dopagem com BaF₂. A análise foi realizada comparando as alturas das barreiras de energia, calculadas pelo modelo de Potencial Aleatório, com os dados obtidos experimentalmente. Essa análise, revelou a existência de duas barreiras envolvidas nesses processos de fotocondutividade, uma devido à desordem intrínseca do PbTe e outra criada pela adição de BaF₂. Microscopia eletrônica de varredura e por força atômica, juntamente com difração de raios X de alta resolução foram realizadas e, mesmo para baixas concentrações de BaF₂ (~ 0.01%), pôde-se verificar a presença de desordem nos filmes investigados. Na segunda parte, foi verificado que o filme de Bi₂Te₃ apresenta NPC sob iluminação à temperatura ambiente e que esse efeito não foi mais observado para $T < 200$ K. O aparecimento desse efeito no Bi₂Te₃ é atribuído à abertura de um *gap* de energia do cone de Dirac, que caracteriza os estados de superfície e o seu desaparecimento está relacionado a contribuição tanto do bulk quanto da superfície no processo de condução. Sendo que, quando se resfria o filmes o efeito da temperatura prevalece abaixo de 200 K, sumindo a NPC. O efeito de antilocalização fraca, apresentado pelo filme de Bi₂Te₃, é descrito pela teoria de Hikami-Larkin-Nagaoka. Através dessa análise, foi verificado a presença de mais de um canal no processo de condução, além de mostrar que o tempo de espalhamento elástico é maior que o tempo de espalhamento *spin*-órbita. As medidas de magnetotransporte em baixas temperaturas revelaram uma transição abaixo da temperatura crítica de supercondutividade do In. Apresentando uma queda na resistência da amostra de Bi₂Te₃ e sugerindo a formação de uma região supercondutora, induzida devido à difusão dos contatos de In para o filme.

Palavras-chave: PbTe, BaF₂, Bi₂Te₃, fotocondutividade persistente, fotocondutividade negativa, desordem, magnetorresistência.

Abstract

CASTRO, Suelen. (In 2015). *Electrical transport measurements in narrow-gap semiconductors*. Itajubá, 96p. Doctoral Thesis qualification. Institute of Physics and Chemistry, University of Itajubá.

In this work, we investigated the effects of persistent photoconductivity (PPC) and negative photoconductivity (NPC), observed in undoped p -PbTe and p -PbTe:BaF₂, and NPC and weak antilocalization effects displayed by topological insulator Bi₂Te₃. In order to investigate the origin of the PPC and NPC effects, presented by these narrow gap semiconductor films, the photoconductivity effect was studied in a series of samples of PbTe:BaF₂ with different concentrations of BaF₂ and Bi₂Te₃ films for temperatures ranging from room temperature down to liquid nitrogen temperature. It was studied two different films and due this the experimental results was separated into two parts: the first one treats the undoped p -PbTe and p -PbTe:BaF₂ samples and the other treats about Bi₂Te₃ film. In the first part, it was found the effect of PPC in all films, and the photoconductivity effect is strongly temperature dependent, but zero in region near 100 K. It was also observed that there is a specific BaF₂ doping region to which the effect of NPC manifests at room temperature. It is proposed that both effects are originated by small disorder caused during the growth of samples, associated with the BaF₂ doping. The analysis was performed comparing both the size of the energy barriers calculated by Random Potential model and the size of the energy barriers obtained from experimental data. Through this analysis, it was found that there are two barriers involved in these photoconductivity processes. One due to the intrinsic disorder present in PbTe and the other created by adding another BaF₂. Scanning electron microscopy and atomic force microscopy together high resolution X-ray diffraction were carried out and, even for low concentrations of BaF₂ (~ 0.01%), the effect of disorder can be observed on the surface of the investigated films. In the second part, was observed that Bi₂Te₃ film presents NPC effect under illumination at room temperature and this effect was not observed for $T < 200$ K. This effect can be attributed to the gap opening of the surface Dirac cone and its suppressed was attributed the contribution both bulk and surface. When the film cools the effect of temperature prevails below 200 K, and the NPC effect is not observed. The weak antilocalização phenomenon presented by Bi₂Te₃ film is described by Hikami-Larkin-Nagaoka theory. This analysis suggest the presence of more than one channel in the conduction process, and that the elastic scattering time can be longer than the spin-orbit scattering time. The magnetotransport measurements at temperatures below of In revealing a drop in resistance of the Bi₂Te₃ sample suggesting the formation of a superconducting region induced due to diffusion of In contacts for the film.

Keywords: PbTe, BaF₂, Bi₂Te₃, persistent photoconductivity, negative photoconductivity disorder, magnetoresistance.

Lista de figuras

- Figura 1.1: Efeito de fotocondutividade persistente observado no filme de PbTe:BaF₂ com temperatura de dopagem, T_D , de ~ 770 °C. A seta indica o momento em que é retirada a iluminação do filme e σ_N é a condutividade normalizada..... 3
- Figura 1.2: Diagrama esquemático para filmes de PbTe:BaF₂. A região hachurada em vermelho representa os estados localizados e $\Delta E'$ é um nível na banda de valência que é ocupado por buracos devido à interação com fônons..... 3
- Figura 1.3: Filme de PbTe:BaF₂ ($T_D \sim 630$ °C) iluminado por um *led* azul. A seta indica o momento em que a iluminação é retirada. Sob iluminação esse filme apresenta um forte efeito de fotocondutividade negativa..... 4
- Figura 1.4: Curva da fotocondutividade normalizada (σ_N) em função do tempo para o filme de Bi₂Te₃. A seta indica o momento em que é retirada a iluminação do filme. O filme de Bi₂Te₃ exibe NPC ao ser iluminado por um *led* azul. 5
- Figura 1.5: Curva de (a) resistência normalizada (R_N) em função da temperatura, para campos magnéticos fixos e de (b) magnetoresistência para temperaturas entre 1,2 K e 4,01 K..... 8
- Figura 2.1: Célula unitária do PbTe, cúbica de face centrada. As esferas grandes representam o átomo de Pb e as pequenas o de Te. 11
- Figura 2.2: Estrutura de banda do PbTe, juntamente com sua densidade de estados, obtidas da ref. [39]. Apresentando um pequeno *gap* direto no ponto L 12
- Figura 2.3: Dependência da energia do *gap* do PbTe com a temperatura. 13
- Figura 2.4: Representação esquemática da célula unitária do Bi₂Te₃ do tipo hexagonal. As esferas grandes, em vermelho, representam o átomo de Te e as pequenas, em azul, os de Bi [49]. Os vetores em verde indicam uma definição alternativa da estrutura cristalina (romboédrica) por meio da base. 14
- Figura 2.5: Estrutura de banda do Bi₂Te₃ (a) sem interação *spin*-órbita e (b) com interação *spin*-órbita obtida da ref. [46]. A figura mostra a importância do acoplamento SO em mover o *gap* do ponto Γ 15
- Figura 2.6: Estrutura de banda de superfície para o Bi₂Te₃ obtida da ref. [13]. Apresentando uma dispersão linear próxima ao ponto Γ da zona de Brillouin..... 16
- Figura 2.7: Representação esquemática da condução dos estados de superfície e de *bulk* representados por portadores de carga com seus spins alinhados e o e desalinhados, respectivamente. 18
- Figura 2.8: Principais mecanismos de recombinação apresentados por semicondutores..... 28

Figura 2.9: Representação esquemática do potencial aleatório presente nas bandas de energia do material.	29
Figura 2.10: Medidas de fotocondutividade em filmes n -PbTe (Ga) films a 77 K e 4,2 K obtidas pela referência [18]. As setas indicam o momento em que a iluminação é retirada.	30
Figura 2.11: Esquema de van der Pauw para medições elétricas.	35
Figura 3.1: Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X de alta resolução na configuração de detector aberto [74].	41
Figura 3.2: Representação esquemática de um MEV com seus principais componentes [75].	42
Figura 3.3: Esquema dos principais componentes de um AFM [77].	44
Figura 3.4: Relação entre a força de interação entre a ponta e a amostra em relação a distância entre ambas [74].	45
Figura 4.1: (a) Fotocondutividade normalizada (σ_N) em função do tempo para o filme de p -PbTe:BaF ₂ ($T_D \sim 770$ °C) iluminado com <i>leds</i> de cor vermelha, laranja, amarela, verde e azul e (b) faixas espectrais em termos das energias (eV) e seus respectivos comprimentos de ondas.	49
Figura 4.2: Fotocondutividade normalizada em função do tempo para os filmes de p -PbTe (linha azul) e p -PbTe:BaF ₂ ($T_D \sim 770$ °C) (linha vermelha) iluminados por um <i>led</i> azul.	51
Figura 4.3: Fotocondutividade normalizada para os filmes de p -PbTe:BaF ₂ sob iluminação de um <i>led</i> azul a $T \sim 300$ K. (a) As amostras dopadas com temperaturas de 770 °C, 750 °C e 730 °C apresentam um aumento rápido da fotocondutividade que estabiliza depois de menos de 900 s. (b) As amostras com T_D igual 670 °C, 650 °C e 630 °C apresentam um aumento rápido da condutividade e uma queda logo em seguida apresentando fotocondutividade negativa, exceto pela amostra dopada a 650 °C que demora um tempo maior para apresentar a queda (<i>inset</i>).	52
Figura 4.4: Curvas de (a) concentração de buracos p , onde a linha pontilhada representa o aumento médio dessa concentração de portadores, e (b) mobilidade em função de T_D para os filmes de p -PbTe:BaF ₂ , a 300 K.	53
Figura 4.5: (a) Fotocondutividade máxima normalizada alcançada quando o <i>led</i> é ligado e (b) condutividade no escuro em função de T_D para os filmes de p -PbTe:BaF ₂	54
Figura 4.6: Fotocondutividade cinética à temperatura ambiente, para filmes de p -PbTe:BaF ₂ com T_D entre (a) 730 °C e 770 °C (b) 630 °C e 670 °C, medida sob pulsos de iluminação (com duração de ~ 10 minutos). As setas inferiores e superiores indicam o momento em que <i>led</i> é ligado e desligado, respectivamente.	55

- Figura 4.7: Fotocondutividade cinética para o filme de p -PbTe, medido sob pulsos de iluminação a $T = 300$ K. As setas inferiores e superiores indicam o momento que o *led* azul é ligado e desligado, respectivamente. 56
- Figura 4.8: Curvas do decaimento da fotocondutividade medida para os filmes de p -PbTe dopados com BaF₂, com T_D de (a) 770 °C, 750 °C, 730 °C, (b) 670 °C, 650 °C e 630 °C, após a retirada da iluminação, para $T = 300$ K. 57
- Figura 4.9: (a) Inverso do tempo do recombinação τ^{-1} , durante o período de relaxação, calculado para filmes de p -PbTe e p -PbTe dopado com várias concentrações de BaF₂. (b) Tempo de recombinação, em horas, em função de T_D 58
- Figura 4.10: Fotocondutividade normalizada em função do tempo para o filme de p -PbTe:BaF₂ ($T_D \sim 630$ °C) (a) sob iluminação de um *led* azul e (b) logo após desligar o *led*, para temperaturas entre 150 K e 300 K..... 60
- Figura 4.11: Variação de σ_N em função do tempo para o filme de p -PbTe:BaF₂ ($T_D \sim 650$ °C) (a) sob iluminação de um *led* azul e (b) logo após desligar o *led*, para temperaturas entre 100 K e 300 K. 60
- Figura 4.12: Variação de σ_N para o filme de p -PbTe:BaF₂ ($T_D \sim 770$ °C) (a) sob iluminação de um *led* azul e (b) logo após desligar o *led*, para temperaturas entre 150 K e 310 K..... 61
- Figura 4.13: Tempo de recombinação em escala logarítmica em função da temperatura para os filmes de p -PbTe:BaF₂ com $T_D \sim 630$ °C, 650°C e 770 °C e p -PbTe sem dopagem. 63
- Figura 4.14: Dependência do tempo de decaimento característico da PPC, em escala logarítmica, com relação $1/k_B T$ para os filmes de p -PbTe (a) sem dopagem e dopado com BaF₂ com T_D de (b) 630°C, (c) 650°C e (d) 770°C..... 65
- Figura 4.15: Comparação entre ΔE_3 e ΔE_4 , obtidas experimentalmente para a amostra de PbTe:BaF₂ ($T_D \sim 650$ °C) e E_t e E_t' , barreiras de energias calculada através do modelo do Potencial Aleatório entre as temperaturas de 150 e 300 K e 100 e 150 K, respectivamente e $k_B T$ 67
- Figura 4.16: Diagrama esquemático para o filme de PbTe do tipo p sem dopagem (a) no escuro, (b) quando fotoexcitado através de um *led* azul e (c) após a retirada da fonte de fotoexcitação. 69
- Figura 4.17: Diagrama esquemático para o filme de PbTe do tipo p dopado com BaF₂ (a) no escuro, (b) quando fotoexcitado através de um *led* azul e (c) após tirada fonte de fotoexcitação. 70
- Figura 4.18: Difratograma de raios X para filmes de p -PbTe sem dopagem e com dopagem com BaF₂. O *inset* (a) mostra uma ampliação na região mais próxima do ponto máximo do pico, onde verifica-se o alargamento da linha de difração, já o *inset* (b) mostra o valor da largura à meia altura em função de T_D para todos os filmes estudados..... 73

- Figura 4.19: Imagens de AFM dos filmes de PbTe (a), (b) não dopados e dopados com BaF₂ com (c) $T_D \sim 630$ °C, (d) 650 °C e (e) 770 °C, com área de varredura $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ 74
- Figura 4.20: Imagens obtidas por MEV dos filmes de PbTe (a), (b) não dopados e dopados com BaF₂ com (c) $T_D \sim 630$ °C, (d) 650 °C e (e) 770 °C, por elétrons retro espalhados com um aumento de 20.000 vezes. 75
- Figura 4.21: (a) Fotocondutividade normalizada (σ_N) em função do tempo, em segundos, para o filme de Bi₂Te₃ iluminado com *led* de cor azul. A seta indica o momento em que é removida a iluminação. (b) Variação da fotocondutividade ($\Delta\sigma$) que ocorre na amostra mensurada, depois de iluminada, para cada temperatura. 78
- Figura 4.22: Esquema que representa a relação de dispersão de energia (a) do filme logo que crescido, (b) depois de três anos exposto à atmosfera e (c) após ser iluminado por um *led* azul. A Figura (b) mostra, pela linha cheia, um deslocamento do ponto de Dirac para mais próximo à energia de Fermi (linha em vermelho) e em (c) uma abertura do *gap* de energia no ponto de Dirac e uma pequena mudança na sua relação de dispersão. 79
- Figura 4.23: Imagem obtidas por MEV do filmes de Bi₂Te₃ por elétrons retro espalhados com um aumento de 5.000 vezes. 80
- Figura 4.24: (a) Curvas de resistência para a amostra de Bi₂Te₃ do tipo *n* em função da temperatura, normalizadas a 10 K, exposta à campos magnéticos de 1 T, 500 mT, 250 mT, 100 mT e 0 T. (b) Curva de R em função da temperatura para campo zero nas temperaturas entre 1,2 K e 60 K. (c) T_c em função do campo magnético. 82
- Figura 4.25: (a) concentração de elétrons, n , e (b) mobilidade, μ , em função da temperatura; 1,2 K a 10 K; para o filme de Bi₂Te₃ do tipo *n*. 83
- Figura 4.26: Magnetorresistência, $\Delta R/R_0$, para o filme de Bi₂Te₃ com campo magnético variando de 0 a (a) 2T e de 0 a (b) 0,5 T. 84
- Figura 4.27: Comparação entre as curvas (a) de resistência elétrica normalizada em função da temperatura para campos magnéticos diferentes e (b) curvas de MR para campo variando entre 0 e 0,5 T para temperaturas entre 1,2 K e 4,01 K. 84
- Figura 4.29: Ajuste das curvas de magnetocondutividade para as temperaturas (a) 2,27 K (b) 2,65 K e (c) 3,25 K usando a Equação 2.5 (linha em vermelho). Os inset em (a) e em (b) indicam as regiões de baixo campo. 87

Lista de tabelas

Tabela 2.1: Energia do <i>gap</i> E_g , mobilidade μ_n e μ_p e massa efetiva m_e^* e m_p^* para elétrons e buracos, respectivamente e constante dielétrica estática ϵ_o para o PbTe e GaAs.....	10
Tabela 3.1: Parâmetros de crescimentos das amostras de PbTe do tipo <i>p</i> dopadas com BaF ₂ .	38
Tabela 4.1: Valores de mobilidade (μ), concentração de portadores (p) e resistividade (ρ) obtidos pelas medidas de efeito Hall para as amostras de <i>p</i> -PbTe:BaF ₂ e <i>p</i> -PbTe sem dopagem, a 300 K.	53
Tabela 4.2: Tempo de recombinação, em horas, dos filmes de <i>p</i> -PbTe e <i>p</i> -PbTe dopado com BaF ₂ , com T_D variando de 630 °C a 770 °C, para a temperatura ambiente.....	59
Tabela 4.3: Tempo de recombinação (τ) nas temperaturas entre 100 °C e 300 °C para os filmes <i>p</i> -PbTe:BaF ₂ com $T_D \sim 630$ °C, 650 °C e 770 °C e <i>p</i> -PbTe sem dopagem.	63
Tabela 4.4: Valores da rugosidade média aritmética, R_a , e da rugosidade média quadrática, R_q , para os filmes de PbTe não dopados e dopados com BaF ₂	76
Tabela 4.5: Parâmetros α , B_e , B_ϕ , B_{SO^X} e B_{SO^Z} obtidos dos ajustes utilizando o modelo proposto por HLN, Equação 2.5.	87
Tabela 4.6: Distância percorrida pelo elétron antes de sofrer espalhamento elástico, inelástico e devido ao acoplamento spin-órbita, L_e , L_ϕ e L_{SO} , respectivamente, calculados através dos dados apresentados da Tabela 4.5 e Equação 4.7.	88

Siglas

AFM	Microscopia de força atômica
ARPES	Espectroscopia de fotoelétrons resolvida em ângulo
BaF ₂	Fluoreto de Bário
Bi ₂ Te ₃	Telureto de bismuto
Bi ₂ Se ₃	Seleneto de Bismuto
BSE	Elétrons retroespalhados
CFC	Cúbica de fase centrada
EDS	<i>Energy dispersive x-ray detector</i>
FWHM	Largura a meia altura
<i>Led</i>	Diodo emissor de luz
MBE	Epitaxia por Feixe Molecular
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MR	Magnetorresistência
NaCl	Cloreto de sódio
NPC	Fotocondutividade negativa
PbTe	Telureto de chumbo
PPC	Fotocondutividade
QL	<i>Quintuplet layers</i>
<i>RHEED</i>	Difração de elétrons refletidos de alta energia
ZB	Zona de Brillouin

SUMÁRIO

Resumo	v
Abstract.....	vi
Lista de figuras	vii
Lista de tabelas	xi
SUMÁRIO.....	xiii
Capítulo 1	1
INTRODUÇÃO.....	1
Capítulo 2	9
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1 Propriedades do PbTe	9
2.2 Propriedades do Bi ₂ Te ₃	13
2.3 Isolantes Topológicos	16
2.4 Fotocondutividade	20
2.4.1 Tipos de recombinação.....	26
2.4.2 Fotocondutividade Persistente.....	28
2.5 Caracterização elétrica e efeito Hall	30
2.5.1 Condutividade elétrica	30
2.5.2 Efeito Hall	32
2.5.3 Método Van der Pauw.....	34
Capítulo 3	37
MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1 Epitaxia por feixe molecular.....	37
3.2 Difração de raios X de alta resolução	39
3.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	41
3.4 Microscopia eletrônica de força atômica	43
3.5 Medidas de fotocondutividade.....	45

3.6 Medidas de magnetorresistência	47
Capítulo 4	48
RESULTADOS E ANÁLISE.....	48
4.1 Fotocondutividade em filmes de PbTe:BaF ₂	48
4.2 Caracterização morfológica dos filmes de PbTe:BaF ₂	71
4.2.1 Análise dos filmes de <i>p</i> -PbTe:BaF ₂ por difração de raios X de alta resolução.....	71
4.2.2 Análise dos filmes de <i>p</i> -PbTe:BaF ₂ por microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura.	73
4.2 Fotocondutividade no filme de Bi ₂ Te ₃	76
4.3 Medidas de resistência elétrica com campo magnético no filme de Bi ₂ Te ₃	80
Capítulo 5	89
CONCLUSÃO.....	89
Referências Bibliográficas.....	92

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

O notável desenvolvimento da mecânica quântica na segunda metade do século XX, acompanhado da possibilidade de implementação de elaboradas equações matemáticas por meio de ferramentas computacionais, possibilitou a investigação detalhada dos fenômenos físicos que ocorrem na matéria condensada. O resultado dessa investigação proporcionou o surgimento de dispositivos eletrônicos, uma grande variedade de tipos de sensores, e o desenvolvimento e aperfeiçoamento de novos materiais para aplicações na indústria. Muitos fenômenos físicos têm se tornado ferramentas para investigação dos efeitos que ocorrem nos materiais. Entre eles, o efeito Hall recebe especial importância para determinação das propriedades elétricas em materiais metálicos e semicondutores. Embora esse efeito tenha sido descoberto no século XIX, ele é amplamente utilizado até os dias atuais pelos pesquisadores. No trabalho descrito nos próximos capítulos, esse efeito é utilizado para determinar parâmetros importantes que são utilizados nos cálculos teóricos. Outros dois efeitos, que são ferramentas fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho, são os efeitos de fotocondutividade persistente e antilocalização fraca (ou localização de Anderson). O primeiro é utilizado para investigar o efeito de resposta à luz que, inesperadamente, se revelou bastante intenso em temperatura ambiente, ao contrário do que é comumente observado em outros materiais. O segundo mostrou forte indicação de transporte eletrônico, via estados de superfície, de um isolante topológico, *i.e.*, novo estado da matéria condensada descoberto na primeira década do século XXI. Além disso, as medições experimentais mostraram evidência do fenômeno de supercondutividade para temperaturas inferiores à do hélio líquido. O conjunto de resultados, que serão apresentados, fará uma descrição detalhada dos efeitos mencionados. As análises finais têm como objetivo compreender a física envolvida nos fenômenos investigados e auxiliar o pavimento do caminho para o desenvolvimento de novos dispositivos e sensores baseados nos compostos semicondutores estudados neste projeto.

O fenômeno de fotocondutividade persistente (PPC - *Persistent Photoconductivity*) já foi observado em diferentes tipos de semicondutores [1-5]. A luz, nesse caso, induz mudanças na concentração de portadores do material que persiste por horas ou mesmo dias depois que a fotoexcitação é terminada. Esse efeito pode ser utilizado para variar a concentração de portadores de um único semicondutor através da intensidade da fotoexcitação. Porém, em muitos semicondutores, a PPC é observada somente em temperaturas abaixo de 150 K, o que

limita sua aplicação [3,6]. A PPC pode ser atribuída a uma variedade de causas e vários modelos têm sido propostos para explicar a sua origem. Em muitos compostos III-V, ela é atribuída à existência de defeitos, centros DX . Outros modelos são baseados na separação espacial de elétrons e buracos por uma barreira de potencial criada por um potencial aleatório [7,8]. Como esse efeito é comumente observado apenas em temperaturas baixas, menores que 150 K, a aplicação de materiais PPC ainda é bastante limitada. Porém, nos últimos anos, materiais, como $SrTiO_3$ [9], nanofitas de SnO_2 [10], Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) [11] e Zn_3P_2 [1], têm apresentado o efeito de PPC em temperatura ambiente ($T \sim 300$ K) o que abre novas possibilidades para aplicações desse efeito em memórias holográficas. Ao contrário das memórias atuais dos computadores, essas memórias podem armazenar informação em todo o seu volume. Esse armazenamento de dados tridimensional será capaz de guardar mais informações em um menor espaço, representando um salto na densidade de armazenamento.

O efeito da PPC, investigado neste trabalho, foi observado em filmes de PbTe do tipo p , sem dopagem e dopados com BaF_2 , com diferentes temperaturas de dopagem T_D , a temperatura de 300 K, como pode ser visto na Figura 1.1, onde tem-se a condutividade normalizada, $\sigma_N = \frac{\sigma_{luz}}{\sigma_{escuro}}$, em função do tempo para a amostra de PbTe: BaF_2 . Essa observação é, em princípio, inesperada, pois de acordo com a literatura disponível, esse efeito foi verificado à temperatura ambiente apenas em materiais isolantes, onde o excesso de portadores fotogerados é significativo para o processo de condução. Além disso, as amostras estudadas, neste projeto, são semicondutoras e têm comportamento metálico, desde a temperatura ambiente até temperaturas da ordem de milikelvins, devido à grande quantidade de portadores de carga nas bandas de energia. Até onde se sabe, o efeito de PPC não foi observado em amostras de PbTe para temperaturas maiores que 77 K. Também, como será mostrado nos próximos capítulos, a presença desse efeito à temperatura ambiente (~ 300 K) em filmes de p -PbTe: BaF_2 pode ser devido à dois fatores: O primeiro deles está associado à presença de um nível de energia na banda de valência, que é ocupado por buracos após a fotoexcitação, devido à interação deles com fônons; o segundo fator é atribuído às regiões com estados localizados, devido à desordem originada pela introdução do BaF_2 e por vacâncias de chumbo (Pb) (ver Figura 1.2).

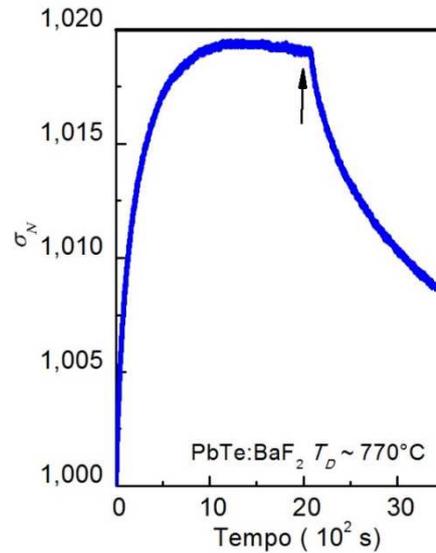


Figura 1.1: Efeito de fotocondutividade persistente observado no filme de PbTe:BaF₂ com temperatura de dopagem, T_D , de ~ 770 °C. A seta indica o momento em que é retirada a iluminação do filme e σ_N é a condutividade normalizada.

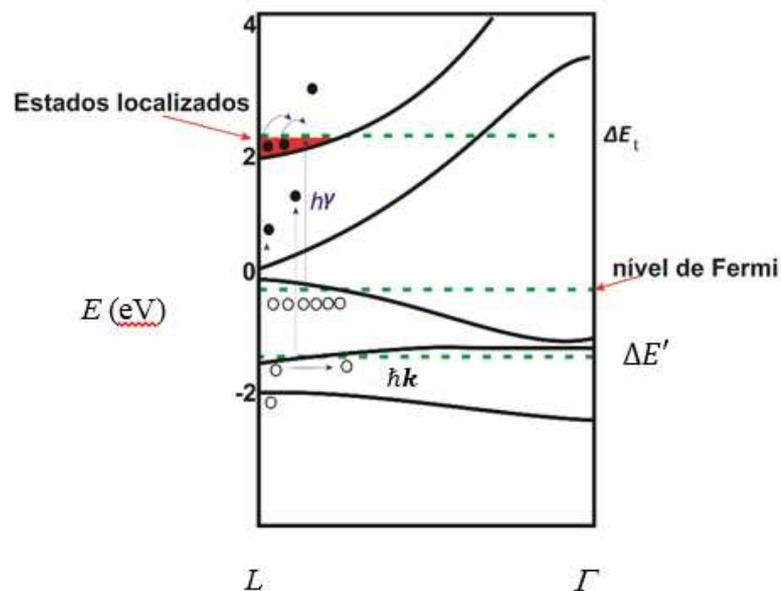


Figura 1.2: Diagrama esquemático para filmes de PbTe:BaF₂. A região hachurada em vermelho representa os estados localizados e $\Delta E'$ é um nível na banda de valência que é ocupado por buracos devido à interação com fônons.

Para uma determinada concentração de BaF₂, verificou-se o efeito de fotocondutividade negativa (NPC – *Negative Photoconductivity*), Figura 1.3. É possível encontrar na literatura estudos que mostram que o efeito de NPC ocorre em semicondutores de *gap* estreito, como n -PbTe:Ga [18], Pb_{1-x}Sn_xTe (In) [19], InN:Mg [20] e ligas de Au-Ge [21], quando iluminados com energia menor ou da ordem do *gap*. Sua origem é explicada devido à redistribuição de impurezas entre estados doadores e aceitadores existentes dentro do *gap* ou dentro da banda de

valência devido à dopagem por Ga [18], por exemplo. É importante ressaltar que em todos estes materiais, o efeito de NPC é observado para baixas temperaturas, inferiores a 77K.

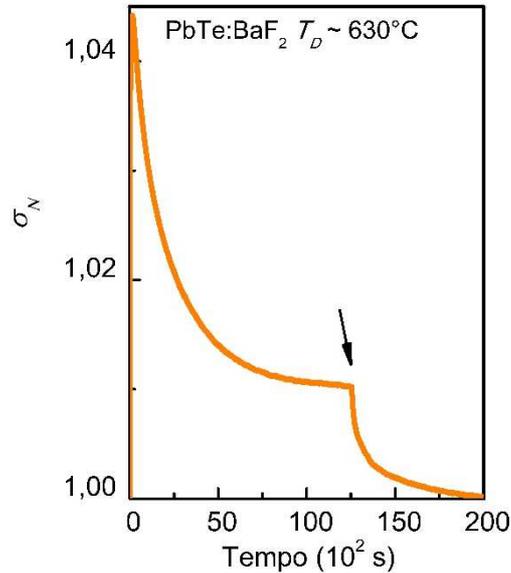


Figura 1.3: Filme de PbTe:BaF₂ ($T_D \sim 630$ °C) iluminado por um *led* azul. A seta indica o momento em que a iluminação é retirada. Sob iluminação esse filme apresenta um forte efeito de fotocondutividade negativa.

O efeito de fotocondutividade também é estudado, no presente trabalho, no filme de Bi₂Te₃. O mesmo exibe efeito de fotocondutividade negativa imediatamente após sofrer exposição à luz azul (Figura 1.4). O efeito de NPC já foi verificado por Zhang *et al* em filmes policristalinos de Bi₂Te₃ iluminados com energia maior que o *gap* em temperatura ambiente [22]. No trabalho apresentado neste texto, é feito um estudo do efeito da fotocondutividade negativa presente nesse material em função da temperatura, para uma melhor compreensão do fenômeno. Assim como Zhang *et al*, a presença da NPC no filme é atribuída a abertura de um *gap* de energia no ponto de Dirac, relacionado com a relação de dispersão dos estados topológicos de superfície, porém no filme estudado nesse trabalho há a contribuição no processo de condução tanto do *bulk* quanto da superfície.

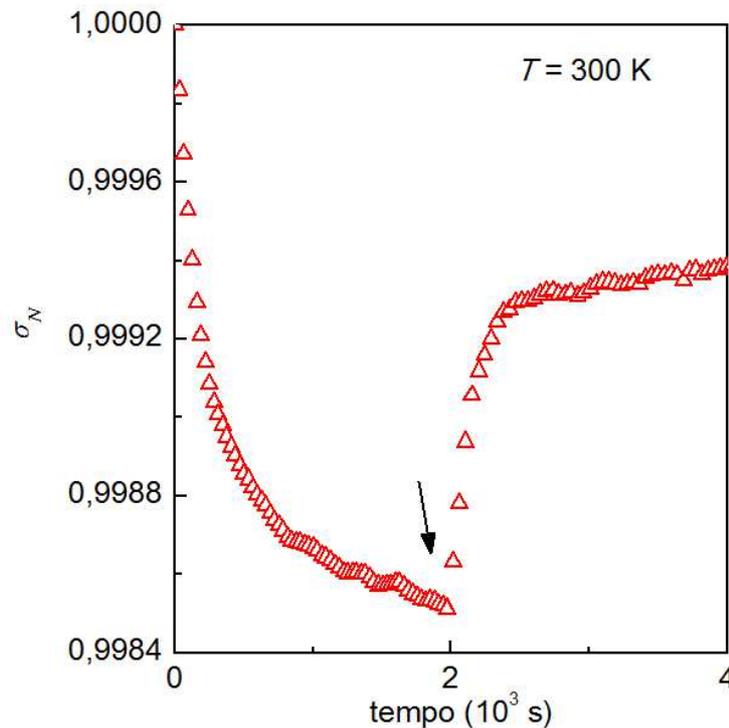


Figura 1.4: Curva da fotocondutividade normalizada (σ_N) em função do tempo para o filme de Bi_2Te_3 . A seta indica o momento em que é retirada a iluminação do filme. O filme de Bi_2Te_3 exibe NPC ao ser iluminado por um *led* azul.

Outro efeito que é atualmente um dos grandes focos da física de matéria condensada é o transporte elétrico via estados topológicos de superfície. Esses estados têm sua origem devido ao forte efeito de acoplamento spin-órbita, originado da interação dos elétrons com os átomos. Um material identificado como sendo isolante topológico deve possuir estados metálicos de *gap* nulo na superfície, enquanto o *bulk* permanece isolante. Estes estados de superfície transportam uma corrente de spin pura que é altamente resistente às impurezas não magnéticas, fazendo com que os elétrons nesses estados não percam energia e mantenham o alinhamento dos spins, conferindo um excelente desempenho no transporte elétrico. Esse transporte não é como nos supercondutores que transportam grande quantidade de elétrons sem resistência, mas apenas pequenas quantidades de corrente com os spins eletrônicos alinhados paralelamente com a superfície do material. Essas características fazem dos isolantes topológicos uma das mais promissoras apostas no desenvolvimento de uma nova eletrônica baseada em spin, que visa, entre outras coisas, aumentar o desempenho do processamento de informações realizado hoje em dia pelos computadores convencionais.

O primeiro isolante topológico 3D previsto foi o $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ e seus estados de superfície foram confirmados experimentalmente através de medidas de espectroscopia de fotoelétrons resolvida em ângulo (ARPES) em 2008 [12]. Porém, como o $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ possui uma estrutura de

banda complexa e um pequeno *gap* de energia, uma segunda geração de isolantes topológicos, como o Bi_2Te_3 e o Bi_2Se_3 , começou a ser estudada. Medições experimentais realizadas por meio de ARPES identificaram estados de superfície tanto no Bi_2Se_3 quanto para o Bi_2Te_3 [13,14]. Todavia, medições elétricas se revelaram mais difíceis para detectar separadamente os estados de superfície e *bulk*, pois a condutividade elétrica no *bulk* é muito alta comparada com a dos estados de superfície [15,16]. Medições recentes de magnetorresistência (MR), que exibem oscilações Shubnikov-de Hass e magnetorresistência linear a altos campos, evidenciam a presença de estados de superfície em isolantes topológicos, como em cristais de Bi_2Te_3 [17]. Para melhor verificar a existência de estados topológicos de superfície nos filmes de Bi_2Te_3 , são estudadas, neste trabalho, curvas de resistência elétrica em função da temperatura na região de baixas temperaturas, $T < 10$ K. Os perfis destas curvas revelam um complexo processo de condução elétrica e que será descrito no Capítulo 4.

Este trabalho foi dividido em cinco capítulos: Introdução, Revisão bibliográfica, Materiais e Métodos, Resultados e Análise e Conclusão.

No Capítulo 2, inicialmente, é apresentada uma descrição das propriedades gerais do PbTe e Bi_2Te_3 , como estrutura de banda, célula unitária, *gap* de energia e também uma introdução sobre isolantes topológicos e o modelo de Hikami-Larkin-Nagaoka (HLN), que descreve o efeito de antilocalização fraca em curvas de magnetocondutividade em regiões de baixos campos. Em seguida, é feita uma descrição de parâmetros que caracterizam a fotocondutividade, importantes para análise dos resultados. É apresentado, também, o método de cálculo do tempo de recombinação e a altura da barreira de energia. Esses parâmetros permitem uma análise mais detalhada do efeito de PPC. Por fim, são descritas algumas das principais técnicas de caracterização elétrica utilizadas nesse trabalho.

No Capítulo 3, são apresentadas as técnicas de crescimento epitaxial por feixe molecular, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM). Também é descrito a metodologia e os equipamentos adotados para as medidas de fotocondutividade dos filmes.

No Capítulo 4, os resultados obtidos das medições experimentais e a análise são mostrados, levando-se em conta os modelos apresentados no Capítulo 2. Inicialmente, são exibidos os resultados de fotocondutividade apresentados pelos filmes de $p\text{-PbTe}$ e $p\text{-PbTe:BaF}_2$. Para uma análise mais clara, eles são divididos em duas regiões: amostras com T_D entre 730°C e 770°C e amostras com T_D entre 630°C e 670°C . Isso é feito porque nessas regiões as amostras apresentam comportamentos distintos ao serem iluminadas por um diodo emissor de luz (*led - light emitting diode*) azul. No primeiro caso, Figura 1.1, as curvas de

fotocondutividade saturam e no segundo, a fotocondutividade, depois de atingir um valor máximo, apresenta uma queda (Figura 1.3), mostrando o efeito de fotocondutividade negativa. Porém, em ambos a fotocondutividade é persistente quando a fonte de excitação é removida. Essa diferença no comportamento é um indicativo que o BaF₂ entra no PbTe como desordem e o aumento na sua concentração muda a altura da região de estados localizados, alterando assim as taxas de recombinação. Esses resultados são comparados com os obtidos para filmes de PbTe do tipo *p* intrínseco e é verificado que a PPC não é devida apenas a presença do BaF₂.

Através do modelo proposto no Capítulo 2, é calculado o tempo de recombinação, a partir dos dados experimentais, para todas as amostras, e é possível identificar que as amostras mais dopadas com BaF₂ apresentam maior PPC. Para o cálculo da altura da barreira, é feito um estudo das curvas de fotocondutividade quando uma amostra é submetida a diferentes temperaturas. Desses cálculos, obtiveram-se os tempos de recombinação para cada temperatura e os resultados mostraram uma região de transição, indicando a presença de mais de uma barreira de potencial, além da devida a desordem nos filmes. Para um melhor entendimento dos resultados experimentais, é feito um diagrama que sugere uma explicação para o que acontece nessas amostras, quando iluminadas com luz azul. Por fim, são mostradas os difratogramas de raios X e as imagens obtidas por MEV e AFM, com o objetivo de verificar a presença de desordem em filmes de PbTe:BaF₂.

Em seguida, ainda no Capítulo 4, são mostradas as curvas de fotocondutividade em função do tempo nas temperaturas entre 310 K e 150 K, exibidas pelo filme de Bi₂Te₃. A queda na condutividade do filme de Bi₂Te₃, quando exposto a iluminação, é atribuída a abertura de um *gap* de energia no ponto de Dirac. Porém, o filme estudado possui uma boa qualidade cristalina e apenas observa-se esse efeito porque a amostra foi exposta por tempo prolongado à atmosfera ambiente o que, provavelmente, causou um deslocamento do ponto de Dirac dos estados de superfície para região mais próxima a energia de Fermi e assim, tem-se a contribuição tanto do *bulk* quanto da superfície no processo de condução. Nessa situação, apenas verifica-se a contribuição dos dois canais no processo de condução devido ao estudo realizado da fotocondutividade em função da temperatura.

Por fim, são apresentados os resultados das medições de resistência e magnetorresistência para as amostras de Bi₂Te₃. É feito o uso do modelo proposto por HLN para o ajuste das curvas de magnetorresistência obtidas experimentalmente. Os parâmetros, obtidos dos ajustes, confirmam a contribuição no processo de condução tanto da superfície quanto do *bulk*. Além disso, a curva de resistência em função da temperatura apresenta uma queda da resistência próxima à temperatura de transição para supercondutividade do elemento químico índio

($T \sim 3,3$ K), (Figura 1.5 (a)), indicando a coexistência de fases (topológica e supercondutora) no processo de condução. Esse aparecimento da supercondutividade pode ser explicada pela difusão dos contatos de índio no filme de Bi_2Te_3 , conforme já visto na literatura [30]. As curvas de magnetorresistência apresentaram uma anomalia (Figura 1.5 (b)) nas temperaturas e campos magnéticos onde se observa o provável efeito da supercondutividade nas curvas de resistência. Os resultados apresentados através das curvas de magnetorresistência reforçam a afirmação da presença de supercondutividade nos filmes de Bi_2Te_3 induzida pela difusão dos contatos de In.

No Capítulo 5, são mostradas as conclusões baseadas nos resultados obtidos no decorrer do trabalho.

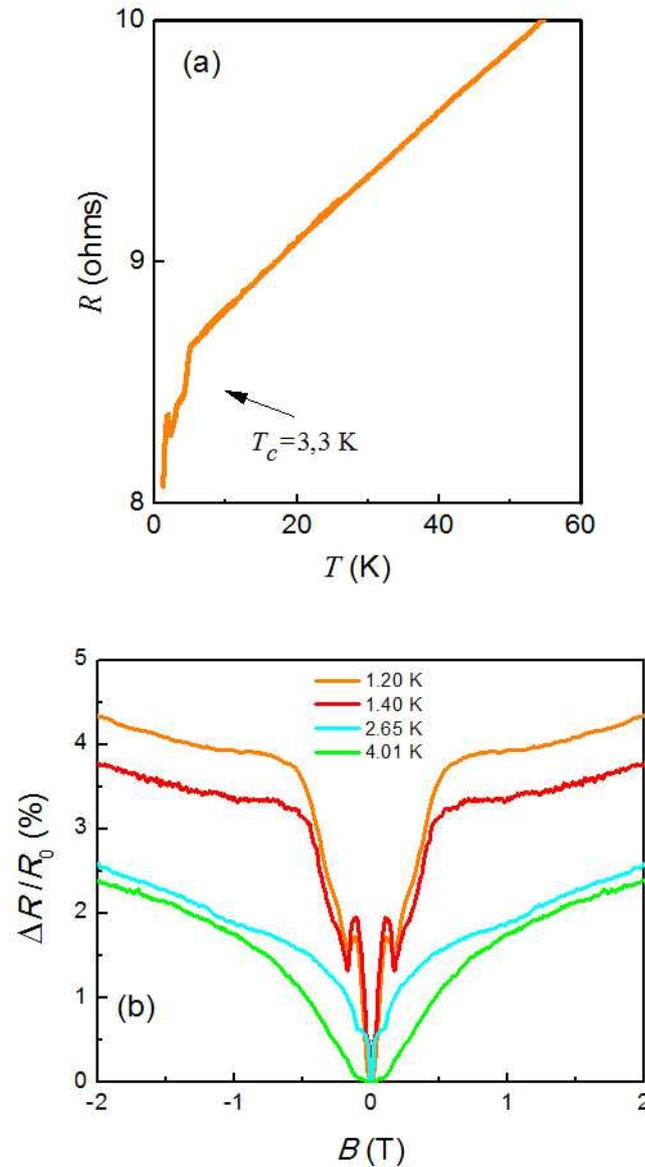


Figura 1.5: Curva de (a) resistência normalizada (R_N) em função da temperatura, para campos magnéticos fixos e de (b) magnetorresistência para temperaturas entre 1,2 K e 4,01 K.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, é feita uma revisão das propriedades do PbTe e Bi₂Te₃ que são importantes para o desenvolvimento deste trabalho. Também é apresentado o formalismo necessário para estudar o efeito de fotocondutividade e o transporte elétrico, via estados de superfície, que serão investigados por meio dos resultados experimentais, dando suporte para a análise que é feita no Capítulo 4.

2.1 Propriedades do PbTe

O PbTe é um semicondutor de *gap* estreito que pertence ao grupo IV-VI da tabela periódica e apresenta características bastante particulares que o diferencia de outros grupos de semicondutores. Dentre as suas propriedades interessantes, destacam-se o pequeno valor da massa efetiva dos portadores de carga, o alto valor da constante dielétrica e seu *gap* de energia pequeno (ver Tabela 2.1). O baixo valor da massa efetiva associado à blindagem de impurezas ionizadas, devido ao elevado valor da constante dielétrica (~ 1400 em 4,2 K) [23, 31], fazem com que os portadores de carga atinjam elevados valores de mobilidade. Além disso, o PbTe também possui altos valores para os componentes do fator *g* de Landé [32].

Para efeito de comparação, alguns dos parâmetros citados acima são listados na Tabela 2.1 e comparados com os parâmetros do GaAs, que é um dos semicondutores mais investigados nas últimas décadas.

Além do fato da constante dielétrica do PbTe ser alta, os valores da constante dielétrica estática (ϵ_s) e a altas frequências (ϵ_∞) diferem muito ($\epsilon_\infty \sim 33$ e $\epsilon_s \sim 414$ em temperatura ambiente). Através das medidas de alguns parâmetros de vibração foi observado que o PbTe possui uma grande diferença entre os valores da vibração óptica longitudinal ($\nu_{LO} = 3,423$ THz) e transversal ($\nu_{TO} = 0,965$ THz). Essas frequências estão relacionadas com ϵ_∞ e ϵ_0 através da relação Liddane-Sachs-Teller (Equação 2.1) [33], o que justifica essa grande diferença entre as constantes dielétricas,

$$\frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty} = \frac{\nu_{LO}^2}{\nu_{TO}^2}. \quad (2.1)$$

A magnitude de ε_s para o PbTe é dependente da temperatura e pode ser calculada usando a expressão de Barrett [34], onde

$$\varepsilon_s = M/[0.5T_1 \coth (T_1/2T) - T_0], \quad (2.2)$$

sendo, $M = 1.5 \times 10^5$, $T_1 = 410$ K and $T_0 = 1$ K.

Tabela 2.1: Energia do *gap* E_g , mobilidade μ_n e μ_p e massa efetiva m_e^* e m_p^* para elétrons e buracos, respectivamente e constante dielétrica estática ε_o para o PbTe e GaAs.

Parâmetro	PbTe	GaAs
Estrutura cristalina	CFC	ZB
Parâmetro de rede (Å)	6,462	5,65
E_g 0 K (eV)	0,190	1,52
E_g 300 K (eV)	0,306	1,42
E_s ($T \sim 300$ K)	380	12,91
μ_n (cm²/V.s) 300 K	1900	4800
μ_p (cm²/V.s) 300K	900	320
m_e^*	$m_l=0,213 m_0$ $m_t=0,0207 m_0$	0,067 m_0
m_p^*	$m_l = 0,213 m_0$ $m_t = 0,0207 m_0$	$m_{lh} = 0,082 m_0$ $m_{hh} = 0,45 m_0$

*ZB- estrutura cúbica do sulfeto de zinco (ZnS), zinc blend.

Com relação à estrutura cristalina, o PbTe se cristaliza na estrutura cúbica de face centrada (CFC), do mesmo tipo do NaCl. Sua célula unitária é ilustrada na Figura 2.1 e tem a base formada por íons de Pb na posição (0 0 0) e de Te na posição (1/2 0 0) separados pela metade da diagonal do cubo. Essa estrutura pode ser vista como a sobreposição de duas estruturas CFCs, onde cada uma é formada por átomos semelhantes, deslocadas de metade da aresta do cubo. Cada átomo da célula unitária possui seis vizinhos mais próximos do tipo oposto e o seu parâmetro de rede é de 6,46 Å [35, 36].

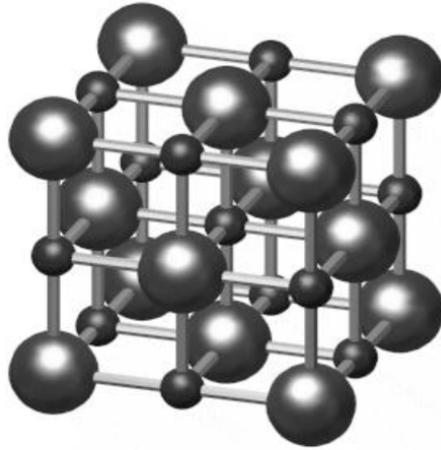


Figura 2.1: Célula unitária do PbTe, cúbica de face centrada. As esferas grandes representam o átomo de Pb e as pequenas o de Te.

A estrutura de bandas para o PbTe já foi calculada em trabalhos teóricos utilizando-se de vários métodos [37-39], levando em consideração a interação spin-órbita entre os níveis de energia desse material, e as estruturas obtidas foram bastante semelhantes. Um exemplo desses resultados encontra-se na Figura 2.2. Todos os cálculos realizados mostram que o PbTe possui um pequeno *gap* direto no ponto L da zona de Brillouin (Figura 2.2). A zona de Brillouin para esse material é caracterizada por um octaedro truncado, com os extremos das bandas de valência e condução formados por quatro elipsoides de revolução com seus eixos principais na direção $\langle 111 \rangle$ de superfícies de energia constante e com um pequeno *gap* direto nessa região [36]. Um desses vales é longitudinal, paralelo à direção $\langle 111 \rangle$ e os outros três são oblíquos [39, 33]. O forte acoplamento spin-órbita no PbTe é responsável pela alta anisotropia da superfície de energia desse material. A anisotropia das massas efetivas, por exemplo, calculada pela razão entre as massas efetivas longitudinal (m_l) e transversal (m_t) à direção $\langle 111 \rangle$, é de aproximadamente 10 para o PbTe, enquanto para materiais isotrópicos essa razão é 1.

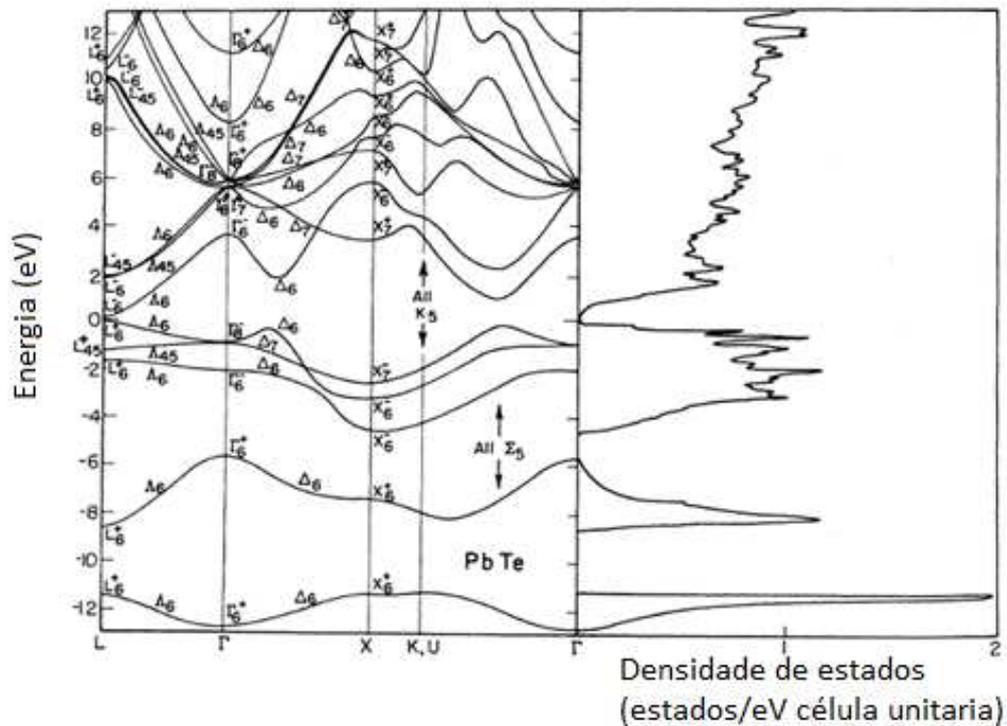


Figura 2.2: Estrutura de banda do PbTe, juntamente com sua densidade de estados, obtida da ref. [39]. Apresentando um pequeno *gap* direto no ponto *L*.

Os valores das massas efetivas tanto para elétrons quanto para buracos são semelhantes nos compostos IV-VI (Tabela 2.1) devido à simetria das bandas de valência e condução que são praticamente a imagem especular uma da outra.

No que diz respeito às propriedades elétricas do PbTe, estas podem ser alteradas através de defeitos pontuais causados por pequenos desvios da estequiometria. De acordo com o modelo de defeitos, vacâncias de metal ou de calcogênio criam níveis ressonantes na banda de valência ou de condução como consequência da forte perturbação causada no cristal [40]. Uma vacância de Pb cria dois buracos na BV levando a um material tipo *p*, e uma vacância de Te cria dois elétrons na BC, formando um material tipo *n*. Recentemente, foi verificado que a dopagem de filmes de PbTe com BaF₂ aumenta a concentração de buracos [27]. Entretanto, poucos estudos existem sobre como esse procedimento influencia nas outras propriedades do PbTe. Conforme foi verificado ao longo deste trabalho, o BaF₂ desempenha papel fundamental na análise sobre o efeito de fotocondutividade persistente observado em filmes de PbTe:BaF₂.

Experimentos ópticos mostraram que sob pressão constante a energia do *gap*, E_g , do PbTe, ao contrário da maioria dos semicondutores, aumenta com a temperatura, T , (Figura 2.3). Tsang *et al* [41] calcularam para o PbTe a dependência de E_g , no ponto *L* da zona de Brillouin, com a temperatura através do método empírico do pseudopotencial e desenvolveram a seguinte expressão:

$$E_g = 190 + \frac{0,45T^2}{T+50}, \quad (2.3)$$

onde E_g está em meV e a temperatura em kelvin (K). A dependência da energia do *gap* com a temperatura é devido à expansão térmica do cristal e a interação dos portadores de carga com os fônons.

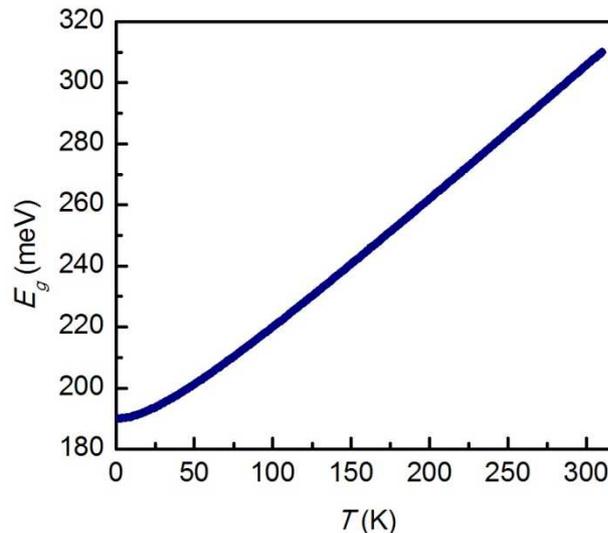


Figura 2.3: Dependência da energia do gap do PbTe com a temperatura.

Essas propriedades tem permitido a observação de efeitos interessante como o efeito Hall Quântico Fracionário [42], localização e antilocalização de Anderson em filmes e poços quânticos baseados em PbTe [43], e magnetorresistência Quântica em filmes de PbTe:BaF₂ [44].

2.2 Propriedades do Bi₂Te₃

O Bi₂Te₃ é um semiconductor de *gap* estreito da família V-VI da tabela periódica. A alta densidade de estados nas bordas das bandas de energia e a baixa condutividade térmica do Bi₂Te₃ fazem dele um excelente material termoelétrico [45]. Ele possui um alto valor de figura de mérito ($ZT \sim 1$), também, devido à degenerescência nos extremos das bandas de condução e valência [46].

Nos últimos anos foi descoberto que o Bi₂Te₃ é um isolante topológico 3D, ou seja, possui um *gap* de energia no seu interior, *bulk*, e estados eletrônicos metálicos de *gap* nulo na superfície, protegidos por simetria de inversão temporal. Os estados metálicos de superfície são resultado da interação entre a topologia da estrutura de banda eletrônica e o forte acoplamento

spin-órbita do *bulk*. Estes estados são descritos por um único cone de Dirac sem *gap* no ponto Γ da zona de Brillouin [13]. Os estados de superfície do Bi_2Te_3 têm sido revelados por medidas de espectroscopia de fotoelétrons resolvida em ângulo (*angle-resolved photoemission spectroscopy* - ARPES) [14, 47], espectroscopia de tunelamento por varredura [42] e através da observação de oscilações Shubnikov-de Haas [48].

A estrutura cristalina do Bi_2Te_3 é hexagonal formada pelo empilhamento de três camadas quintuplas (QL - *quintuplet layers*), Te1-Bi-Te2-Bi-Te1, com ligações primárias iônicas e covalente dentro da camada, ligadas através de interação do tipo Van de Waals. Um esquema da estrutura cristalina é mostrado na Figura 2.4. Os parâmetros de rede da célula unitária são $a = 10,473 \text{ \AA}$ e $c = 30,487 \text{ \AA}$ [28].

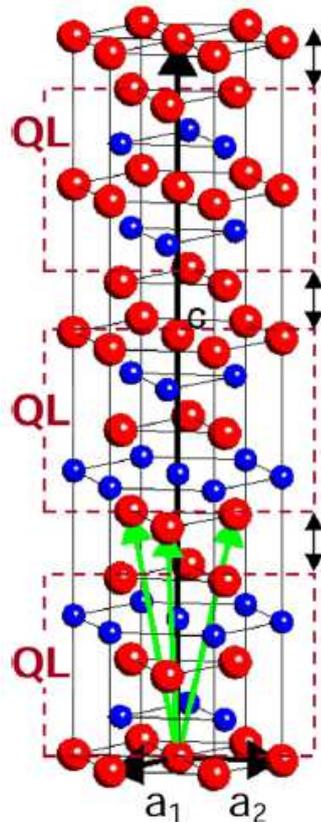


Figura 2.4: Representação esquemática da célula unitária do Bi_2Te_3 do tipo hexagonal. As esferas grandes, em vermelho, representam o átomo de Te e as pequenas, em azul, os de Bi [49]. Os vetores em verde indicam uma definição alternativa da estrutura cristalina (romboédrica) por meio da base.

A estrutura de bandas para o Bi_2Te_3 já foi calculada em trabalhos teóricos através de diferentes métodos, considerando correções relativísticas e interação spin-órbita entre os níveis de energia desse material [45,46,50]. Porém, houve uma dificuldade em reproduzir a degenerescência encontrada em experimentos Haas-van Alphen, que mostra que esse material possui seis degenerescências tanto na banda de valência quanto na de condução. Mishra *et al* [47] and Larson *et al* [46] conseguiram encontrar os seis vales na banda de valência, todavia

apenas dois vales na banda de condução devido a sua complexa estrutura de banda. No entanto, Youn *et al* [51] reproduziram o modelo de seis vales em ambas as bandas.

A estrutura de banda do Bi_2Te_3 sem acoplamento spin-órbita (SO) é mostrado na Figura 2.5 (a), ela exibe um *gap* direto no ponto Γ da zona de Brillouin de aproximadamente 0,37 eV a temperatura ambiente. A estrutura de banda próxima à energia de Fermi é alterada na presença de acoplamento SO e é mostrada na Figura 2.5 (b). O principal efeito do acoplamento spin-órbita é mover o fundo da banda de condução para baixo, relativo à banda de valência obtida sem acoplamento SO no ponto Γ . Devido à hibridização causada pelo acoplamento SO, que ocorre próximo ao ponto Γ , tem-se agora dois máximos na banda de valência chamados de v_1 e v_2 e um mínimo na banda de condução, c_0 , e mais dois mínimos de camadas superiores c_1 e c_2 . Foi encontrado então para esse material um pequeno *gap* indireto de 0,13 eV e dois *gaps* diretos de 0,27 e 0,23 eV entre v_1 e c_0 , v_1 e c_1 e v_2 e c_2 , respectivamente [46].

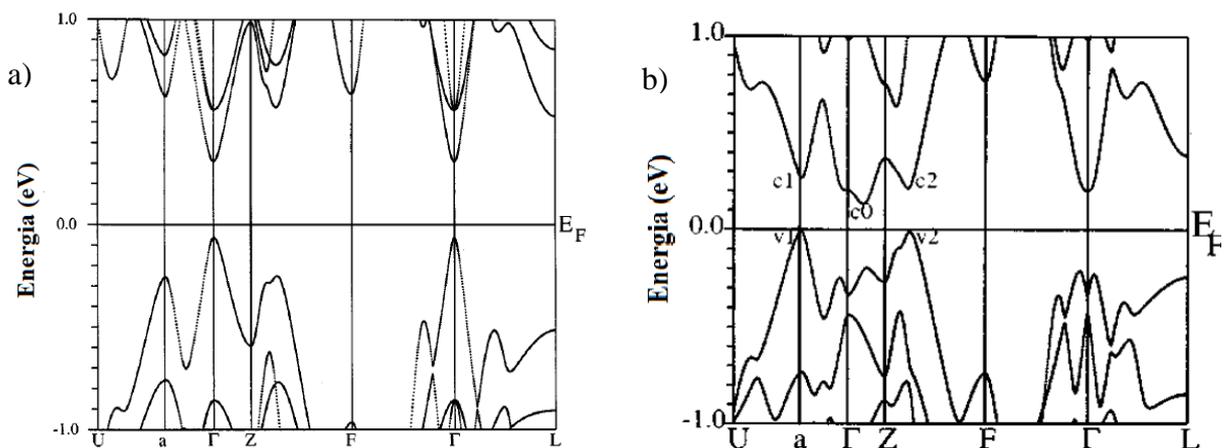


Figura 2.5: Estrutura de banda do Bi_2Te_3 (a) sem interação *spin*-órbita e (b) com interação *spin*-órbita obtida da ref. [46]. A figura mostra a importância do acoplamento SO em mover o *gap* do ponto Γ .

A estrutura de banda da superfície, obtida por ARPES (*angle-resolved photoemission spectroscopy*), do Bi_2Te_3 é mostrada na Figura 2.6. Os estados de superfície encontram-se em torno do ponto Γ onde a região em vermelho representa as bandas de energia do *bulk*, a região azul o seu *gap* de energia e as linhas em vermelho representam os estados de superfície em torno do ponto Γ . Percebe-se que esses estados de superfície encontram-se dentro do *gap* do *bulk*. Esse fato deve ser levado em consideração, mais adiante, na análise das medições de magnetotransporte, onde o transporte via canais de superfície e de *bulk* devem ocorrer simultaneamente.

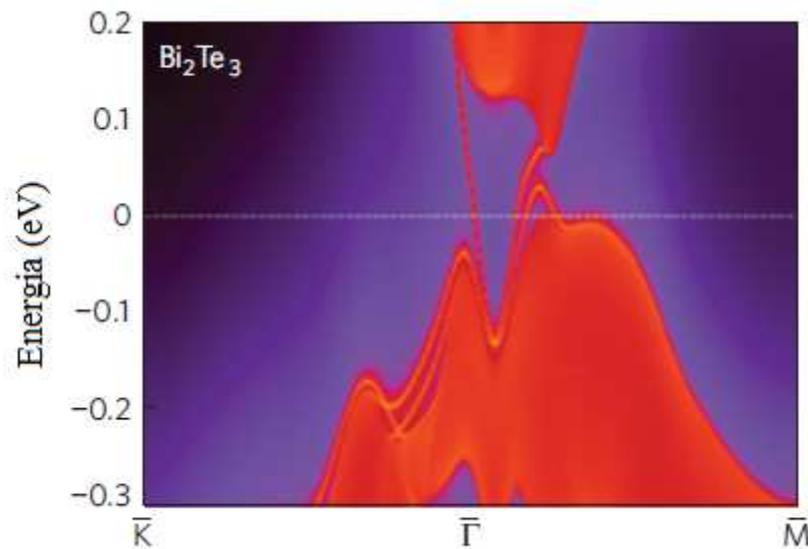


Figura 2.6: Estrutura de banda de superfície para o Bi_2Te_3 obtida da ref. [13]. Apresentando uma dispersão linear próxima ao ponto Γ da zona de Brillouin.

As propriedades elétricas do Bi_2Te_3 podem ser alteradas pela quebra de estequiometria durante o crescimento de um filme. Wang *et al* [52] mostraram que ao crescer filmes de Bi_2Te_3 por MBE em substrato de silício é possível que ocorra uma transição, com o aumento da temperatura do substrato T_s , no tipo de condução que inicialmente é predominante por elétrons e, passa a ser principalmente por buracos para $T_s = 620$ K. Uma das causas desse efeito é explicada, pela referência, como sendo devido à difusão de átomos de Te, em excesso, na superfície, que eventualmente desorvem como moléculas gasosas de Te_2 . Estudos prévios indicam que a dopagem de filmes de Bi_2Te_3 por quebra de estequiometria pode ser atribuída à existência de defeitos anti-sítios na rede do material. Anti-sítio é um tipo de defeito que ocorre quando o material é um composto, como é o caso do Bi_2Te_3 , e ocorre a substituição ou troca de um átomo por outro, exemplo, os átomos de Bi são trocados por átomos de Te. Quando átomos de Te ocupam os sítios de Bi na rede, observa-se que o parâmetro de rede c diminui, pois o raio atômico do Te, $1,4 \text{ \AA}$, é menor que o raio atômico do Bi, $1,6 \text{ \AA}$ [53]. Além disso, como o Bi e o Te são elementos dos grupos V e VI, respectivamente, o excesso de Te comporta-se como dopante do tipo n e excesso de Bi como dopante do tipo p .

2.3 Isolantes Topológicos

Os isolantes topológicos estão entre as mais importantes descobertas recentes da física de matéria condensada e têm sido o principal foco de estudo de vários grupos teóricos e experimentais nos últimos anos, não só pela nova física envolvida, mas também pelo considerável potencial de aplicação no desenvolvimento da spintrônica e computadores

quânticos [12, 47,54-58]. Nos isolantes topológicos, o forte efeito de acoplamento spin-órbita, originado da interação dos elétrons com os átomos, uma característica intrínseca de todos os sólidos, dá origem aos estados eletrônicos metálicos de *gap* nulo na superfície do material, enquanto o *bulk* permanece isolante e com *gap* finito. Esses estados metálicos na superfície diferenciam um isolante topológico de um isolante convencional.

A topologia é um ramo da matemática que estuda as quantidades conservadas de um sistema sob deformação contínua. Um exemplo de topologia na geometria é o caso de uma esfera, considerada topologicamente equivalente a um elipsoide, porque essas formas podem se relacionar sob deformação contínua, sem a criação de um buraco, da mesma forma que uma xícara de café pode se relacionar a um *donut*, pois ambos contêm apenas um buraco. Todavia, uma esfera não pode ser equivalente a um *donut*, que possui um buraco no centro, pois é necessário mudanças na topologia do sistema para abrir um buraco na esfera. No caso de um semiconductor, considerando a hamiltoniana desse sistemas de muitas partículas, com um *gap* de energia que separa a banda de valência da banda de condução, pode-se definir uma deformação suave, como uma mudança nessa hamiltoniana, que não fecha o *gap* do *bulk* [59].

Os estados de superfície transportam uma corrente de spin pura e estão protegidos topologicamente, desde que a simetria de inversão temporal esteja preservada, ou seja, mesmo grandes perturbações na hamiltoniana do isolante topológico não podem destruir os estados metálicos da superfície. Os estados de superfície são altamente resistentes às impurezas não magnéticas. Isto é, os elétrons nesses estados não perdem energia e mantêm o alinhamento dos spins, conferindo um excelente desempenho no transporte elétrico. Esse transporte não é como nos supercondutores que transportam grande quantidade de elétrons sem resistência, mas sim, apenas, pequenas quantidades de corrente com os spins eletrônicos alinhados paralelamente com a superfície do material (Figura 2.7). Essas características fazem dos isolantes topológicos uma das mais promissoras apostas no desenvolvimento de uma nova eletrônica baseadas em spin, que visa, entre outras coisas, aumentar o desempenho do processamento de informações realizado hoje em dia pelos computadores convencionais.

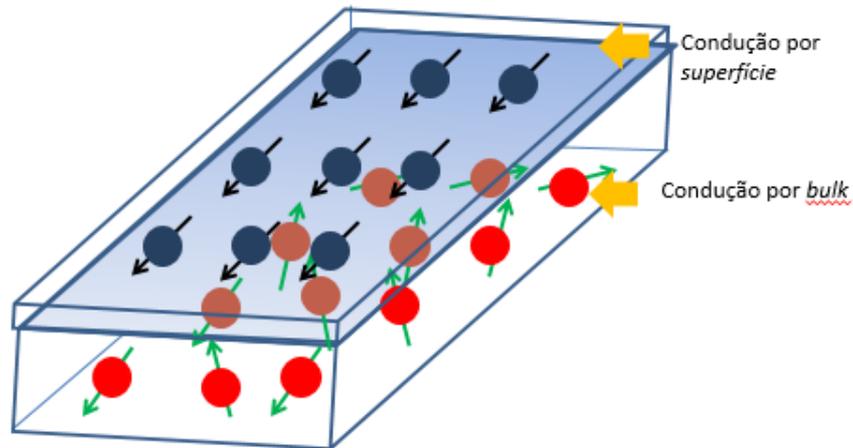


Figura 2.7: Representação esquemática da condução dos estados de superfície e de *bulk* representados por portadores de carga com seus spins alinhados e o e desalinhados, respectivamente.

O primeiro candidato a isolante topológico foi um filme de Bismuto (Bi) ultrafino, devido ao forte efeito de acoplamento spin-órbita presente nesse material. Em 2008, Hsieh *et al* [12] mapearam a superfície da liga de $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$ por ARPES e verificaram a existência de estados de superfície. Em experimentos de ARPES, fótons de alta energia são usados para retirar um elétron do cristal e, então, a estrutura eletrônica da superfície ou do *bulk* é determinada a partir da análise do momento do elétron emitido [47]. A existência de fases topológicas também foi prevista em poços quânticos de HgTe/CdTe devido à estrutura de banda invertida que esse material apresenta para uma dada espessura crítica do poço. Para baixas energias, essa relação de dispersão é linear assemelhando-se aos estados de Dirac. Essa previsão teórica foi verificada através de medições experimentais recentes [60]. Também já foi observado que os estados de superfície formam excelentes canais de condução [61].

Devido ao forte efeito de acoplamento spin-órbita intrínseco aos isolantes topológicos, espera-se que esses materiais manifestem o efeito de antilocalização fraca (WAL- *weak antilocalization*) [62], *i.e.*, efeito oposto da localização fraca (WL-*weak localization*) que ocorre devido à superposição das funções de onda de elétrons que percorrem o mesmo percurso fechado, mas em direções contrárias. O acoplamento spin-órbita presente nos estados de superfície dá origem a uma fase de Berry (π) que destrói a interferência construtiva das funções eletrônicas espalhadas dentro do circuito fechado, produzindo um aumento da condutividade elétrica. A fase de Berry é uma fase geométrica, originada quando o elétron move-se adiabaticamente em torno da superfície de Fermi [63]. A aplicação de um campo magnético pode reverter esse 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 [15,16] 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 [62]. Entretanto, um modelo modificado de Dirac em duas dimensões pode ser utilizado para descrever ambas as bandas de superfície e as sub-bandas do *bulk* de um filme fino de isolante topológico. Nessa descrição unificada, o efeito de localização, ou antilocalização, é definido principalmente pelo termo de massa (*gap*) no modelo de Dirac. 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 quadrática da magnetocondutividade com o campo magnético). Além disso, o efeito clássico pode suprimir o efeito de localização fraca do *bulk*, sendo necessário que esse termo seja cuidadosamente subtraído das curvas experimentais.

O efeito de WAL, observado nas curvas de magnetocondutividade, em baixos campos, nos isolantes topológicos é descrito, em muitos trabalhos presentes na literatura [64-66], pela equação “simplificada” de Hikami-Larkin-Nagaoka, HLN [67],

$$\Delta\sigma(B) = \frac{-\alpha e^2}{\pi h} \left[\ln \frac{B_\Phi}{B} - \psi \left(\frac{1}{2} + \frac{B_\Phi}{B} \right) \right], \quad (2.4)$$

onde $\psi(x)$ é a função Digama, $B_\Phi = \hbar/(4eL_\Phi^2)$ é o campo magnético característico, e $L_\Phi = \sqrt{D\tau_\Phi}$ é a distância média que o elétron pode percorrer no material mantendo sua coerência de fase. O parâmetro α reflete o número de canais de condução, ele é positivo para WL e negativo para WAL. 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.

Porém, nem sempre a equação “simplificada” de HLN consegue descrever bem os dados experimentais [68]. Assim, para os casos onde a simplificação do modelo não pode ser aplicada, é utilizada a equação original de HLN,

$$\Delta\sigma(B) = \frac{-\alpha e^2}{\pi h} \left[2\eta\left(\frac{B_e}{B}\right) - 2\eta\left(\frac{B_{SO}^Z + 2B_{SO}^x + B_\phi}{B}\right) + \eta\left(\frac{B_\phi}{B}\right) + \eta\left(\frac{4B_{SO}^x + B_\phi}{B}\right) \right], \quad (2.5)$$

onde $\eta(x) = \ln(x) - \psi\left(\frac{1}{2} + x\right)$ e B_e e B_{SO} são os campos característicos para os espalhamentos elástico e spin-órbita, respectivamente. A Equação 2.5 não possui o termo que leva em consideração o espalhamento por impurezas magnéticas. A ausência deste termo não influencia na análise dos dados experimentais feita no Capítulo 4, uma vez que não existem impurezas magnéticas nos filmes estudados.

2.4 Fotocondutividade

A descrição dos fenômenos de fotocondutividade baseia-se na definição de três grandezas básicas: fotossensibilidade, resposta espectral e velocidade de resposta. Nesta sessão, serão consideradas essas grandezas para situações simples de fotocondutividade [69].

Para entender o que ocorre em um semicondutor quando iluminado, inicialmente será considerado que ele se encontra no escuro com concentração n_0 e p_0 de elétrons e buracos na banda de condução e na banda de valência, respectivamente. Nessa situação a condutividade elétrica é dada por:

$$\sigma_0 = q(n_0\mu_{n0} + p_0\mu_{p0}). \quad (2.6)$$

Com μ_{n0} e μ_{p0} sendo as mobilidades dos elétrons e buracos no escuro, respectivamente, e q a carga do portador. Na luz essa condutividade aumenta $\Delta\sigma$,

$$\sigma_L = \sigma_0 + \Delta\sigma. \quad (2.7)$$

Considerando, por simplicidade, que a condutividade é devida somente a um tipo de portador no escuro, a Equação 2.2 reduz-se a $\sigma_0 = qn_0\mu_0$ e na luz tem-se então

$$\sigma_0 + \Delta\sigma = (n_0 + \Delta n)q(\mu_0 + \Delta\mu) \quad (2.8)$$

pois, a fotoexcitação muda de Δn a concentração de portadores e/ou a mobilidade de $\Delta\mu$. Assim, o aumento da fotocondutividade pode ser escrito como:

$$\Delta\sigma = q\mu_0\Delta n + (n_0 + \Delta n)q\Delta\mu. \quad (2.9)$$

Considerando que a mudança na concentração de portadores,

$$\Delta n = G\tau_n, \quad (2.10)$$

dependa da taxa de geração de portadores, G , dada em $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$, e do tempo, τ_n , que os portadores estão livres antes de se recombinarem, a Equação 2.9 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\Delta\sigma = q\mu_0G\tau_n + nq\Delta\mu, \quad (2.11)$$

onde $n = n_0 + \Delta n$. No entanto, τ_n pode não ser constante e sim uma função da taxa de geração $\tau_n(G)$. Portanto, ao analisar a Equação 2.11, verifica-se três efeitos diferentes quando o material é iluminado:

(i) A densidade de portadores aumenta e τ_n é constante,

$$\Delta\sigma = q\mu_0G\tau_n; \quad (2.12)$$

(ii) A densidade de portadores aumenta, mas τ_n é uma função da taxa de geração,

$$\Delta\sigma = q\mu_0\tau_n(G)G. \quad (2.13)$$

Nesse caso, se τ_n varia com $G^{(\gamma-1)}$, $\Delta\sigma$ varia com G^γ . Assim, se $\gamma > 1$, o tempo de vida aumenta com o aumento da taxa de geração e esse comportamento é dito “supralinear”. Porém se $\gamma < 1$, o tempo de vida diminui com o aumento da taxa e é chamado de “sublinear”.

(iii) A mobilidade aumenta,

$$\Delta\sigma = nq\Delta\mu. \quad (2.14)$$

Esse comportamento pode ocorrer por alguns motivos como: (a) a fotoexcitação pode mudar a densidade de carga, o que ocasiona uma mudança no tempo de espalhamento; (b) em materiais policristalinos, que contém barreiras de potencial entre os grãos, a fotoexcitação pode reduzir a

altura dessas barreiras; (c) a fotoexcitação pode excitar portadores de uma banda, caracterizada por uma dada mobilidade, para outra banda com mobilidade diferente.

No caso dos filmes de PbTe:BaF₂, se houver mudança na mobilidade, provavelmente será devida ao primeiro caso, pois esses filmes não são policristalinos e também não possuem bandas com mobilidades diferentes.

A velocidade de resposta de uma amostra sujeita a fotoexcitação, é inversamente proporcional a duas constantes de tempo. Uma dessas constantes está associada com o aumento da fotocondutividade para seu estado estacionário, depois que a amostra é fotoexcitada, e a outra está relacionada com a diminuição da fotocondutividade para seu valor no escuro, depois que essa fotoexcitação é retirada. A captura dos portadores de carga por imperfeições pode ser de dois tipos: eles se recombinam com um portador do tipo oposto ou o portador é novamente excitado para uma banda de energia mais próxima, antes da recombinação ocorrer. Nesse último caso a imperfeição é referida como *trap*. Na ausência de *traps* no material, o tempo de recombinação, dos portadores de carga livres, determina o valor dessas constantes de tempo. A equação da taxa mais simples, onde se considera $\Delta n = n$, é

$$\frac{dn}{dt} = G - \frac{n}{\tau}. \quad (2.15)$$

O segundo termo dessa equação é a taxa de geração menos a de recombinação (n/τ). No estado estacionário essas taxas são iguais, ou seja, dn/dt é zero e $n = G\tau$.

Nas duas situações, quando o semiconductor é iluminado ou a fotoexcitação é retirada, a concentração de portadores varia dn e essa variação pode ser encontrada, para um intervalo de tempo dt , efetuando uma integral na Equação 2.15. Sob fotoexcitação tem-se que:

$$n(t) = G\tau \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (2.16)$$

E com a fotoexcitação removida, a curva de decaimento da concentração de portadores é obtida pela integral da Equação 2.15 com $G=0$,

$$n(t) = G\tau \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (2.17)$$

Já no caso onde há presença de *traps*, pode ocorrer, em um semiconductor, uma diminuição das três grandezas mencionadas acima: velocidade de resposta, mobilidade e/ou fotossensibilidade.

- Diminuição na velocidade de resposta:

Na presença de *traps*, processos adicionais como *traps* preenchidos durante a iluminação e *traps* vazios durante o decaimento são envolvidos. Portanto, o tempo de resposta τ_0 , tempo necessário para a fotocondutividade decair $1/e$ de $G\tau$, nunca pode ser menor que τ , mas pode ser muito maior. A razão entre τ_0/τ depende da taxa de excitação G . Se G for grande o suficiente a densidade de portadores livres, n , pode ser muito maior que a densidade de portadores presos nos *traps*, n_t , e nesse caso, $\tau_0 \rightarrow \tau$. Portanto

$$\tau_0 = \tau \left(1 + \frac{n_t}{n} \right). \quad (2.18)$$

Se $n \gg n_t$, como é o caso para baixas densidades de *traps* e/ou altas taxas de fotoexcitação, pela Equação 2.18, $\tau_0 = \tau$. Todavia se $n \ll n_t$, como é o caso para alta densidade de *traps* e ou baixas taxas de fotoexcitação, $\tau_0 = \tau \frac{n_t}{n}$.

- Diminuição da mobilidade

A mobilidade de deriva μ_d é determinada pelo tempo que os portadores sob um campo elétrico, \vec{E} , injetados de um ponto da amostra, levam para percorrer uma distância d , até um segundo ponto, antes de espalharem. Se não houver *traps*, os portadores injetados estão livres e a mobilidade de deriva é igual a mobilidade de condutividade, $\mu_d = \mu$. Todavia, se houver *traps* presentes, $\mu_d = \gamma\mu$, onde γ é o tempo médio gasto pelos portadores na banda de condução até chegar a um *trap*, dividido pelo tempo requerido para eles escaparem do mesmo.

Uma forma de calcular essa mobilidade de deriva é considerar que o produto de todos os portadores injetados pela mobilidade de deriva é igual ao produto dos portadores livres pela mobilidade de condução:

$$(n + n_t)\mu_d = n\mu. \quad (2.19)$$

- Diminuição da fotossensibilidade

Se não há *traps* presente no material,

$$G = \frac{n}{\tau} = nS_r v N_r^*, \quad (2.20)$$

onde N_r^* é a densidade de centros de recombinação vazios, com área de seção transversal S_r e v é a velocidade térmica média dos portadores livres. Para todo elétron livre existe um buraco correspondente na banda de valência, p , ou em N_r^* , então $n = N_r^* + p$. Assumindo-se que $N_r^* \gg p$, pela Equação 2.20 o tempo de vida sem *traps* é $\tau_1 = 1/nvS_r$.

Com *traps*, $N_r^* = n + N_t \approx N_t$, onde N_t é a densidade total de elétrons presos nos *traps*, e o tempo de vida $\tau_2 = 1/(N_t v S_r)$. É evidente, nesse caso, que o tempo de recombinação é reduzido por n/N_t .

O efeito da fotocondutividade pode ser completamente descrito por uma equação básica, mas sua solução frequentemente é mais complexa na presença de diferentes tipos de imperfeições. O modelo matemático completo é dado para elétrons e buracos. Para elétrons,

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G - \sum_i [n\beta_i(N_i - n_i)] + \sum_i \left\{ n_i N_c \beta_i \exp \left[-\frac{(E_c - E_i)}{k_B T} \right] \right\} + \nabla \cdot \vec{J}_n / q. \quad (2.21)$$

O segundo termo do lado direito dessa equação representa a taxa de captura dos elétrons livres por imperfeições, o terceiro termo a excitação térmica dos elétrons que ocupam as imperfeições para a banda de condução e o último está relacionado ao processo de difusão dos portadores de carga. β_i é o coeficiente de captura dos elétrons livres pelas i imperfeições e $(E_c - E_i)$ é a energia de ionização das i imperfeições, respectivamente. Para os buracos o modelo é semelhante, sendo:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G - \sum_j (p\beta_j n_j) + \sum_j \left\{ (N_j - n_j) N_v \beta_j \exp \left[-\frac{(E_j - E_v)}{k_B T} \right] \right\} + \nabla \cdot \vec{J}_p / q, \quad (2.22)$$

onde o segundo termo do lado direito representa a captura dos buracos livres por imperfeições, e o terceiro termo representa a excitação térmica dos buracos que ocupam as imperfeições para a banda de valência.

A densidade de corrente \vec{j} , mostrada nas Equações 2.21 e 2.22, para elétrons e buracos pode ser definida por:

$$\vec{j}_n = nq\mu_n\vec{E} + qD_n\nabla n \quad (2.23)$$

e

$$\vec{j}_p = pq\mu_p\vec{E} + qD_p\nabla p. \quad (2.24)$$

Sendo D_n e D_p o coeficiente de difusão dos elétrons e buracos, respectivamente. Finalmente, pela equação de Poisson,

$$\nabla \cdot \vec{E} = Q/\epsilon_r\epsilon_0, \quad (2.25)$$

onde Q é a carga espacial do material, ϵ_r a permissividade elétrica do dielétrico e ϵ_0 a permissividade do vácuo.

Através das Equações 2.23, 2.24 e 2.25, a Equação 2.21 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G - \sum_i [n\beta_i(N_i - n_i)] + \sum_i \left\{ n_i N_c \beta_i \exp \left[-\frac{(E_c - E_i)}{k_B T} \right] \right\} + D_n \nabla^2 n + \mu_n \vec{E} \cdot \nabla n + \mu_n n Q / \epsilon_r \epsilon_0 \quad (2.26)$$

Substituindo $\sum_i [n\beta_i(N_i - n_i)] + \sum_i \left\{ n_i N_c \beta_i \exp \left[-\frac{(E_c - E_i)}{k_B T} \right] \right\}$ por $-n/\tau_n$, em termos de uma definição mais apropriada de τ_n e assumindo que não há cargas espaciais, $Q = 0$ e que não ocorre difusão no *bulk* do material, a Equação 2.26, no estado estacionário ($\frac{\partial n}{\partial t} = 0$), pode ser escrita como: $G = n/\tau_n$ e para buracos, $G = p/\tau_p$.

As taxas de recombinação, R , e geração, G , indicam como a condutividade do material varia com o tempo e caracterizam mais os processos cinéticos do que o valor atingido no estado estacionário. O processo de recombinação é caracterizado por um tempo que reflete, dentre outras coisas, as imperfeições envolvidas no material.

Métodos transientes de análise fotoeletrônica focam na subida e descida das curvas de fotocondutividade e como se dá o seu retorno para os valores de equilíbrio térmico. Um tipo de

medida transiente é considerar que a taxa de decaimento obedece a uma exponencial simples. A exponencial simples que descreve a condutividade após remoção da iluminação do material é

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (2.27)$$

considerando que τ é uma constante independente do tempo. Se, nesse processo, os elétrons presos nos *traps* conseguirem sair para a banda de condução, por exemplo, devido à energia térmica, então

$$\frac{1}{\tau} = N_c \beta_n \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (2.28)$$

onde N_c é a densidade de estados na banda de condução, β_n é o coeficiente de captura dos elétrons pelos *traps*, e ΔE é a profundidade ou a energia de ionização do *trap*. Se o decaimento de $\sigma(t)$ for medido em diferentes temperaturas, medições essas realizadas nesse trabalho, então o gráfico de $\ln \sigma(t)$ em função de t para cada temperatura é uma reta caracterizado por uma constante de tempo $\tau(T)$. Através do gráfico de $\ln(\tau(T))$ em função de $1/k_B T$, conhecido como gráfico de Arrhenius, obtém-se uma reta com inclinação igual a ΔE e com o intercepto dependendo de β_n .

O processo de decaimento para sistemas menos complexos é descrito por uma exponencial simples. Porém, em determinadas circunstâncias, elétrons termicamente livres dos *traps*, durante o decaimento, podem ser *retrapped* (presos nos *traps* novamente) uma ou mais vezes, antes de recombinarem. Tal possibilidade muda a curva de decaimento que não será mais uma exponencial. Neste trabalho, as curvas de decaimento apresentam comportamento de uma exponencial simples durante um grande intervalo de tempo, portanto, os dados são analisados através das Equações 2.27 e 2.28.

2.4.1 Tipos de recombinação

Como visto até agora, quando os portadores são excitados, ocorre uma perturbação no equilíbrio termodinâmico das amostras devido à geração de portadores que são transportados para banda de condução, por exemplo. Uma vez removida à fonte de excitação, a tendência natural é que esses portadores, excitados, retornem a seu estado de equilíbrio (estados de menor

energia) através do processo de recombinação e o tempo para esse efeito ocorrer é governado pelo mecanismo de recombinação dominante. Existem três mecanismos principais de recombinação em semicondutores: Shockley-Read, radiativo e o Auger.

A recombinação Shockley-Read (Figura 2.8 (a)) é assistida por níveis de energia que se situam dentro do *gap*. Os elétrons na banda de condução recombinam com os buracos presentes na banda de valência com a ajuda desses níveis e pela emissão de fônons. Esse mecanismo de recombinação não é intrínseco e pode ser diminuído durante o crescimento dos filmes para reduzir o número de centros de recombinação [70]. Esse mecanismo não é observado nos filmes estudados, pois o filme de PbTe não possui níveis de energia relacionado a impurezas dentro do *gap*.

A recombinação radiativa ocorre quando um elétron livre e um buraco se recombinam e emitem o excesso de energia na forma de um fóton (Figura 2.8 (b)). Esse tipo de recombinação domina em *leds* e está presente em semicondutores que possuem *gap* direto. O tempo de recombinação radiativa já foi calculado para o PbTe e é da ordem de $\sim 0,8 \mu\text{s}$ [71], que é um valor muito menor do que o encontrado através dos dados experimentais desse trabalho, utilizando a Equação 2.23.

A Figura 2.8 (c) mostra a recombinação do tipo Auger. Nesse processo, um elétron da banda de condução recombina-se com um buraco que se encontra na banda de valência e a energia liberada é absorvida por outro elétron que salta para um estado de maior energia na banda de condução ou por um buraco na banda de valência.

Em 1977, Lischk *et al* [72] mostraram que o efeito recombinação Auger possui um importante papel em filmes de PbTe do tipo *p* e *n* (concentração de portadores da ordem de 10^{23}) quando iluminados por pulsos de laser de GaAs. No trabalho de Lischk *et al*, foram calculados os tempos de recombinação em função da temperatura, através das curvas de decaimento da fotocondutividade, após os filmes serem iluminados por pulsos de laser de GaAs. Os valores dos tempos de recombinação obtidos são pequenos também, e da ordem de μs [72].

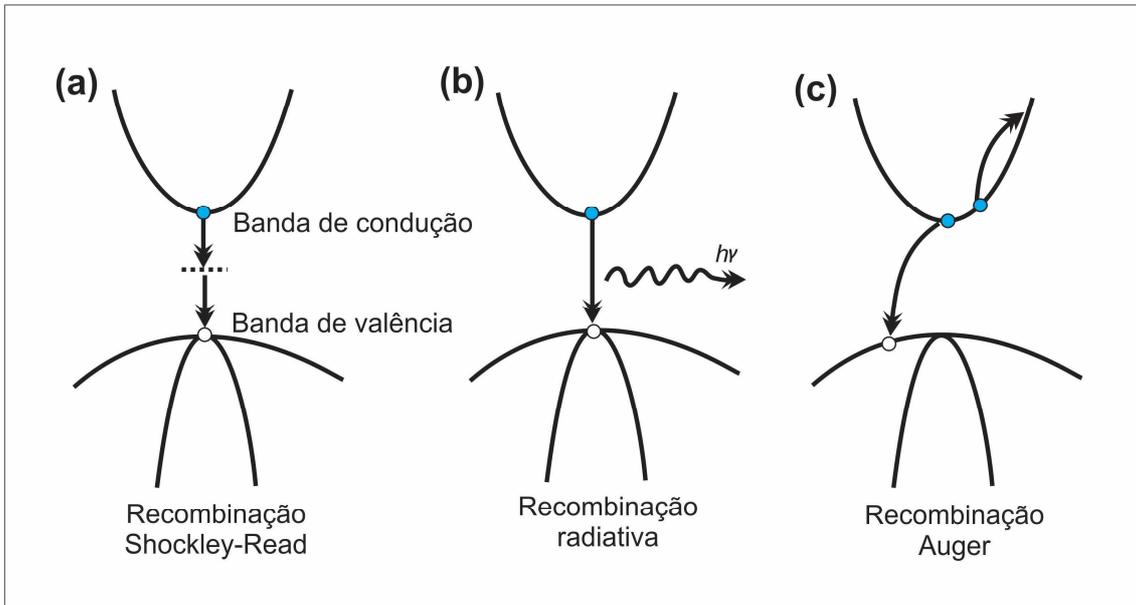


Figura 2.8: Principais mecanismos de recombinação apresentados por semicondutores.

2.4.2 Fotocondutividade Persistente

Os filmes de p -PbTe e p -PbTe:BaF₂, estudados nesse trabalho, apresentam tempos de recombinação da ordem de horas, ou seja, após a remoção da iluminação a condutividade não volta imediatamente ao seu valor inicial, exibindo um tempo de decaimento muito maior do que os tempos característicos descritos na seção anterior. Esse fenômeno é chamado de fotocondutividade persistente (PPC), *i.e.*, quando a luz induz mudança nos portadores de cargas livres do material que persiste por um período de tempo, da ordem de horas ou mesmo dias, depois que a iluminação é retirada. Esse efeito pode ser atribuído a várias causas e uma delas, na qual está baseado este trabalho, pode ser explicada por meio da teoria do Potencial Aleatório. Essa teoria está associada com um potencial gerado devido à presença de inhomogeneidades no material, causadas por impurezas e defeitos [8], Figura 2.9. No caso do presente trabalho a presença de desordem nos filmes é atribuída ao BaF₂ e as vacâncias de Pb. No modelo do Potencial Aleatório a altura da barreira E_t é descrita por

$$E_t = \frac{e^2 N^{2/3}}{\epsilon_s n_0^{1/3}}. \quad (2.29)$$

Nesse modelo, a altura da barreira depende da concentração de impurezas ou defeitos N , e da concentração n_0 de portadores livres. No caso dos filmes dopados com BaF₂, o valor de N

foi considerado como sendo $\sim 1,1 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ [44]. Os valores de E_t obtidos através da Equação 2.29 serão comparados mais adiante com os valores de ΔE da Expressão 2.28, aplicada na análise dos dados experimentais, com o objetivo de confirmar ou não a presença dessas barreiras nos filmes estudados.

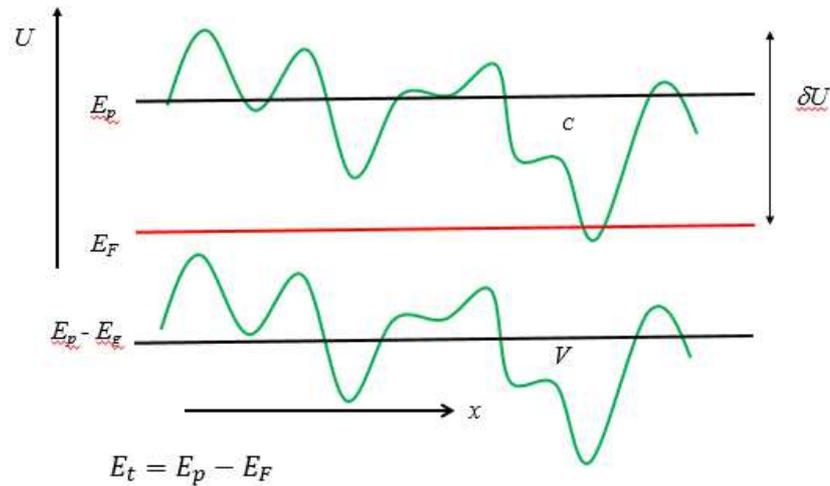


Figura 2.9: Representação esquemática do potencial aleatório presente nas bandas de energia do material.

O efeito de PPC foi observado em 1990 por Maksimov *et al* em filmes isolantes de PbTe para a temperatura de 77 K [6]. Uma década depois, Akimov *et al* observaram esse mesmo feito também a 77 K em filmes isolantes de PbTe do tipo *p* dopados com gálio (Ga). Em temperaturas próximas de 4,2 K, Akimov verificou, além da PPC, um efeito chamado de fotocondutividade negativa (NPC) [18], como pode ser verificado na Figura 2.10. A fotocondutividade negativa é observada em materiais que sob iluminação tem uma diminuição da condutividade para valores menores que aqueles encontrados no equilíbrio. Essa situação pode existir quando a fotoexcitação permite que portadores sejam removidos da banda e fiquem localizados em imperfeições [69].

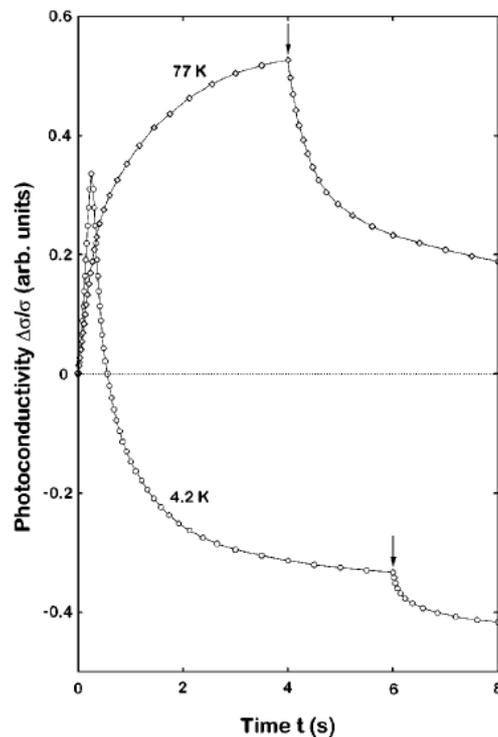


Figura 2.10: Medidas de fotocondutividade em filmes n -PbTe (Ga) films a 77 K e 4,2 K obtidas pela referência [18]. As setas indicam o momento em que a iluminação é retirada.

Até o presente momento não se observou, na literatura, trabalhos que verificassem a presença de PPC ou mesmo NPC em temperatura ambiente em filmes de PbTe. Atualmente, o efeito de PPC foi observado à temperatura ambiente em alguns materiais como nanofitas de SnO₂ [10], Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) [11] e o titanato de estrôncio (SrTiO₃) [9]. Todos esses materiais, ao contrário do PbTe, possuem *gap* de energia largo, alguns deles na ordem de 3 eV, o que torna a observação do efeito de PPC e NPC no PbTe necessária para o melhor entendimento da física existente nesse material com potencial de aplicação.

2.5 Caracterização elétrica e efeito Hall

2.5.1 Condutividade elétrica

É possível descrever as propriedades elétricas de metais utilizando o modelo de Drude que apesar de ser um modelo clássico pode ser aplicado em uma série de situações, como no caso do trabalho desenvolvido neste projeto. O modelo de Drude para condução elétrica foi desenvolvido em 1900 por Paul Drude para explicar as propriedades de transporte de elétrons em materiais (especialmente em metais). Em semicondutores degenerados, como o PbTe:BaF₂, o modelo de Drude é aplicável. Este modelo baseia-se em usar a teoria cinética dos gases aos elétrons de um sólido e supõe que o material contém íons positivos imóveis imersos em um

"gás de elétrons" clássico, que não interagem entre si, têm densidade volumétrica n e o movimento de cada elétron é amortecido por uma força de fricção, resultante das colisões deles com os íons, e é caracterizado por uma constante de tempo de espalhamento τ . Feita estas considerações, é possível calcular a condutividade e obter uma série de parâmetros importantes para a caracterização elétrica de um material que apresente comportamento metálico.

Com a aplicação de um dado campo elétrico, \vec{E} , e magnético, \vec{B} , em um material metálico, uma corrente elétrica constante com o tempo é estabelecida após um intervalo de tempo relacionado com τ . Esse regime estacionário é resultado do equilíbrio estabelecido entre o momento linear \vec{p} adquirido pelas cargas espalhadas no material, devido à aplicação dos campos elétrico e magnéticos. Supondo que a taxa de perda de momento seja dada por \vec{p}/τ , o equilíbrio pode ser descrito pela força de Lorentz da seguinte forma:

$$m_0 \frac{d\vec{v}}{dt} = (-e)(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) - \frac{\vec{p}}{\tau}, \quad (2.30)$$

onde m_0 é a massa do elétron e \vec{v} é a sua velocidade. Levando em conta que o campo elétrico \vec{E} tenha duas componentes nas direções x e y e que \vec{B} seja aplicado na direção z , é possível escrever:

$$\vec{E} = E_x \hat{i} + E_y \hat{j}, \quad (2.31)$$

$$\vec{B} = B_z \hat{k}. \quad (2.32)$$

Como no equilíbrio a aceleração das cargas deve ser zero, a Equação 2.30, levando em conta as Equações 2.31 e 2.32, pode ser reescrita como

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_0 / -e \tau & -B \\ B & m_0 / -e \tau \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \end{pmatrix}. \quad (2.33)$$

Lembrando que a densidade de corrente dos elétrons é $\vec{j} = n(-e)\vec{v}$, pode-se representar o vetor velocidade como

$$\begin{pmatrix} v_x \\ v_y \end{pmatrix} = -\frac{1}{ne} \begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix}, \quad (2.34)$$

de modo que a Equação 2.33 pode ser reescrita na forma

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_0 & B/ne \\ -B/ne & \rho_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix} \quad (2.35)$$

ou ainda

$$\vec{E} = \rho \vec{j}, \quad (2.36)$$

onde $\rho_0 = m_0/ne^2\tau$ e ρ é a resistividade elétrica. Esta resistividade é apresentada como uma matriz 2 x 2 devido ao fato de que o campo magnético aplicado tem direção normal ao plano definido pelas componentes do campo elétrico aplicado. A partir da resistividade, pode-se definir a condutividade como

$$\sigma = \rho^{-1}. \quad (2.37)$$

Calculando a matriz inversa da Equação 2.37, obtém-se

$$\sigma = \frac{ne^2}{m_0} \begin{pmatrix} \tau/(1 + \omega_c^2\tau^2) & -\omega_c\tau^2/(1 + \omega_c^2\tau^2) \\ \omega_c\tau^2/(1 + \omega_c^2\tau^2) & \tau/(1 + \omega_c^2\tau^2) \end{pmatrix}, \quad (2.38)$$

com $\omega_c = eB/m_0$. Para $B = 0$, a condutividade é dada por

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_0}. \quad (2.39)$$

Embora seja uma expressão simples, a condutividade descrita pela Equação 2.39 permite relacionar uma grandeza macroscópica (σ) com grandezas microscópicas, como a concentração de portadores (n) e o tempo de espalhamento (τ).

2.5.2 Efeito Hall

O efeito Hall permite determinar importantes parâmetros de transporte elétrico. A determinação da concentração de portadores é fundamental para o cálculo da energia de Fermi e densidade de estados. As curvas de mobilidade também podem ser obtidas do efeito Hall e

podem dar uma indicação dos mecanismos de espalhamento dominantes em dada região de temperatura. Pelo cálculo da constante Hall, é possível determinar a concentração de portadores, desde que as características geométricas da amostra sejam bem conhecidas, assim como a densidade de corrente na direção x , o campo magnético aplicado na direção z . Da Equação 2.36, é possível escrever

$$\vec{j} = \rho^{-1} \vec{E} = \sigma \vec{E} \quad (2.40)$$

ou ainda

$$\begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & -\sigma_{xy} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}, \quad (2.41)$$

onde

$$\sigma_{xx} = \frac{ne^2\tau/m^*}{1+\omega_c^2\tau^2} \quad (2.42)$$

e

$$\sigma_{xy} = \frac{ne^2\omega_c\tau^2/m^*}{1+\omega_c^2\tau^2}. \quad (2.43)$$

Se $J_y = 0$,

$$E_y = -\frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}} E_x \quad (2.44)$$

e

$$j_x = \frac{E_x}{\sigma_{xx}} (\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2). \quad (2.45)$$

A constante Hall é definida como

$$R_H = \frac{E_y}{B j_x}. \quad (2.46)$$

Substituindo as Equações 2.44 e 2.45 na Equação 2.46, é possível obter

$$R_H = -\frac{1}{ne}. \quad (2.47)$$

Para o caso de condução por buracos, o sinal da Equação 2.47 torna-se positivo.

2.5.3 Método Van der Pauw

O método Van der Pauw é uma técnica simples, utilizada para realizar medições de efeito Hall. Ela fornece uma maneira rápida para obter a resistividade de uma amostra que possua as seguintes características:

- i) contatos elétricos que se localizam junto às bordas da amostra;
- ii) contatos elétricos tão pequenos quanto possível;
- iii) espessura constante e conhecida, d ;
- iv) a superfície da amostra é simplesmente conexa, isto é, a amostra não tem buracos ou furos isolados.

Desta forma, esta técnica não exige que a amostra tenha uma forma específica e não é necessário conhecer as distâncias entre os contatos elétricos. A Figura 2.11 representa um esquema da geometria Van der Pauw para medições em uma amostra de filme de espessura conhecida, montado sobre um substrato isolante.

Na expressão a seguir

$$R_{ij,kl} = V_{kl}/I_{ij}, \quad (2.48)$$

onde, I_{ij} é 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 . Os quocientes $R_{ij,kl}$, assim definidos, permitem o cálculo da resistividade, ρ , através da Equação 2.49, mostrada abaixo, onde f_A e f_B são fatores geométricos,

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} \frac{1}{8} [(R_{21,34} - R_{12,34} + R_{32,41} - R_{23,41})f_A + (R_{43,12} - R_{34,12} + R_{14,23} - R_{41,23})f_B] \quad (2.49)$$

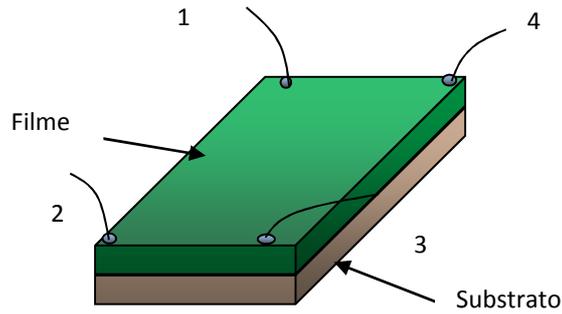


Figura 2.11: Esquema de van der Pauw para medições elétricas.

Também se pode calcular a constante Hall, R_H , na geometria de Van der Pauw, cruzando os contatos da corrente e da tensão. Neste caso, a expressão para R_H é dada por:

$$R_H = \frac{d}{8B} [R_{31,42}(+B) - R_{13,42}(+B) + R_{42,13}(+B) - R_{24,13}(+B) + R_{13,42}(-B) - R_{31,42}(-B) + R_{24,13}(-B) - R_{42,13}(-B)]. \quad (2.50)$$

Na Equação 2.50, o coeficiente Hall segundo o método de Van der Pauw é obtido através de uma média dos quocientes $R_{ik,lj} = V_{lj}/I_{ik}$, com permutações que correspondem: (i) nos quatro primeiros termos do colchetes, o campo magnético é mantido num dado sentido e, os sentidos das correntes elétricas aplicadas, são opostos dois a dois; (ii) o sentido do campo magnético é invertido nos quatro últimos quocientes e novamente os sentidos correntes elétrica são opostos dois a dois. É sabido que a mobilidade elétrica é dada por

$$\mu = \frac{e\tau}{m}. \quad (2.51)$$

A Equação 2.39 pode ainda ser reescrita como

$$\sigma = ne\mu, \quad (2.52)$$

de forma que a mobilidade pode ser calculada a partir do fator Hall e da resistividade elétrica:

$$ne\mu = \frac{1}{\rho} \Rightarrow \mu = \frac{R_H}{\rho}. \quad (2.53)$$

Portanto, fazendo uso do efeito Hall e das equações apresentadas neste capítulo, é possível obter as propriedades de transporte elétrico das amostras investigadas neste trabalho. O comportamento destas propriedades em função de temperatura e campo magnético aplicado deram as indicações dos possíveis mecanismos que originaram os fenômenos investigados neste trabalho.

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados a técnica de crescimento dos filmes de PbTe:BaF₂ e Bi₂Te₃ e uma descrição das técnicas de caracterizações, por difração de raios X de alta resolução, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica, utilizadas para um melhor entendimento das propriedades estruturais e morfológica dos filmes estudados. Em seguida, é descrito o sistema utilizado, neste trabalho, para a realização das medidas de fotocondutividade e de transporte elétrico.

3.1 Epitaxia por feixe molecular

As propriedades dos semicondutores podem ser alteradas pela adição de impurezas que são pequenas quantidades de átomos de natureza diferente do material base que forma o semicondutor. Nesse trabalho, foram estudados filmes de PbTe do tipo *p* dopados com diferentes concentrações de BaF₂. Já é conhecido que a dopagem do PbTe com BaF₂ ocasiona um aumento na concentração de buracos nesse material, fazendo com que ele apresente caráter do tipo *p*, mas mantendo a mesma estrutura cristalina CFC do PbTe, mostrada no Capítulo 2, entrando apenas como desordem na estrutura cristalina [27].

Os filmes de PbTe, PbTe:BaF₂ e Bi₂Te₃, estudados neste trabalho, foram crescidos pela técnica de Epitaxia por Feixe Molecular (MBE - *Molecular Beam Epitaxy*) em substratos de BaF₂ (111). Esse substrato foi escolhido a fim de evitar que a diferença entre o parâmetro de rede do filme e substrato, de ~ 4,1 %, formasse tensões na rede (*strain*) do PbTe. Em temperatura ambiente (~ 300 K), o parâmetro de rede do PbTe e do BaF₂ são muito próximos, sendo de 6,46 Å e 6,20 Å, respectivamente [35]. Porém, os coeficientes de expansão térmica são diferentes (~ 8 %) e conseqüentemente seus parâmetros de rede mudam com a temperatura a taxas diferentes. Isso pode ocasionar algumas alterações nas propriedades do PbTe para temperaturas muito baixas, como por exemplo, a quebra de degenerescência dos vales localizados no ponto *L* da zona de Brillouin, afetando a posição do nível de Fermi dentro da banda onde o transporte elétrico ocorre.

A técnica de crescimento de filmes por MBE possui um alto grau de reprodutibilidade e permite o controle em escala atômica do material depositado. Os filmes investigados neste projeto foram crescidos em um equipamento MBE, Riber 32P, instalado no LAS/INPE, equipado com oito fontes, contendo cargas sólidas de PbTe, duas de Te, BaF₂, PbTe, SnTe,

CaF₂, Eu e Bi₂Te₃. 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.

As camadas de PbTe:BaF₂ foram depositadas à temperatura de 250 °C. Todos os filmes foram crescidos durante 2,5 horas, resultando em uma espessura de 3,5 µm. Para obter camadas com diferentes níveis de dopagem com BaF₂, uma série de amostras foi produzida com a temperatura da fonte de BaF₂ variando entre 630 °C a 770 °C. A estequiometria de cada camada epitaxial é estabelecida pela razão entre os fluxos dos materiais provenientes de cada fonte. Um medidor Bayer Alpert, que fica atrás do porta amostra, é exposto, ou não, ao fluxo molecular e a partir da pressão parcial de vapor, pode-se efetuar o controle da densidade de fluxo de cada material e, portanto, a composição do filme. Porém, para essas temperaturas de dopagens não há precisão nas medidas porque a pressão dos fluxos gerados é da ordem da pressão de *background* da câmara. Assim, não foi possível calcular a porcentagem de BaF₂ presente nos filmes de PbTe. Apenas pode-se afirmar que essa porcentagem é menor que 0,01 %, valor esse obtido quando a temperatura da fonte de BaF₂, T_D , é de 830 °C, e que essa porcentagem diminui com a diminuição de T_D .

Portanto, neste trabalho os níveis de dopagem são descritos pelas temperaturas da fonte do BaF₂ e para indicá-las seus valores serão colocados entre parênteses. Na Tabela 3.1 encontram-se os parâmetros de crescimento dos filmes.

Tabela 3.1: Parâmetros de crescimentos das amostras de PbTe do tipo *p* dopadas com BaF₂.

ID	Temperatura das fontes (°C)		
	PbTe	Te(1); Te(2)	BaF2
12037	645	292; 290	770
12038	645	292; 290	750
12039	645	292; 290	730
12042	645	292; 290	670
12043	645	292; 290	650
12044	645	292; 290	630

O filme de Bi₂Te₃ foi crescido com espessura de aproximadamente 200 nm sobre substrato de BaF₂ (111), à temperatura de 280 °C. A temperatura da fonte de Bi₂Te₃ foi de 517 °C e por questões operacionais foram utilizadas duas fontes de telúrio, T(1) e T(2), na temperatura de 292 °C e 290 °C, com fluxos de $2,5 \times 10^{-7}$ torr e $1,6 \times 10^{-7}$ torr, respectivamente.

O início da deposição, de acordo com o *RHEED*, se deu no modo bidimensional e assim continuou até o fim do crescimento.

As camadas dos filmes de PbTe:BaF₂ crescidos por MBE foram, então, caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X de alta resolução, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de força atômica (AFM), com o intuito de se tentar observar a presença de desordem nos filmes. A verificação da presença de desordem, conforme é mostrado no Capítulo 4, é fundamental para a compreensão dos fenômenos observados nas amostras.

3.2 Difração de raios X de alta resolução

Com o objetivo de verificar a qualidade cristalina dos filmes de *p*-PbTe intrínseco e dopado com BaF₂, para as temperaturas de crescimento $T_D = 630\text{ °C}$, 650 °C , 670 °C e 770 °C , foi utilizada a técnica de difração de raios X de alta resolução.

A técnica de difração de raios X, muito utilizada para a caracterização estrutural de materiais [73], permite de forma rápida, não destrutiva e sem a necessidade de uma preparação prévia da amostra, uma análise quantitativa e qualitativa de materiais altamente ordenados.

A radiação de raios X é o nome dado ao conjunto de ondas eletromagnéticas de alta energia que possuem comprimentos de onda da ordem do parâmetro de rede, a , dos materiais cristalinos. Portanto, quando um feixe colimado de raios X incide num cristal, ele é difratado pelo arranjo cristalino dos átomos e a diferença de caminho óptico, entre esses feixes, resulta em interferências, formando um padrão de difração que depende do ângulo θ , entre o vetor de onda incidente e a superfície de um dado plano cristalino ($h\ k\ l$) da amostra, do comprimento de onda, λ , da radiação incidente e da distância interplanar, d_{hkl} . As interferências construtivas devem satisfazer a Lei de Bragg (Equação 3.1), que conecta as variáveis acima, e também dependem do fator de estrutura da célula unitária do cristal, F_{hkl} . Para a célula cúbica de face centrada, caso do PbTe, os índices de Miller devem ser todos pares ou todos ímpares, para que ocorra difração.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen } \theta, \quad (3.1)$$

onde n é um número inteiro. Num cristal cúbico a distância interplanar, d_{hkl} , depende do parâmetro de rede a através da relação:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (3.2)$$

onde h , k e l são os índices de Miller correspondente ao plano cristalino ($h k l$).

A Expressão 3.3, mostrada abaixo, apresenta uma relação aproximada da variação relativa do espaçamento interplanar, em termos da variação relativa do comprimento de onda da radiação incidente e da variação angular $\Delta\theta$ do ângulo de incidência θ .

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} - \frac{\Delta\theta}{\tan\theta} \quad (3.3)$$

Assim, para medir alterações nas distâncias interplanares na ordem de 10^{-5} , normalmente encontradas em estruturas com camadas epitaxiais, é necessário que $\Delta\lambda/\lambda$ e $\frac{\Delta\theta}{\tan\theta}$ decorrentes do arranjo experimental sejam bem menores que isto. Por esta razão, o goniômetro do difratômetro deve permitir deslocamentos angulares compatíveis com esta resolução. Porém, os difratômetros de raios X convencionais não apresentam tais características. Mesmo com o uso de fendas colimadoras, a divergência do feixe incidente nunca é inferior a $\Delta\theta = 0,1^\circ$. Um dispositivo onde se é possível alcançar uma alta resolução é o chamado monocromador de Bartels ou de 4 cristais que tem a função de colimar o feixe e dotá-lo de largura espectral suficientemente pequena para satisfazer os quesitos expostos acima.

Com o objetivo de verificar a qualidade cristalina dos filmes de p -PbTe dopado com BaF₂ para $T_D = 630^\circ\text{C}$, 650°C , 670°C e 770°C e sem dopagem, foi realizada uma varredura em ω (ou em θ) e em torno do pico de Bragg (222) do PbTe. Para isso foi utilizado o difratômetro de raios X de alta resolução Philips *X'Pert MRD*, instalado no LAS/INPE, que possui as características descritas acima necessárias para medir filmes finos, na configuração de detector aberto (Figura 3.1). A varredura realizada com o detector aberto ($\sim 1^\circ$) e fixo em 2θ é usualmente chamado de *Rocking Curve*.

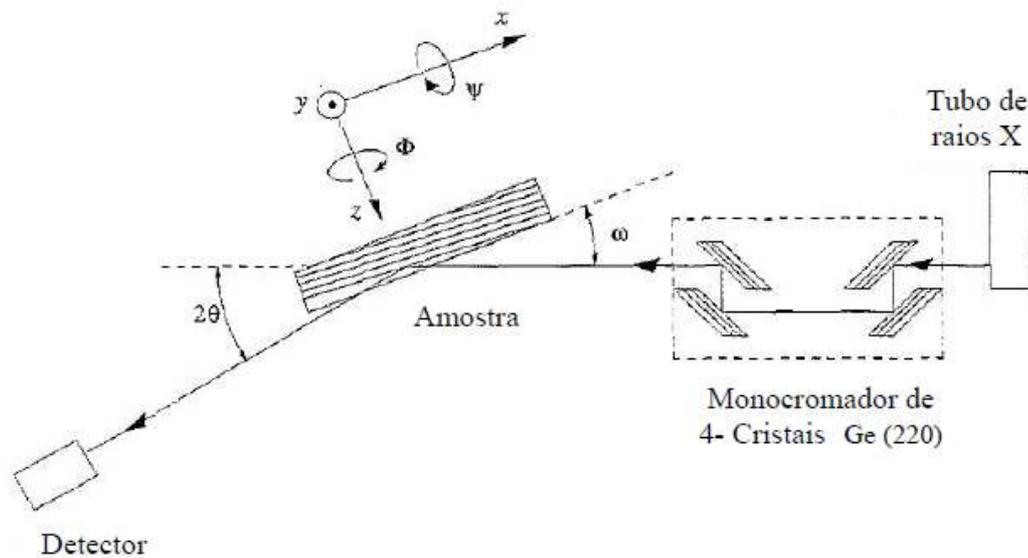


Figura 3.1: Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X de alta resolução na configuração de detector aberto [74].

Esse tipo de medida é utilizada para analisar a qualidade cristalina dos filmes, pois devido à independência da varredura ω em relação 2θ ocorre alargamento do pico de difração de Bragg quando os planos da rede não se encontram perfeitamente alinhados. Tanto as discordâncias quanto outros tipos de defeitos na rede do cristal, como defeitos pontuais e agregados deles, são responsáveis pelo alargamento do pico. Assim, a largura à meia altura (FWHM- *full width at half maximum*) das curvas de difração é uma medida da densidade de discordâncias e da qualidade cristalina dos filmes.

3.3 Microscopia eletrônica de varredura

Os filmes de PbTe, PbTe:BaF₂ e Bi₂Te₃ foram analisados morfologicamente utilizando MEV com intuito de verificar a presença de desordem nos filmes. O microscópio eletrônico de varredura permite aumentos de até 300.000 vezes. Neste aparelho, é possível obter informações de forma rápida da morfologia da superfície e, quando o microscópio dispõe de EDS (*energy dispersive x-ray detector*, EDX ou EDS), é possível a identificação de elementos químicos em amostras sólidas. Esse microscópio é constituído basicamente de uma coluna óptica, que gera e colima um feixe eletrônico, um sistema de vácuo, incluído a câmara onde fica a amostra, a parte de detecção do sinal e da geração da imagem, Figura 3.2.

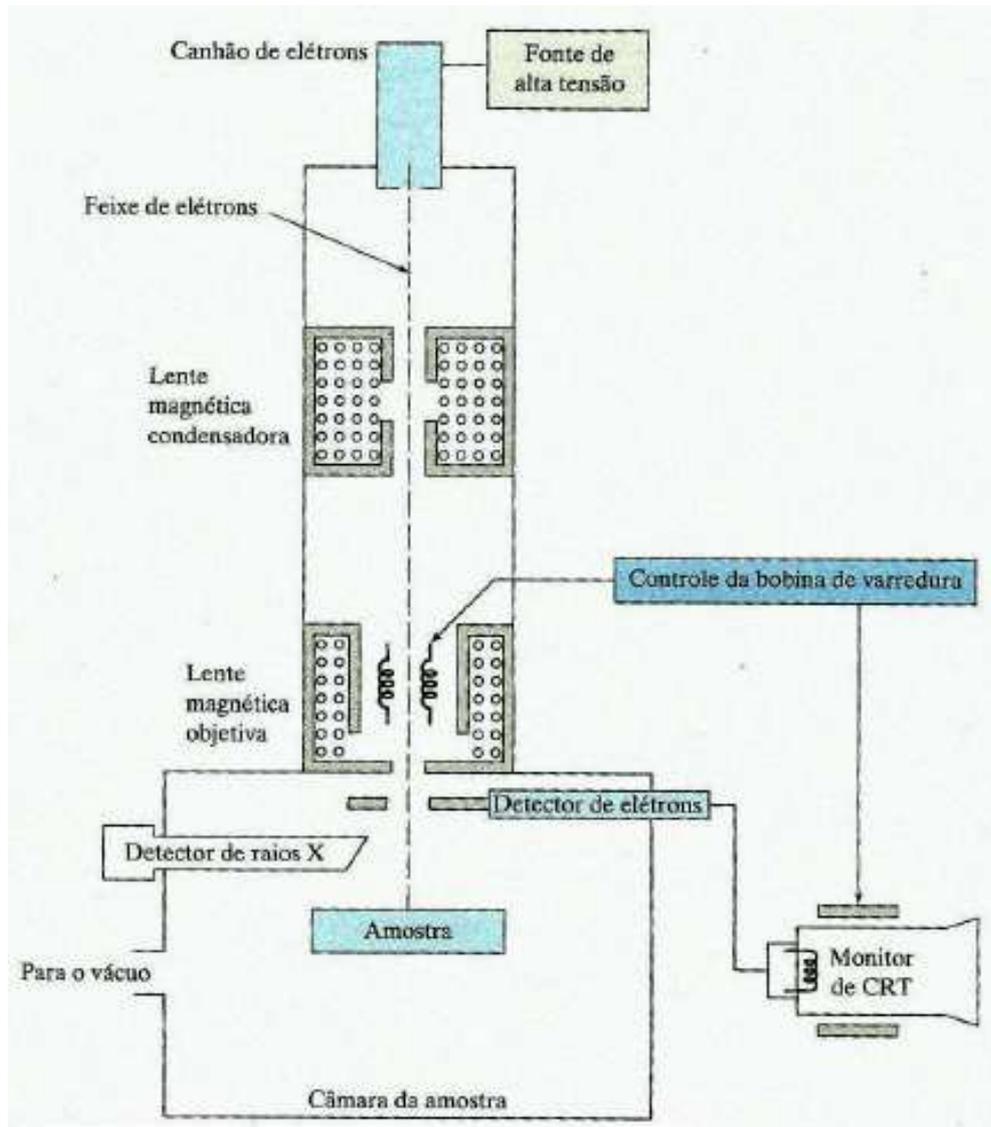


Figura 3.2: Representação esquemática de um MEV com seus principais componentes [75].

O princípio de funcionamento de um MEV consiste na varredura por um feixe de elétrons focalizados da superfície de uma amostra condutora de eletricidade ou, no caso de amostra não condutora, revestida com uma camada fina de material condutor como ouro ou carbono. A fonte de elétrons é um filamento de tungstênio que emite elétrons por aquecimento, quando se passa através dele uma corrente elétrica. Os elétrons são acelerados mediante a aplicação de uma diferença de potencial acima de 10 kV. A correção do percurso desse feixe de elétrons é realizada pelas lentes magnéticas condensadoras que alinham os feixes em direção a abertura da objetiva, a qual determina o tamanho do feixe que atinge a superfície da amostra.

Quando esse feixe de elétrons primários incide sobre a superfície de uma amostra ele se difunde e interage com um determinado volume da amostra, o qual depende do número atômico e da tensão de aceleração do feixe de elétrons. São produzidos vários tipos de radiações, resultantes da interação entre os elétrons primários e átomos da amostra e, tais radiações,

emergem da sua superfície e são detectadas. As radiações mais utilizadas para a obtenção da imagem são os elétrons secundários ou os elétrons retro espalhados

Os raios X emitidos, e que servirão para a identificação de elementos químicos da amostra, são radiações eletromagnéticas emitidas pelos elétrons que decaem a níveis eletrônicos mais internos, que se tornam vazios devido às colisões com os elétrons primários, isto é, os elétrons primários têm energia suficiente para arrancar elétrons de órbitas bem internas de átomos da amostra. Os estados vazios, resultantes destas colisões, são preenchidos em seguida por transições eletrônicas de decaimento de elétrons da própria amostra que estão em estados de energia mais altos. As transições eletrônicas internas correspondem a energias típicas do elemento químico em que ocorrem. Linhas K_{α} , K_{β} , L_{α} , L_{β} , M_{α} , M_{β} , M_{γ} ...etc. Duas, três ou mais linhas destas, características de um dado átomo, são identificadas e suas intensidades relativas avaliadas, de modo a evitar trocas com outros elementos químicos com linhas características próximas. Então o EDX detecta os raios X e mede sua energia permitindo identificar determinadas linhas características de elementos químicos presentes na amostra.

Os elétrons secundários possuem energia inferior a 50 eV e são ejetados de átomos da amostra devido às interações inelásticas dos elétrons energéticos do feixe primário com elétrons pouco energéticos da banda de condução nos metais ou valência nos semicondutores e isolantes. Já os elétrons retro espalhados (BSE – *backscattering electron*) possuem energia maior que 50 eV e são resultantes de uma sequência de colisões elásticas e inelásticas.

As micrografias dos filmes de PbTe:BaF₂ e Bi₂Te₃, estudados neste trabalho, foram realizadas em um equipamento da marca JEOL, modelo JSM-5310, instalado no LAS/INPE, através de elétrons retro espalhados e no microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SS 550, acoplado a um analisador de espectroscopia de energia dispersiva, instalado na UNIFEI.

3.4 Microscopia eletrônica de força atômica

Com o intuito de verificar a presença de desordem, foi realizado nos filmes de PbTe e PbTe:BaF₂ imagens de superfície de microscopia de força atômica que complementassem as obtidas pelo MEV e para verificar se a presença de BaF₂ na matriz de PbTe modifica a rugosidade dos filmes, como foi verificado pela referência [27]. O microscópio eletrônico de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*) fornece imagens em escala nanométrica e em três dimensões (3D). Essa técnica é utilizada para observar topografia de amostras sólidas isolantes, condutoras, semicondutoras ou magnéticas sem a necessidade de recobrimento da

superfície como o caso do MEV e também de amostras biológicas imersas tanto no ar quanto em líquidos, vácuo ou atmosfera controlada.

O AFM é composto basicamente de uma sonda (ponta montada em uma haste, do tipo cantilevel), para a varredura (*scanner*); de um sistema para detectar a deflexão da haste; de um circuito eletrônico de realimentação e de um computador/programa para controlar o sistema. Ele opera medindo as forças, F , de interação entre a ponta, que possui dimensões atômicas e se encontra na extremidade do cantilevel, e a superfície da amostra. Essas forças de interação são do tipo colombianas, de van der Waals, devido à tensão superficial, dentre outras, e pode ser determinada por meio da deflexão do cantilevel, Δx , utilizando a lei de Hooke

$$F = C\Delta x, \quad (3.4)$$

onde C é a constante elástica e está normalmente na faixa de 0,1 a 100 N/m. A deflexão do cantilevel do AFM é medida através da mudança de direção de um feixe de laser emitido por um diodo emissor de luz e refletido pelo suporte do AFM, sendo o feixe de laser refletido captado por um fotodetector (Figura 3.3) [76].

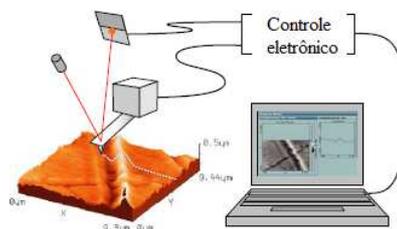


Figura 3.3: Esquema dos principais componentes de um AFM [77].

Quando a ponta se aproxima da amostra, ela é atraída principalmente pela força de van der Waals, mas essa atração aumenta até que os átomos de ambas ficam tão próximos que seus orbitais eletrônicos começam a se repelir. Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa, à medida que a distância diminui. A força anula-se quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns angstroms. Quando as forças se tornam positivas, pode-se dizer que os átomos da ponteira e da amostra estão em contato e as forças repulsivas acabam por dominar, Figura 3.4.

Quando a ponta atua sob ação das forças repulsivas, o microscópio encontra-se no modo contato. Já na região de forças atrativas, encontra-se no modo não contato, e se a ponta oscilar

entre as duas regiões, o modo será de contato intermitente, como pode ser observado na Figura 3.4.

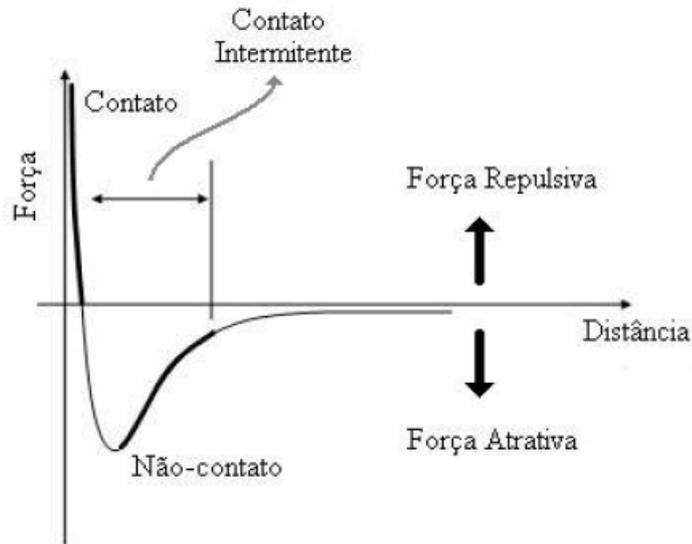


Figura 3.4: Relação entre a força de interação entre a ponta e a amostra em relação a distância entre ambas [74].

A imagem no AFM é formada pelo varrimento da ponta na superfície da amostra no sentido x e y . A força de interação entre a ponta e a superfície causa deflexões pequenas no cantilevel que são detectadas e transformadas em um diagrama de alturas construindo, assim, a topografia da amostra.

As imagens realizadas por AFM, apresentadas neste trabalho, para os filmes de PbTe:BaF₂ foram obtidas no microscópio de força atômica, Nanoscope V, da Veeco, instalado no LAS/INPE.

3.5 Medidas de fotocondutividade

Para as medições da fotocondutividade em função do tempo, os contatos elétricos foram construídos utilizando difusão de índio (In) sobre os filmes de PbTe:BaF₂ e Bi₂Te₃, crescidos por MBE em substratos de BaF₂, na geometria de Van der Pauw. Nos contatos de índio foram soldados fios de ouro muito finos e, as amostras, com contatos preparados, foram fixadas a um porta amostra juntamente com um *led*.

Para realizar as medições foi necessário um sistema de criogenia, com temperatura controlada; um sistema de vácuo; instrumentação de alta precisão e sistema computacional para o controle do processo e armazenamento de dados.

O sistema de criogenia foi utilizado, neste trabalho, para o estudo do efeito da fotocondutividade nas temperaturas entre 77 K e 310 K. Para manter a temperatura da amostra

próxima ao valor de interesse, foi utilizado um controlador de temperatura. O conjunto porta amostra, amostra e *led* foi colocado dentro de um criostato, APD Cryogenics, e no seu interior foi feito vácuo.

O resfriamento do sistema se deu através da transferência de nitrogênio líquido, que se encontra dentro de um reservatório, para o criostato. A transferência do líquido do reservatório para o criostato, ocorre por meio de um tubo, devido à diferença de pressão entre o interior do reservatório e o meio externo. O controle do fluxo de nitrogênio que chega no interior do criostato foi feito através de um sistema composto por duas válvulas ligadas ao tubo de transferência. O nitrogênio transferido entra no sistema (dedo frio) que permite sua circulação por meio de capilares até próximo a região em que se encontra o conjunto porta amostra, amostra e *led*. O resfriamento da amostra ocorreu por meio do contato térmico com o dedo frio.

Para manter a temperatura da amostra no valor desejado, o controlador de temperatura foi conectado a um aquecedor e a um par de sensores de temperatura existentes no interior do criostato. O equipamento utilizado para o controle de temperatura foi o controlador da *scientific instruments*, modelo 9650, que baseia-se no conceito PID (Proporcional-Integral-Derivativo) para atuar sobre o aquecedor do criostato, com o intuito de manter a temperatura no valor desejado.

A iluminação da amostra foi realizada por meio de um *led*, alimentado por uma fonte da *Yokogawa 7651*. Para aplicar corrente em dois pontos da amostra foi utilizada uma unidade fonte medidora Keithley 237, como fonte de corrente elétrica. Características do Keithley 237, como fonte de corrente e medidor de tensão: Escalas desde $\pm 1,0000$ nA, com passo de 100 fA até $\pm 100,00$ mA, com passo de 10 μ A, e como medidor de tensão, faixas de $\pm 1,1000$ V, com resolução de 10 μ V até $\pm 1100,0$ V, com resolução de 10 mV. Estas tensões fornecidas correspondem àquelas necessárias para manter a corrente total solicitada no circuito. A queda de tensão nos dois pontos escolhidos da amostra foi medida pelo Keithley 2001, que tem as seguintes especificações como medidor de tensão: multímetro de 7 $\frac{1}{2}$ dígitos; faixa de 200 mV, resolução de 10 μ V até 200 V e resolução de 10 mV.

A maioria dos equipamentos eletrônicos utilizados, neste trabalho, foi controlada através de um computador. Na aquisição dos dados e no controle dos equipamentos, durante a execução dos experimentos, foram utilizados programas feitos na plataforma LabView da *National Instruments Corporation*. Todas as medições de fotocondutividade foram realizadas na UNIFEI.

Os equipamentos utilizados, neste trabalho, foram cuidadosamente calibrados e possíveis fontes de ruídos foram isoladas para as medições elétricas. Esse esforço é necessário para que os sinais medidos durante os experimentos não sofram interferência. As condições de vácuo, temperatura e geometria de montagem são preservadas ao máximo para todas as amostras. Dessa forma, todas as medições são reproduzíveis.

3.6 Medidas de magnetorresistência

As medições de magnetorresistência foram realizadas em um criostato refrigerado com hélio líquido, com temperatura mínima de 1,2 K, e com campo magnético máximo de 15 T. Um amplificador de sinal *Lock-in*, modelo SR810 da *Stanford Research Systems*, foi utilizado para geração e detecção da resposta da amostra, com frequência do sinal de entrada fixada em 11,6 Hz. Esses equipamentos estão disponíveis no Laboratório de Estado Sólido e Baixas Temperaturas, no Departamento de Materiais de Mecânica no Instituto de Física da USP.

Capítulo 4

RESULTADOS E ANÁLISE

Neste capítulo, são apresentados os resultados experimentais das medições de fotocondutividade elétrica, na faixa de temperatura de 300 K a 77 K, realizadas em amostras de PbTe, do tipo *p*, dopadas com BaF₂ e Bi₂Te₃. As amostras investigadas apresentaram contatos ôhmicos e nível de ruído muito baixo, não sendo necessário nenhum procedimento para remover sinais espúrios. São apresentadas também as curvas de resistividade em função da temperatura e de magnetorresistência exibidas pelo filme de Bi₂Te₃. A análise das curvas experimentais permite determinar quais os parâmetros que influenciam nos perfis observados. Os cálculos teóricos, baseados no modelo de barreira de potencial aleatório, ajudam a construir um modelo para explicar o efeito de PPC observado nos filmes de PbTe:BaF₂. A análise das curvas de magnetorresistência e os seus ajuste, utilizando o modelo HLN, permitem detectar estados de superfície e de *bulk* nos filmes. Além disso, os ajustes ajudam a explicar o comportamento anômalo apresentado nas curvas experimentais obtidas às temperaturas abaixo de 10 K. Adicionalmente, medições de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica são utilizadas para dar suporte ao modelo sugerido para explicar o aparecimento do efeito de PPC no PbTe:BaF₂ em temperatura ambiente.

4.1 Fotocondutividade em filmes de PbTe:BaF₂

Nos resultados mostrados a seguir, a concentração de BaF₂ está relacionada à temperatura da fonte de BaF₂, que equivale à T_D , utilizada durante o crescimento dos filmes. Quanto maior a temperatura da fonte, maior é a dopagem com BaF₂, como explicado no Capítulo 2. Assim, para a temperatura da fonte em 770 °C o nível de dopagem está em torno de 0,01% e para as temperaturas inferiores, a concentração de BaF₂ é, portanto, menor.

Os filmes de *p*-PbTe, descritos no Capítulo 3, foram submetidos a iluminação em temperatura ambiente (~ 300 K) com fótons de energia entre 2,8 eV e 1,5 eV, que são energias bem maiores que o *gap* de energia do PbTe (~ 0,321 eV para 300 K). Considerando que as amostras mensuradas possuem elevados valores da concentração de buracos, da ordem de 10^{23} m^{-3} , não são esperados efeitos de fotocondutividades mensuráveis, já que os acréscimos de portadores de carga devido à fotoexcitação são, relativamente, mínimos. Mas, ao contrário do esperado, essas amostras apresentaram fotocondutividade mensurável.

O efeito de fotocondutividade tem sido observado à temperatura ambiente em semicondutores, como o titanato de estrôncio (SrTiO_3) que possui o *gap* largo ($\sim 3,25$ eV) [9]. Filmes de *p*-PbTe [3] e *n*-PbTe:Ga [18] mostram resposta a fotoexcitação, porém apenas em temperaturas menores que 77 K e quando iluminados com energia da ordem do *gap* do PbTe. Nesse situação, só é possível medir alguma fotocondutividade ao se aplicar luz nesses materiais porque o livre caminho médio dos portadores de carga a baixas temperaturas é maior do que o livre caminho médio à temperatura ambiente, tornando o processo de recombinação mais lento à baixas temperaturas. Além disso, os filmes de *p*-PbTe e *n*-PbTe investigados, nesses trabalhos, são isolantes e os portadores foto gerados (Δn) contribuem de forma significativa para o processo de condução.

A Figura 4.1 exibe o gráfico da fotocondutividade normalizada ($\sigma_N = \sigma_{\text{luz}}/\sigma_{\text{escuro}}$) em função do tempo, para a amostra de *p*-PbTe:BaF₂, com $T_D \sim 770$ °C, iluminada com *leds* de diferentes cores (vermelha, laranja, amarela, verde e azul) para $T \sim 300$ K. A Figura 4.1 (b) exibe as faixas espectrais em termos das energias e respectivos comprimentos de ondas dos fótons emitidos por cada diodo emissor de luz utilizado.

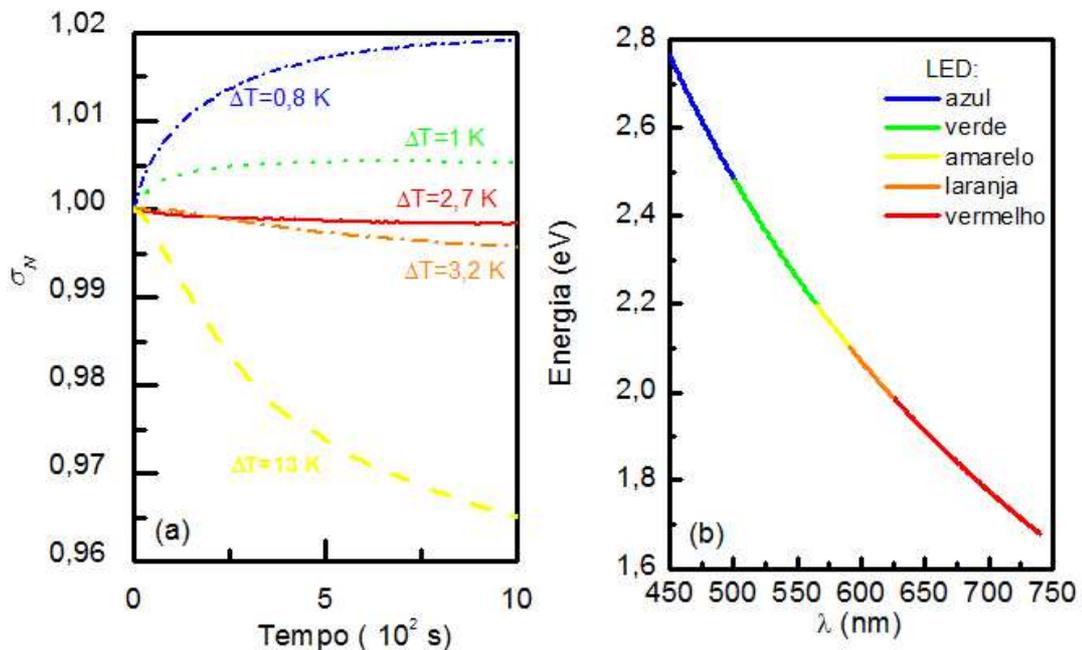


Figura 4.1: (a) Fotocondutividade normalizada (σ_N) em função do tempo para o filme de *p*-PbTe:BaF₂ ($T_D \sim 770$ °C) iluminado com *leds* de cor vermelha, laranja, amarela, verde e azul e (b) faixas espectrais em termos das energias (eV) e seus respectivos comprimentos de ondas.

Verifica-se na Figura 4.1 (a) que houve uma queda da fotocondutividade no filme iluminado com os *leds* amarelo, laranja e vermelho (energias menores que 2,2 eV). Os resultados indicam que o aumento de temperatura nas amostras provocado pelos *leds* é o

responsável por essas quedas, pois como mostra a Figura 4.1 (a), a queda de σ_N é mais intensa quanto maior é a variação de temperatura (ΔT). Sendo ΔT de aproximadamente 2,7 K, 3,2 K e 13,0 K para os *leds* vermelho, laranja e amarelo, respectivamente. Essa queda da condutividade com a temperatura já foi observada em filmes de p -PbTe:BaF₂ e evidencia o comportamento metálico desse material [27]. Por outro lado, os filmes iluminados com os *leds* verde e azul o valor de ΔT é mais baixo, de $\sim 1,0$ K e 0,8 K, respectivamente. Como a variação da temperatura é menor para essas cores de *leds*, torna-se possível observar o efeito da luz sobre o filme. O filme, nessa situação, apresenta um aumento da fotocondutividade, sendo $\Delta\sigma_N$ maior no azul, que possui maior energia, portanto, capaz de gerar no material mais pares elétron-buraco do que a luz verde. Em seguida, ainda com o *led* ligado, é observado que a fotocondutividade estabiliza para as duas fontes de iluminação. Esse comportamento é esperado já que a quantidade de fótons que chega até a amostra é finita e parte dos elétrons, que são gerados pela luz, voltam a se recombinar, apresentando uma saturação da fotocondutividade, o que caracteriza o regime estacionário. A fotocondutividade do filme estabiliza quando iluminado tanto pelo *led* verde quanto pelo azul. Entretanto, ΔT é menor e $\Delta\sigma_N$ é maior para o *led* azul de forma que todas as demais medições realizadas para um melhor entendimento do surgimento da fotocondutividade no filme de PbTe:BaF₂ foram realizadas com essa cor de *led*.

Na Figura 4.2 são comparadas curvas de σ_N , após iluminação dos filmes com luz azul, em função do tempo para uma amostra de p -PbTe sem dopagem e outra dopada com BaF₂, para $T_D \sim 770$ °C. Nessa figura, observa-se que o filme de p -PbTe também responde a luz, mas a sua fotocondutividade não chega a estabilizar como ocorre para filme de p -PbTe:BaF₂ ($T_D \sim 770$ °C), onde a fotocondutividade estabiliza aproximadamente 800 segundos após o início da iluminação pelo *led* azul. Nesse caso, o filme de p -PbTe não atinge o regime estacionário, mas responde à luz assim como p -PbTe:BaF₂. Essas medições mostram que a resposta à luz dos filmes não é devida apenas a presença de BaF₂, mas uma característica intrínseca do p -PbTe.

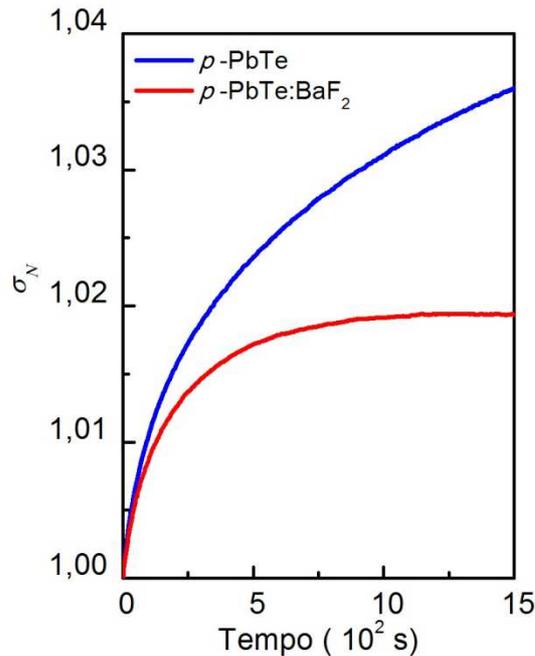


Figura 4.2: Fotocondutividade normalizada em função do tempo para os filmes de p -PbTe (linha azul) e p -PbTe:BaF₂ ($T_D \sim 770$ °C) (linha vermelha) iluminados por um *led* azul.

O regime estacionário da fotocondutividade atingido pelo filme de PbTe:BaF₂ pode ser explicado se a desordem presente no filme aumentar após a dopagem com BaF₂. O aumento da desordem pode originar ou aumentar a região de estados localizados no filme de p -PbTe. Esses estados localizados podem então aprisionar os portadores de carga, elétrons por exemplo, tornando o processo de recombinação mais lento, pois os elétrons terão agora que atravessar uma barreira de potencial antes da recombinação ocorrer. Já o filme de p -PbTe não dopado, pelos resultados, parece possuir uma taxa de geração sempre maior que a de recombinação, causando a não saturação da curva de σ_N no intervalo de tempo onde a medição foi realizada.

Para entender melhor o efeito de fotocondutividade presente nesses filmes, foram investigado filmes de p -PbTe dopados com diferentes concentrações de BaF₂.

A Figura 4.3 mostra a dependência da fotocondutividade normalizada em função do tempo para as amostras extrínsecas de p -PbTe, com diferentes níveis de dopagens com BaF₂, e iluminadas pelo *led* azul em $T \sim 300$ K. Essa figura é dividida em dois gráficos, um com as amostras dopadas para $T_D \sim 770$ °C, 750 °C e 730 °C (Figura 4.3 (a)) e outro para $T_D \sim 670$ °C, 650 °C e 630 °C (Figura 4.3 (b)).

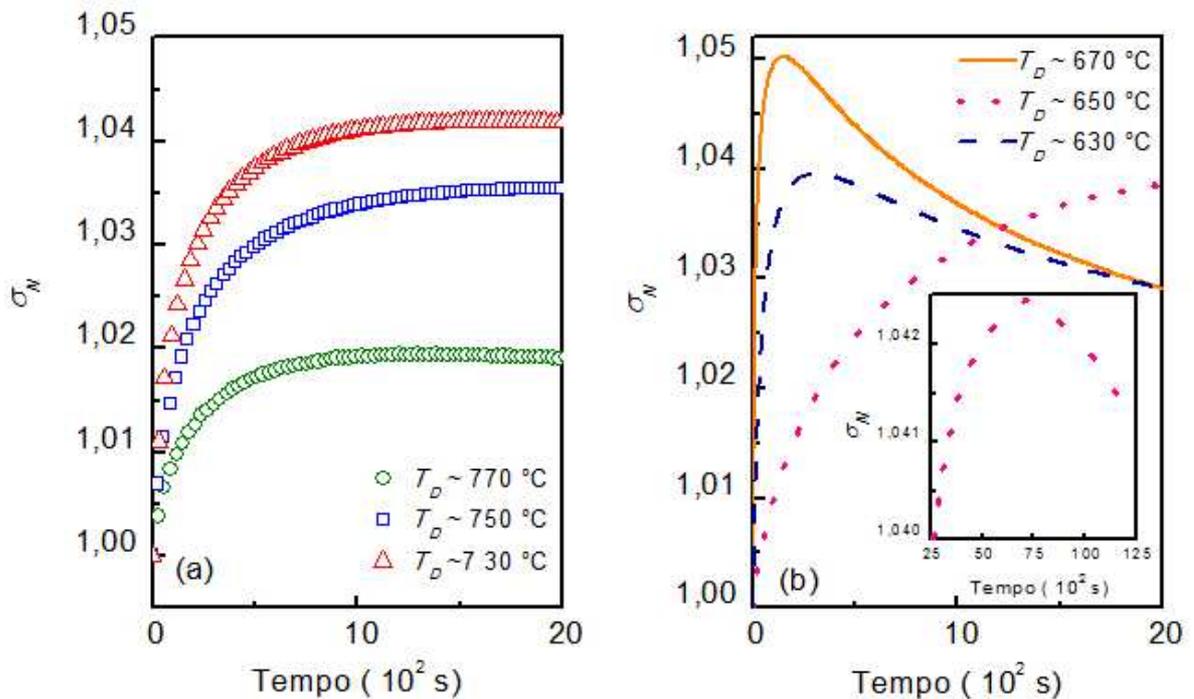


Figura 4.3: Fotocondutividade normalizada para os filmes de $p\text{-PbTe:BaF}_2$ sob iluminação de um *led* azul a $T \sim 300$ K. (a) As amostras dopadas com temperaturas de 770 °C, 750 °C e 730 °C apresentam um aumento rápido da fotocondutividade que estabiliza depois de menos de 900 s. (b) As amostras com T_D igual 670 °C, 650 °C e 630 °C apresentam um aumento rápido da condutividade e uma queda logo em seguida apresentando fotocondutividade negativa, exceto pela amostra dopada a 650 °C que demora um tempo maior para apresentar a queda (*inset*).

Na Figura 4.3, verifica-se que todas as amostras exibem efeito de fotocondutividade. Nas amostras com T_D de 770 °C, 750 °C e 730 °C, Figura 4.3 (a), σ_N aumenta para o *led* ligado e, depois de aproximadamente 900 s sob iluminação constante, a fotocondutividade atinge o regime estacionário. O máximo de fotocondutividade atingido por esses filmes é maior quanto menor é T_D .

Para as amostras com T_D de 670 °C, 650 °C e 630 °C, Figura 4.3 (b), verifica-se sob iluminação uma queda de σ_N após atingirem um máximo de fotocondutividade. É interessante notar que a amostra com $T_D \sim 650$ °C demora mais tempo que as outras amostras para atingir o máximo da fotocondutividade quando o *led* é ligado, levando assim mais tempo para apresentar a queda da fotocondutividade (*inset* da Figura 4.3 (b)). Essa queda ocorrida na fotocondutividade com os filmes ainda sob iluminação é conhecida como fotocondutividade negativa (NPC) e já foi observada à temperatura de 4,2 K por B. A. Akimov *et al* em filmes de $n\text{-PbTe:Ga}$, quando iluminados por um *led* de arseneto de gálio (GaAs). No trabalho, Akimov atribuiu o aparecimento do efeito de NPC, nesse material, à existência de três estados de valência do Ga e a redistribuição desses níveis de impurezas entre estados doadores e aceitadores existentes dentro do *gap* e dentro da banda de valência.

São mostrados na Tabela 4.1 e nos gráficos da Figura 4.4 os valores de parâmetros de transporte, como mobilidade, concentração de buracos (p) e resistividade (ρ), obtidos através de medidas de efeito Hall para todas as amostras à temperatura ambiente.

Tabela 4.1: Valores de mobilidade (μ), concentração de portadores (p) e resistividade (ρ) obtidos pelas medidas de efeito Hall para as amostras de p -PbTe:BaF₂ e p -PbTe sem dopagem, a 300 K.

ID	Temperatura da fonte (°C) - T_D	μ (10^{-2} m ² /V.s)	p (10^{23} m ⁻³)	ρ (10^{-4} Ω.m)
12037	770	2,4	4,1	6,4
12038	750	2,1	5,4	5,5
12039	730	2,8	2,8	7,9
12042	670	3,3	3,0	6,4
12043	650	2,3	4,2	6,6
12044	630	2,5	3,2	7,8
6075	*	3,66	5,11	3,34

*filme de p -PbTe sem dopagem.

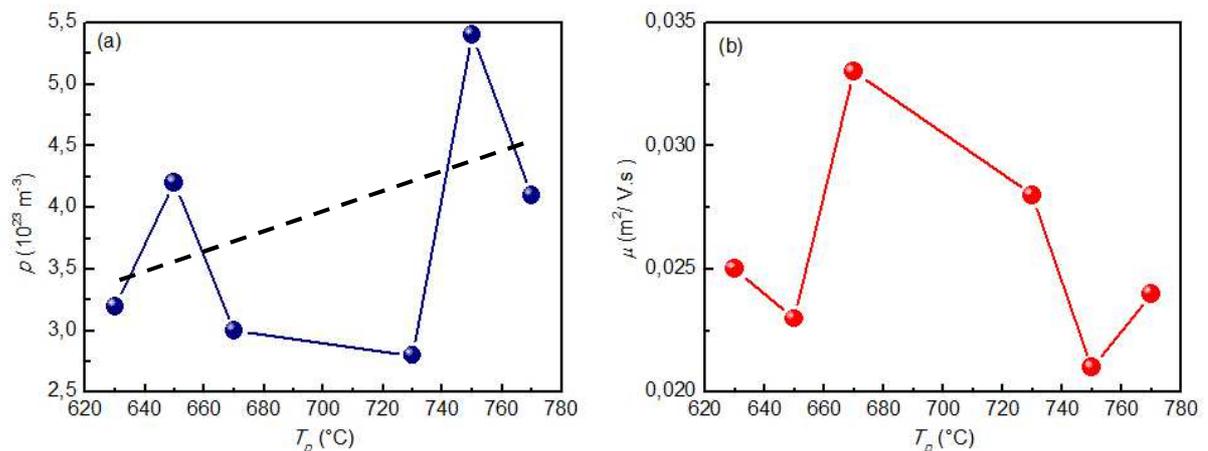


Figura 4.4: Curvas de (a) concentração de buracos p , onde a linha pontilhada representa o aumento médio dessa concentração de portadores, e (b) mobilidade em função de T_D para os filmes de p -PbTe:BaF₂, a 300 K.

A Figura 4.4 (a) mostra a concentração de buracos dos filmes em função de T_D . Observa-se pela linha pontilhada, em preto, que a concentração de buracos, em média, aumenta com T_D , mas como T_D varia ~ 30 °C de uma amostra para outra, a mudança na concentração de portadores é pequena, da ordem de $1,5 \times 10^{23}$. Nessa figura observa-se que a amostra com maior concentração de buracos é a dopada com $T_D \sim 750$ °C.

O gráfico de μ em função de T_D encontra-se na Figura 4.4 (b). A mobilidade dessas amostras varia de $\sim 0,01$ m²/V.s com a temperatura, isso porque todas as medições de efeito Hall foram realizadas à temperatura ambiente e nesse caso o espalhamento por fônons deve prevalecer nos filmes. Como μ e p não mudam de forma significativa de uma amostra para outra

as informações obtidas por efeito Hall não ajudam a entender os diferentes comportamentos das curvas de fotocondutividade apresentadas na Figura 4.3.

Para tentar encontrar uma relação entre a fotocondutividade dos filmes e sua condutividade no escuro, é apresentada na Figura 4.5 a condutividade dos filmes no escuro (σ), que depende tanto da mobilidade quanto da concentração de portadores (n), com a fotocondutividade máxima normalizada ($\Delta\sigma_N$) atingida pelos filmes quando iluminados pelo *led* azul.

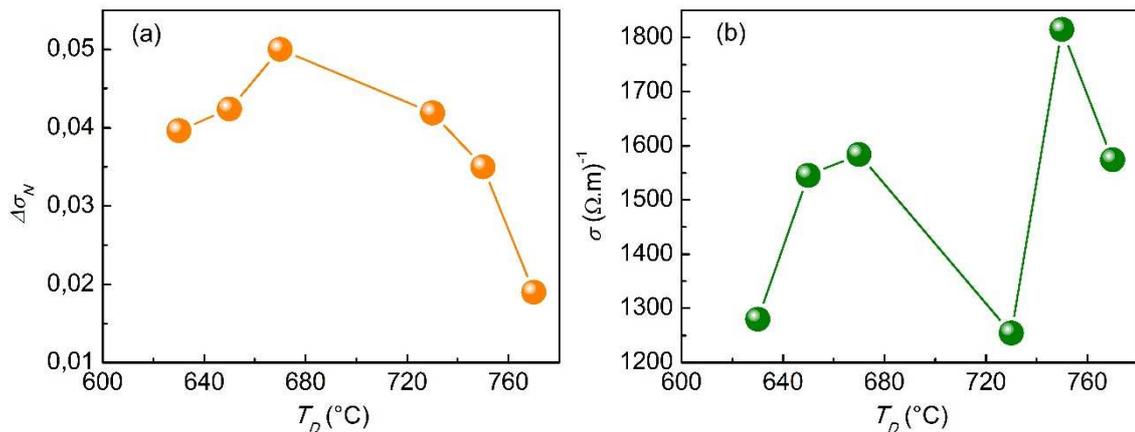


Figura 4.5: (a) Fotocondutividade máxima normalizada alcançada quando o *led* é ligado e (b) condutividade no escuro em função de T_D para os filmes de p -PbTe:BaF₂.

Comparando o efeito de fotocondutividade de cada amostra (Figura 4.5 (a)) com suas respectivas condutividade no escuro (Figura 4.5 (b)). O esperado é que quanto mais condutivo for um filme menor seja a sua resposta à luz, como explicado no início desse capítulo, pois a maioria dos portadores já está participando do processo de condução e a quantidade adicional de portadores, gerada pela luz, é pequena para influenciar na condutividade. Porém, o contrário acontece nos filmes dopados com T_D de ~ 630 °C, 650 °C e 670 °C. Já os filmes com $T_D \sim 750$ °C e 770 °C são os que apresentam maior condutividade e, como esperado, os que menos respondem à luz. Por outro lado, o filme com $T_D \sim 730$ °C apresenta uma condutividade, com relação aos dopados em temperaturas maiores que ele, de $500 (\Omega.m)^{-1}$ a menos e provavelmente, por isso, responde mais à luz que eles. Porém, de acordo com a Figura 4.5 (b), é esperado que a amostra dopada a 750 °C, por ter maior condutividade, responda menos à luz que todos os filmes, mas por algum motivo isso não é observado.

Na situação em que a iluminação é removida, o esperado é que a condutividade retorne rapidamente a seu valor inicial, pois, sem iluminação a taxa de geração de portadores por luz vai a zero e todos os portadores de carga retornam a seus estados iniciais rapidamente e recombinam-se. Entretanto, as curvas experimentais, exibidas na Figura 4.6, mostram

claramente que os portadores não se recombinam rapidamente. Ao invés disso, a fotocondutividade diminui lentamente após a remoção da fotoexcitação. Esse fenômeno, como mostrado no Capítulo 2, é chamado de fotocondutividade persistente (PPC), onde a mudança na concentração de portadores, induzida pela luz, persiste por um longo intervalo de tempo, mesmo depois que é retirada a iluminação. A Figura 4.6 mostra σ_N em função do tempo para os filmes, quando submetidos a pulsos sucessivos de iluminação com o *led* azul em intervalos de tempo de ~ 10 minutos e para $T \sim 300$ K. Nessa figura, as setas inferiores e superiores indicam os instantes que o *led* foi ligado e desligado, respectivamente.

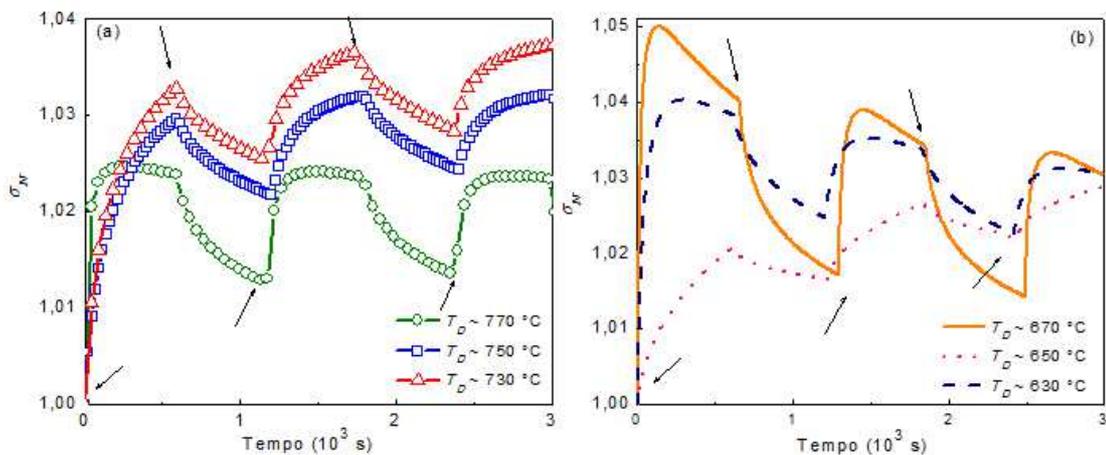


Figura 4.6: Fotocondutividade cinética à temperatura ambiente, para filmes de p -PbTe:BaF₂ com T_D entre (a) 730 °C e 770 °C (b) 630 °C e 670 °C, medida sob pulsos de iluminação (com duração de ~ 10 minutos). As setas inferiores e superiores indicam o momento em que *led* é ligado e desligado, respectivamente.

As curvas da Figura 4.6 (a) são caracterizadas por um aumento da fotoresposta no primeiro pulso de iluminação e por uma queda exponencial da fotocondutividade quando a iluminação é removida. Quando o *led* é ligado novamente, ocorre um aumento da fotocondutividade até o valor de σ atingido no primeiro pulso. A amplitude, do aumento da fotocondutividade, nesse segundo pulso de luz é da ordem da amplitude da queda da fotocondutividade quando a luz é apagada, efeito observado em todas as amostras. Isso significa que parte dos elétrons que se encontram fora do equilíbrio podem ter sido capturados por *traps* que possuem uma barreira de energia maior que $k_B T$ e, portanto, não participam do processo de recombinação imediatamente. Porém, os elétrons que não são presos podem recombinar mais rapidamente. Assim, a amplitude do processo de relaxação inicial pode ser determinada pela concentração de portadores que se encontram fora dos *traps*.

Por outro lado, as amostras com $T_D \sim 670$ °C e 630 °C apresentam o efeito de NPC nos ciclos de 10 minutos, medidos com o *led* ligado, conforme Figura 4.6 (b), reforçando os

resultados apresentados na Figura 4.3 (b). A amostra com $T_D \sim 650$ °C, nesse intervalo de tempo, não mostra uma queda porque ela demora mais tempo para apresentar NPC, como visto no *inset* da Figura 4.3 (b).

Todas as amostras de p -PbTe dopadas com BaF₂, investigadas neste projeto, exibiram resposta à luz através do aumento da condutividade e, além disso, todas apresentaram evidente efeito PPC. Os resultados, obtidos até o momento, indicam que possivelmente a causa desses efeitos é devido à existência de uma barreira de energia, originada pela presença de desordem nos filmes, de acordo com o modelo do Potencial Aleatório, apresentado no Capítulo 2. Essa desordem pode ter origem tanto durante o crescimento dos filmes quanto pela dopagem por BaF₂ e pode gerar regiões de estados localizados no filme que aprisionam os portadores de carga. Os resultados também indicam que o grau de desordem está diretamente relacionado à temperatura de dopagem T_D . Portanto, para verificar a contribuição do BaF₂ no processo de fotocondutividade, uma curva de σ_N em função do tempo para um filme de p -PbTe submetido a pulsos de iluminação de ~ 10 minutos é mostrada na Figura 4.7.

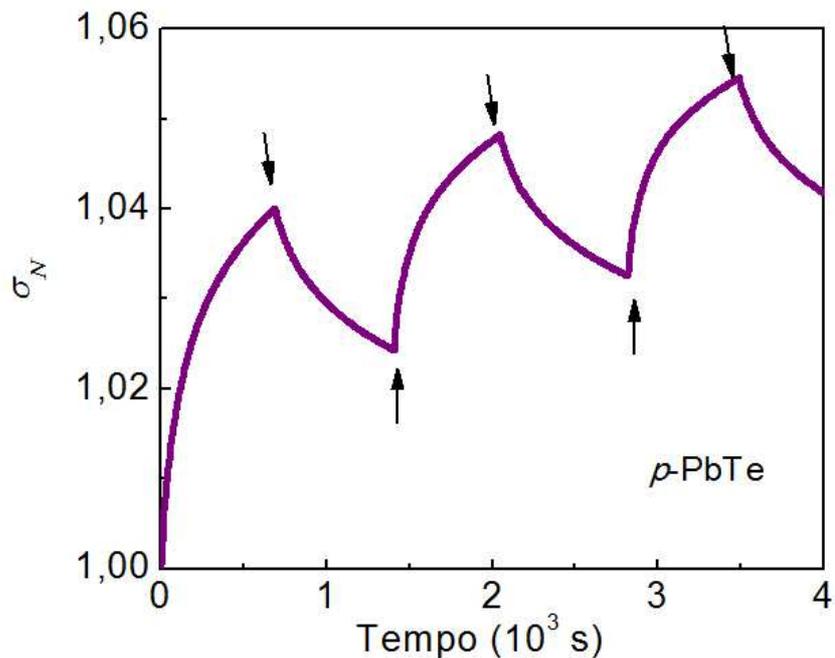


Figura 4.7: Fotocondutividade cinética para o filme de p -PbTe, medido sob pulsos de iluminação a $T = 300$ K. As setas inferiores e superiores indicam o momento que o *led* azul é ligado e desligado, respectivamente.

A Figura 4.7 é semelhante à exibida na Figura 4.6 para os filmes p -PbTe:BaF₂ com diferentes valores de T_D , e mostra claramente que o filme intrínseco de p -PbTe também apresenta o efeito de PPC. A presença desse efeito também no filme de PbTe indica que ele ocorre não somente devido à presença de BaF₂. Entretanto, como as amostras dopadas e não

dopadas apresentam perfis tão distintos, a dopagem com BaF₂ deve agir como elemento de desordem adicional, além de deslocar o nível de Fermi localizado na banda de valência.

Uma das formas de verificar a influência de uma possível barreira, com energia ΔE , e como ela muda com a concentração de BaF₂, é através do cálculo do tempo de recombinação, τ , dos portadores fotogerados, *i.e.*, o tempo que os elétrons fora do equilíbrio levam para recombinarem no seu estado inicial de equilíbrio. A taxa de *detrapping* é diretamente proporcional a $\exp(-\Delta E/k_B T)$ e, portanto, quanto maior é ΔE , com relação à $k_B T$, maior é o tempo decorrido para que os elétrons voltem ao seu estado de equilíbrio.

Os valores de τ podem ser obtidos através das curvas de decaimento da condutividade, após os primeiros segundos que a iluminação é retirada (Figura 4.6). A Figura 4.8 (a) e (b) apresenta curvas de σ_N em função do tempo para as amostras mais dopadas e menos dopadas, respectivamente.

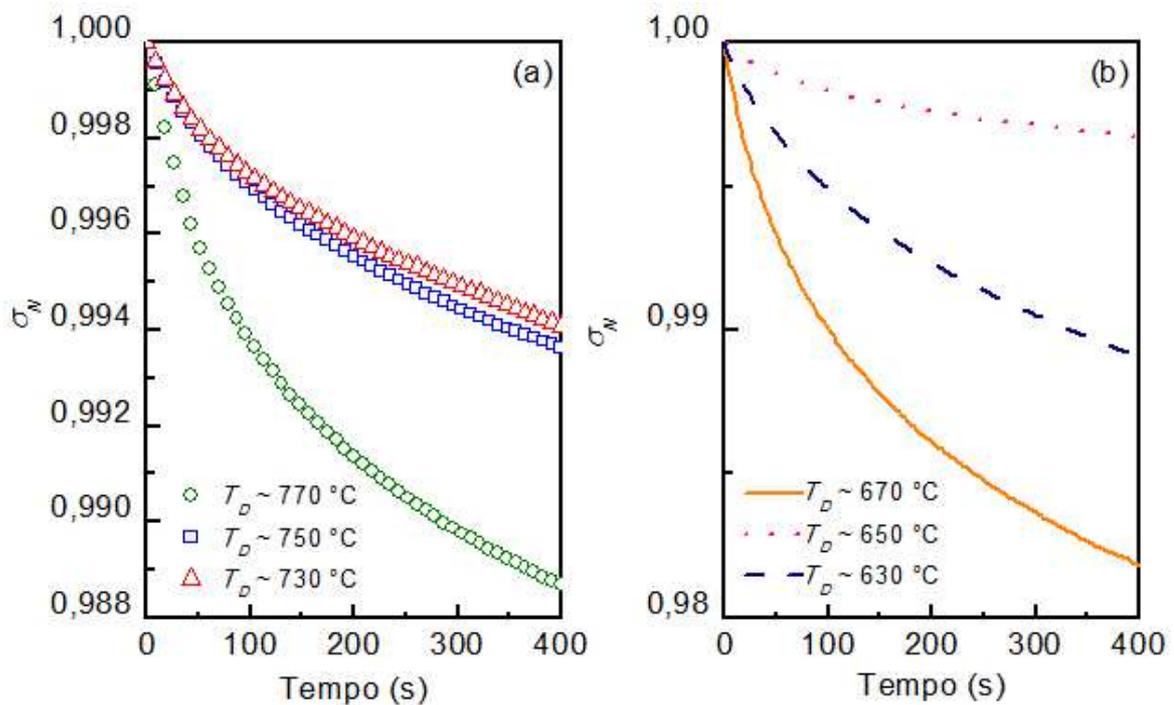


Figura 4.8: Curvas do decaimento da fotocondutividade medida para os filmes de *p*-PbTe dopados com BaF₂, com T_D de (a) 770 °C, 750 °C, 730 °C, (b) 670 °C, 650 °C e 630 °C, após a retirada da iluminação, para $T = 300\text{K}$.

Considerando que as curvas da σ_N em função do tempo na Figura 4.8 apresentam um comportamento exponencial do tipo

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp(-t/\tau) \quad (4.1)$$

em todo processo de relaxação, assumindo que τ é uma constante independente do tempo e tomando o logaritmo natural (ln) em ambos os lados da Equação (4.1), tem-se que:

$$\ln \sigma(t) = \ln \sigma_0 - \frac{t}{\tau}. \quad (4.2)$$

Derivando ambos os lados da Equação 4.2 com relação ao tempo (t), τ pode ser calculado por

$$-\frac{1}{\tau} = \frac{d \ln \sigma(t)}{dt}. \quad (4.3)$$

O resultado das derivadas das curvas da Figura 4.8, utilizando a Equação (4.3), são apresentados na Figura 4.9 (a). Depois de aproximadamente 400 s a derivada apresenta uma região constante de onde obteve-se o tempo de recombinação para todas as amostras. Os valores obtidos de τ encontram-se na Tabela 4.2 e no gráfico da Figura 4.9 (b). O valor de τ para a amostra não dopada de p -PbTe (Figura 4.7) também é mostrado na Tabela 4.2 para efeitos de comparação.

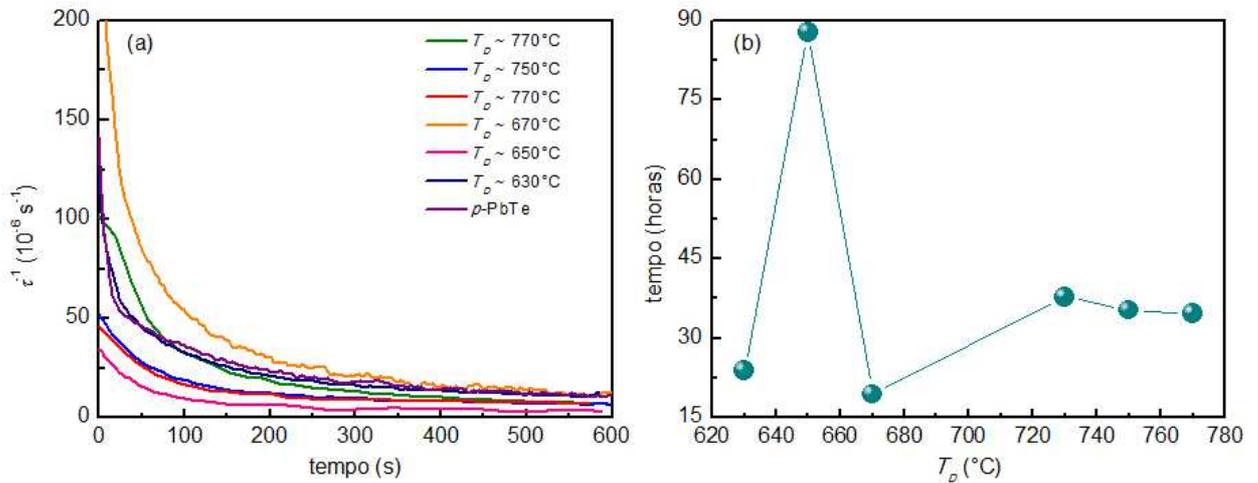


Figura 4.9: (a) Inverso do tempo do recombinação (τ^{-1}), durante o período de relaxação, calculado para filmes de p -PbTe e p -PbTe dopado com várias concentrações de BaF₂. (b) Tempo de recombinação, em horas, em função de T_D .

Tabela 4.2: Tempo de recombinação, em horas, dos filmes de p -PbTe e p -PbTe dopado com BaF₂, com T_D variando de 630 °C a 770 °C, para a temperatura ambiente.

Amostra (T_D)	(horas)	Amostra	(horas)
12037 (770 °C)	35	12042 (670 °C)	19
12038 (750 °C)	35	12043 (650 °C)	88
12039 (730 °C)	38	12044 (630 °C)	24
6075*	22		

* amostra de p -PbTe sem dopagem.

Comparando os tempos de recombinação da Tabela 4.2, verifica-se que as amostras com menor concentração de BaF₂, $T_D \sim 670$ °C e 630 °C, apresentam tempos de recombinação próximos ao do filme de p -PbTe, $\tau \sim 22$ h, indicando que na temperatura ambiente o BaF₂ não influencia significativamente no tempo de recombinação. Porém, a amostra dopada com $T_D \sim 650$ °C apresenta um tempo de recombinação bem alto, da ordem de $\tau \sim 88$ horas. Posteriormente à realização da medição desta amostra, foi verificado que o *led* estava mais afastado da superfície do filme do que das outras amostras medidas. Esse maior distanciamento fez com que a intensidade da luz incidente no filme fosse menor, o que justifica o aumento de τ e o porquê dessa amostra ser a que menos responde à luz nos primeiros minutos, após o *led* ser ligado (Figura 4.6). O efeito da intensidade luminosa foi estudado em nanobastões de TiO₂ anatase, onde sua diminuição também conduziu a um aumento no tempo de recombinação e uma diminuição na fotoresposta [78]. Essa afirmação foi verificada com outras medições e os resultados são mostrados mais adiante.

Todavia, é mostrado na Figura 4.9 (b) que o tempo de recombinação, τ , para amostras de p -PbTe:BaF₂ com $T_D \sim 730$ °C, 750 °C e 770 °C é τ próximo de 35 horas, sendo o processo de recombinação aproximadamente 13 horas a mais que o filme de p -PbTe sem dopagem. Através desses resultados, é verificado que para maiores concentrações de dopagem, T_D acima, ou próximo de 730 °C, o BaF₂ passa a influenciar de forma mais significativa no efeito da PPC. O que parece confirmar as hipóteses inicialmente sugeridas, de que o aumento da concentração de BaF₂ aumenta a desordem presente nos filmes de p -PbTe e conduz a um aumento da barreira de energia dos *traps* que dificulta o processo de recombinação.

Para estimar a altura dessa barreira de energia e como ela varia com T_D , são mostradas nas Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 as curvas de fotocondutividade dos filmes de p -PbTe:BaF₂, com

$T_D \sim 630 \text{ }^\circ\text{C}$, $650 \text{ }^\circ\text{C}$ e $770 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, em função do tempo para as temperaturas entre 100 K e 310 K.

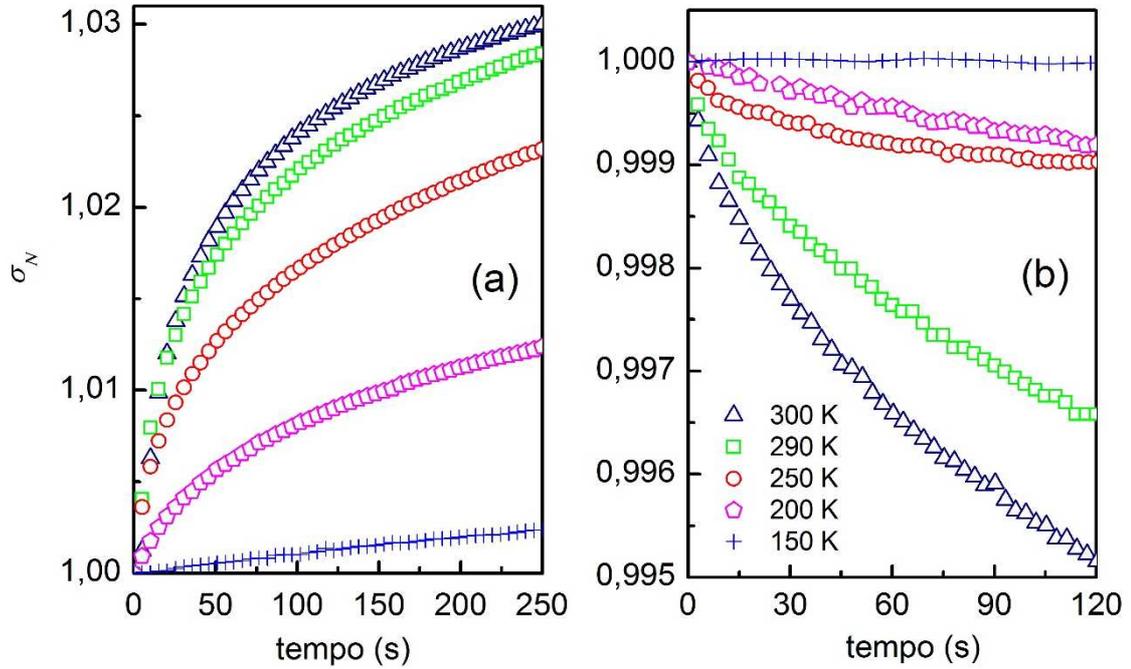


Figura 4.10: Fotocondutividade normalizada em função do tempo para o filme de $p\text{-PbTe:BaF}_2$ ($T_D \sim 630 \text{ }^\circ\text{C}$) (a) sob iluminação de um *led* azul e (b) logo após desligar o *led*, para temperaturas entre 150 K e 300 K.

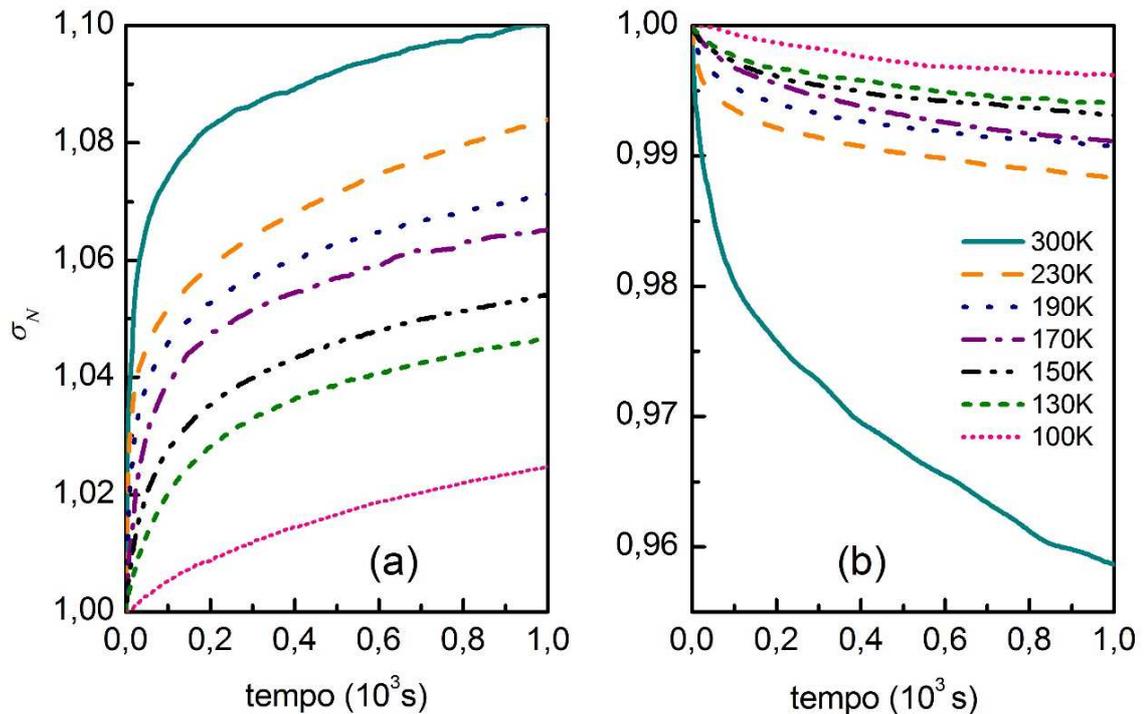


Figura 4.11: Variação de σ_N em função do tempo para o filme de $p\text{-PbTe:BaF}_2$ ($T_D \sim 650 \text{ }^\circ\text{C}$) (a) sob iluminação de um *led* azul e (b) logo após desligar o *led*, para temperaturas entre 100 K e 300 K.

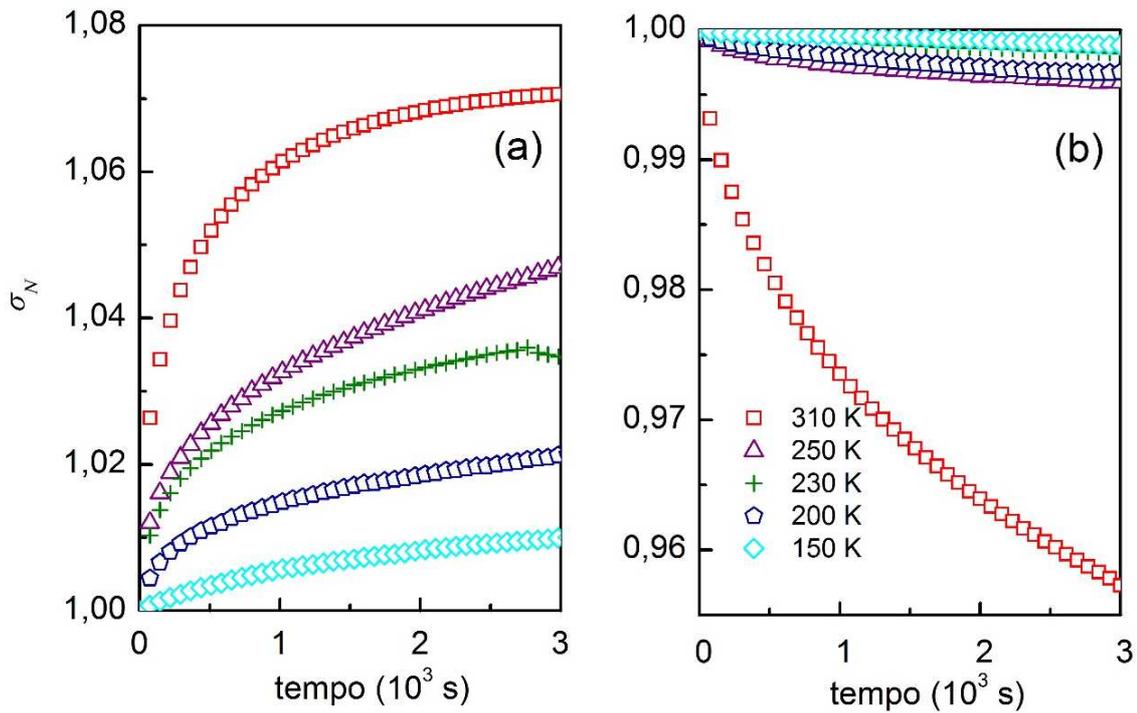


Figura 4.12: Variação de σ_N para o filme de $p\text{-PbTe:BaF}_2$ ($T_D \sim 770$ °C) (a) sob iluminação de um *led* azul e (b) logo após desligar o *led*, para temperaturas entre 150 K e 310 K.

As Figuras 4.10 (a), 4.11(a) e 4.12 (a) mostram as curvas de σ_N em função do tempo para temperaturas entre 100 K e 310 K. Em todas as amostras medidas, observa-se um aumento da fotocondutividade quando o *led* é ligado até a temperatura de 150 K, 100K e 150 K para as amostras com $T_D \sim 630$ °C, 650 °C e 770 °C, respectivamente. É perceptível que $\Delta\sigma_N$ sofre um decréscimo com a queda de temperatura, ou seja, quanto menor a temperatura menor é $\Delta\sigma_N$.

Comparando as curvas de fotocondutividade à temperatura de 300 K para os filmes de $p\text{-PbTe:BaF}_2$ com $T_D \sim 630$ °C e 650 °C, apresentadas nas Figura 4.10, 4.11 e Figura 4.3 (b), verifica-se que o efeito de NPC, inicialmente observado nessas amostras (Figura 4.3 (b)), desapareceu após o resfriamento. As medições realizadas a 300 K e apresentadas na Figura 4.10 e 4.11 foram realizadas após o resfriamento. O resfriamento pode causar tensões nos filmes devido à diferença entre os coeficientes de dilatação entre o filme e o substrato, como já mencionado no Capítulo 3, e esse efeito pode modificar a desordem e causar uma mudança, mesmo que pequena, na barreira de energia do *trap* e interferir na dinâmica, $\frac{dn}{dt}$, do filme sob ou sem iluminação, o que pode justificar o desaparecimento da fotocondutividade negativa dos filmes após resfriá-los.

Os valores de σ_N em função do tempo para as temperaturas entre 100 e 310 K, após a remoção da iluminação, são mostrados nas Figuras 4.10 (b), 4.11 (b) e 4.12 (b). Nessas figuras

é bem evidente que a fotocondutividade cai lentamente com o tempo, em todas as amostras e em todas as temperaturas estudadas, exibindo o efeito de PPC.

Para calcular a altura da barreira foi utilizada a Equação 2.28 mostrada no Capítulo 2 e reescrita aqui da seguinte forma

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/k_B T). \quad (4.4)$$

Tomando logaritmo natural de ambos os lados da equação (4.4), tem-se

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{\Delta E}{k_B T}. \quad (4.5)$$

Através do gráfico de $\ln \tau(T)$ em função de $1/k_B T$ (gráfico de Arrhenius) é possível obter uma reta com inclinação que é numericamente igual a ΔE .

Para esse fim, primeiramente foi calculado τ para cada temperatura, aplicando a Equação 4.3 nas curvas das Figura 4.10 (b), 4.11 (b) e 4.12 (b). Os valores obtidos encontram-se no gráfico da Figura 4.13 e na Tabela 4.3. É importante ressaltar que as medições das curvas da Figura 4.11 para a amostra de p -PbTe:BaF₂ com $T_D \sim 650$ °C foram realizadas para esse estudo com o *led* mais próximo da superfície do filme, pois como citado anteriormente ele estava mais afastado nas medições anteriores. Com o *led* mais próximo, $\Delta\sigma_N$ é maior e o tempo de recombinação menor, como esperado. O valor obtido de τ nessa configuração está mais próximo dos valores obtidos para as outras amostras medidas com o *led* mais próximo da superfície do filme. Portanto, a intensidade da luz que incide nos filmes influencia tanto em $\frac{dn}{dt}$ quanto em τ . Esses resultados confirmam que a intensidade da luz incidente no filme, controlada pela posição do *led*, é responsável pelo aumento de τ mostrado na Figura 4.9 e também pela maior variação de $\Delta\sigma_N$ na Figura 4.11 (a).

Para complementar as informações, curvas de fotocondutividade em função da temperatura para o filme de p -PbTe sem dopagem para as temperaturas de 300 K e 235 K são mostradas no *inset* da Figura 4.14 (a). Para comparar com os resultados encontrados para as amostras dopadas com BaF₂, valores de τ para as temperaturas de 220 K, 235 K, 250 K e 310 K obtidos para o filme de p -PbTe também são mostrados na Figura 4.13 e Tabela 4.3.

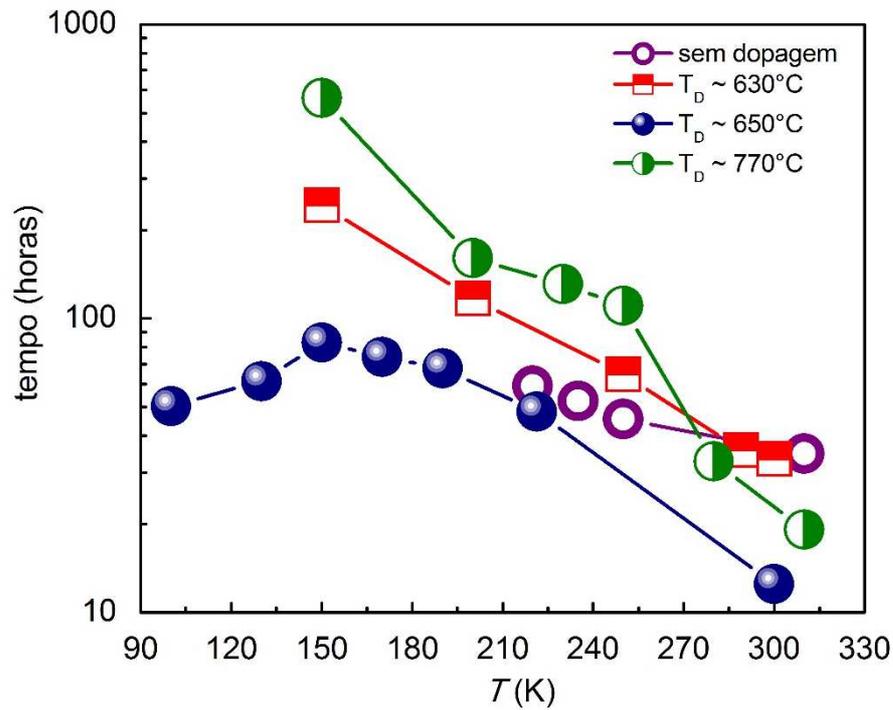


Figura 4.13: Tempo de recombinação em escala logarítmica em função da temperatura para os filmes de p -PbTe:BaF₂ com $T_D \sim 630^\circ\text{C}$, 650°C e 770°C e p -PbTe sem dopagem.

Tabela 4.3: Tempo de recombinação (τ) nas temperaturas entre 100°C e 300°C para os filmes p -PbTe:BaF₂ com $T_D \sim 630^\circ\text{C}$, 650°C e 770°C e p -PbTe sem dopagem.

Sem dopagem		$T_D \sim 630^\circ\text{C}$		$T_D \sim 650^\circ\text{C}$		$T_D \sim 770^\circ\text{C}$	
T (K)	(horas)	T (K)	(horas)	T (K)	(horas)	T (K)	(horas)
220	59	150	243	100	50	150	563
235	52	200	117	130	61	200	161
250	46	250	65	150	83	230	131
310	35	290	36	170	74	250	111
		300	33	190	68	280	33
				230	48	310	19
				300	13		

Através dos valores de τ , obtidos em cada temperatura, foi calculado ΔE , em eV, para cada amostra utilizando a Equação 4.5. Os gráficos da Figura 4.14 (a), (b), (c) e (d) mostram τ , em escala logarítmica, em função de $1/(k_B T)$ para os filmes de p -PbTe sem dopagem e p -PbTe:BaF₂ com $T_D \sim 630^\circ\text{C}$, 650°C e 770°C , respectivamente.

Verifica-se na Figura 4.14 que ΔE aumenta com a dopagem, sendo seu valor para temperaturas entre 150 K e 310 K, de $\Delta E_1 \sim 35$ meV, $\Delta E_2 \sim 52$ meV, $\Delta E_3 \sim 62$ meV e $\Delta E_5 \sim 65$ meV para as amostras de *p*-PbTe sem dopagem e dopadas com BaF₂ para $T_D \sim 630$ °C, 650 °C e 770 °C, respectivamente. Nessa faixa de temperatura, a PPC de todos os filmes aumenta com a diminuição da temperatura, comportamento já observado em outros materiais [10]. Já para $T < 150$ K verifica-se na Figura 4.14 (c), apenas para a amostra com $T_D \sim 650$ °C, uma transição onde a PPC diminui com a queda de temperatura. Nesse caso, para $T < 150$ K, a altura da barreira de energia efetiva no processo passa a ser de $\Delta E_4 \sim 12$ meV.

As medições da fotocondutividade em função do tempo, realizadas para as temperaturas entre 100 K e 300 K, para os filmes de *p*-PbTe não dopado e dopados com BaF₂, cujo T_D é ~ 630 °C, 650 °C e 770 °C, foram feitas nas mesmas condições, medindo-se a fotocondutividade em função do tempo, sempre começando da temperatura mais baixa, 77 K. Portanto, os resultados de ΔE de cada filme podem ser comparados para um melhor entendimento do efeito do BaF₂ no processo de *trap* e *detrapping* dos portadores de carga quando se aplica e retira a luz.

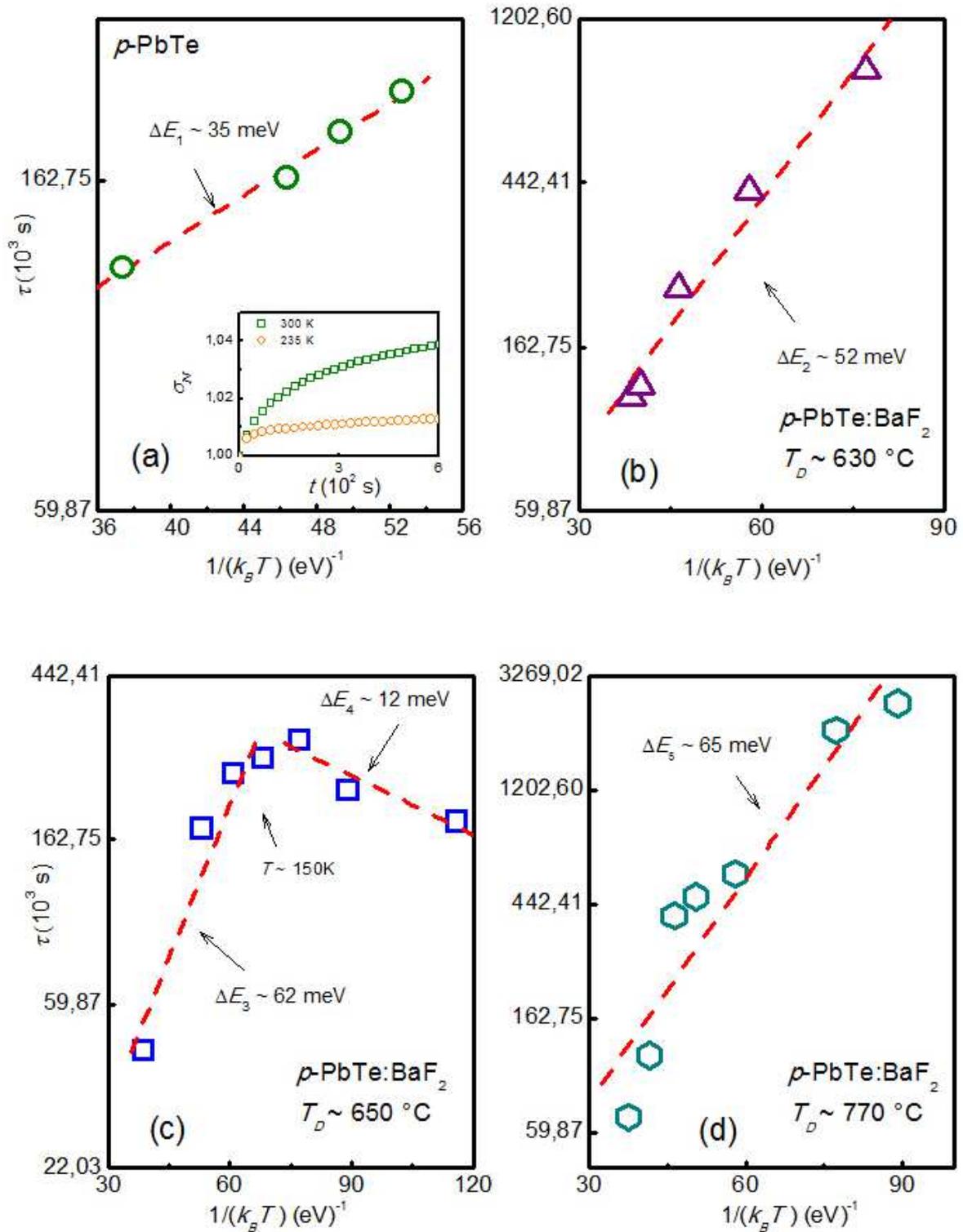


Figura 4.14: Dependência do tempo de decaimento característico da PPC, em escala logarítmica, com relação $1/k_B T$ para os filmes de $p\text{-PbTe}$ (a) sem dopagem e dopado com BaF_2 com T_D de (b) 630°C , (c) 650°C e (d) 770°C .

Os valores de ΔE apresentados na Figura 4.14 aumentam de 35 meV para 65 meV do $p\text{-PbTe}$ para o $p\text{-PbTe:BaF}_2$ com $T_D \sim 770$ °C, como mencionado. Esse aumento mostra que a presença do BaF_2 nos filmes de $p\text{-PbTe}$ aumenta a altura da barreira de energia que aprisiona os portadores, provavelmente por contribuir com o aumento da desordem presente nos filmes.

A amostra de p -PbTe:BaF₂ com $T_D \sim 650$ °C exibe fotocondutividade mensurável até $T \sim 100$ K (Figura 4.11), ao contrário das outras amostras dopadas, onde só foi possível medir esse efeito até a temperatura $T \sim 150$ K. Isso ocorreu provavelmente porque ela apresenta, em relação as outras amostras analisadas, fotocondutividade maior, isto é, maior $\frac{dn}{dt}$ para $T = 300$ K, tornando-se possível medir variações na fotocondutividade em temperaturas mais baixas. Porém, como já mencionado e mostrado na Figura 4.14 (c), para $T < 150$ K ocorre uma diminuição de τ .

Para investigar os motivos da inversão de τ na amostra com $T_D \sim 650$ °C, os valores obtidos experimentalmente de ΔE_3 e ΔE_4 , indicados na Figura 4.14 (c), são comparados na Figura 4.15 com $k_B T$ e com a altura média das barreiras de energia E_t e E_t' entre as temperaturas de 150 K e 300 K e 100 K e 150 K, respectivamente, calculadas através do modelo do Potencial Aleatório (Equação 2.29). Na Figura 4.15 verifica-se que o valor calculado de E_t é de ~ 24 meV, sendo ~ 38 meV menor que ΔE_3 (~ 62 meV). Porém, o valor calculado de E_t' é de $\sim 17,0$ meV quase da mesma ordem de ΔE_4 (~ 12 meV) para as temperaturas entre 100 K e 150 K. Essa diferença de energia entre ΔE_3 e E_t sugere que para as temperaturas entre 150 K e 300 K há a presença de uma outra barreira de energia, $\Delta E' = \Delta E_3 - E_t$, além da gerada devido à desordem, com valor de $\Delta E' \sim 38$ meV. O valor de $\Delta E'$ é, como pode observar nos gráficos, bem próximo de $\Delta E_1 \sim 35$ meV obtido para a amostra de p -PbTe sem dopagem, Figura 4.14 (a). Esse resultado sugere que $\Delta E'$ é uma barreira intrínseca do material e que a barreira de energia causada pela adição de BaF₂ nos filmes, ΔE_d , é a calculada pela diferença entre $\Delta E_{2,3,5}$ e $\Delta E'$, ou seja, $\Delta E_d = \Delta E_{2,3,5} - \Delta E'$. Considerando que $\Delta E'$ é de ~ 38 meV, ΔE_d encontrado foi de 14 meV, 24 meV e 27 meV para os filmes de p -PbTe:BaF₂ com $T_D \sim 630$ °C, 650 °C e 770 °C, respectivamente. Nota-se por esses resultados que o valor de ΔE_d aumenta com o aumento de BaF₂ no sistema.

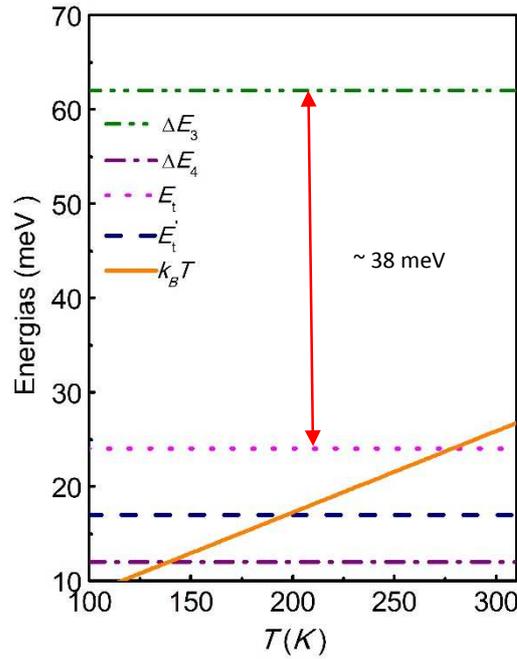


Figura 4.15: Comparação entre ΔE_3 e ΔE_4 , obtidas experimentalmente para a amostra de PbTe:BaF₂ ($T_D \sim 650^\circ\text{C}$) e E_t e E_t' , barreiras de energias calculada através do modelo do Potencial Aleatório entre as temperaturas de 150 K e 300 K e 100 K e 150 K, respectivamente e $k_B T$.

De fato, a presença da barreira intrínseca pode ser verificada na amostra não dopada de PbTe, conforme dados apresentado na Figura 4.14 (a). No *inset* dessa figura, observa-se que para $T < 235\text{K}$, o efeito de fotocondutividade é pequeno. O que indica que a quantidade de portadores presos em ΔE_1 passa a não ser tão significativa em $T < 235\text{K}$. Porém, os filmes que possuem dopagem com BaF₂, $\Delta\sigma$ é mensurável para temperaturas menores, pois, nessa situação, como explicado, há a presença de duas barreiras de energia, ΔE_d e $\Delta E'$, onde os portadores são presos, o que reduz a taxa de recombinação. Como $\Delta E'$ atua mais significativamente quando a temperatura é maior, pode se concluir que a captura de portadores de carga por essa barreira está relacionada à presença dos fônons, sendo esses os responsáveis por conduzirem os portadores até $\Delta E'$. Assim, quando a temperatura diminui a quantidade de portadores de carga que chega até $\Delta E'$ também diminui, o que justifica o desaparecimento do efeito de *trapping* dessa barreira para $T < 150\text{K}$ e a diminuição de τ apresentada pela amostra com $T_D \sim 650^\circ\text{C}$, já que nessa faixa de temperatura a barreira efetiva no aprisionamento dos portadores é apenas ΔE_d .

Observando o diagrama das bandas de energia do PbTe, apresentado na Figura 2.2, e comparando com os resultados obtidos até o momento, é possível concluir que provavelmente a barreira de energia ΔE_d , devida a presença de desordem nos filmes, deve estar localizada na banda de condução no nível de energia de $\sim 2,3\text{ eV}$, que é o valor da energia próxima da luz azul. No entanto, como a barreira de energia intrínseca $\Delta E'$ do *p*-PbTe está presente mais

efetivamente apenas em temperaturas maiores que 150 K, sendo necessária a presença de fônons para acessá-la, $\Delta E'$ deve encontrar-se na banda de valência no ponto Γ da zona de Brillouin. Assim, quando o filme é iluminado, a temperatura ambiente, por exemplo, elétrons são excitados para a banda de condução, que se encontra no ponto L da zona de Brillouin, e os buracos, através da interação com fônons que transferem momento linear para os buracos, vão para o ponto Γ na banda de valência e são presos em $\Delta E'$.

No entanto, para $T < 150$ K, ΔE_d se aproxima de E_t' . Em $T \sim 100$ K, por exemplo, $k_B T$ é da ordem de 8,6 meV e nessa temperatura $\Delta E_d = \Delta E_t$ é ~ 12 meV. Como ΔE_d é maior que $k_B T$ a 100 K a fotocondutividade ainda é persistente, mas $\Delta E'$ não é mais efetivo na dinâmica dos portadores fotogerados uma vez que não existe mais energia suficiente dos fônons para espalhar os buracos para o ponto Γ da zona de Brillouin. Assim, nessa região de baixa temperatura, apenas a barreira de energia dos *traps*, ΔE_d , é responsável por retardar o processo de recombinação, o que possivelmente explica a diminuição de τ e a inversão em $T \sim 150$ K. Porém, para $T > 150$ K, observa-se na Figura 4.15 que E_t e $\Delta E'$ são maiores que $k_B T$ o que explica o fato do tempo de recombinação aumentar enquanto se resfria os filmes, pois a probabilidade dos elétrons tunelarem as barreiras E_t e $\Delta E'$ para recombinarem com os buracos diminui.

Para um melhor entendimento da dinâmica dos portadores ao ligar e desligar a luz e associá-la a presença de duas barreiras de energia, ΔE_d e $\Delta E'$, é apresentado na Figura 4.16 um diagrama esquemático da estrutura de bandas do PbTe com as possíveis transições, antes, durante e depois da iluminação.

Na Figura 4.16 (a), verifica-se a posição do nível de Fermi, as barreiras de energia $\Delta E'$ e ΔE_d e a distribuição de elétrons e buracos para o filme de *p*-PbTe em equilíbrio termodinâmico.

A Figura 4.16 (b), com a luz ligada e considerando temperatura ambiente, elétrons são fotoexcitados dos níveis da banda de valência para os níveis da banda de condução, conforme indicado pelas setas. O tamanho das setas representa a energia dos fótons e estão posicionadas nos pontos mais prováveis para a geração de portadores. A barreira de energia $\Delta E'$, mostrada nesta figura, pode servir como armadilha para buracos fotogerados que podem ser transferidos para esta região, via interação com fônons. Para que ocorra o aumento da condutividade observado é necessário que a taxa de recombinação (R) seja menor que a taxa de geração (G). Pois,

$$\frac{dn}{dt} = G - R. \quad (4.6)$$

Para os filmes sem dopagem com BaF₂ os resultados experimentais indicam que a barreira de energia devido à desordem é desprezível. Contudo, os buracos são transferidos para $\Delta E'$ e contribuem para o efeito de PPC uma vez que os elétrons fotoexcitados não podem mais recombinar para o estado inicial, reduzindo o tempo de recombinação. Com a queda da temperatura a energia dos fônons também é reduzida, fazendo com que menos buracos cheguem em $\Delta E'$, e conseqüentemente há um aumento na taxa de recombinação. Esse aumento de R faz com que $\frac{dn}{dt}$ diminua (Equação 4.6), ocorrendo assim uma diminuição de $\Delta\sigma_N$, como observado para todas as amostras medidas.

Já na Figura 4.16 (c), a iluminação é removida e os buracos presos em $\Delta E'$ conseguem retornar ao estado inicial apenas se a energia dos fônons for suficiente. Ainda assim, esse processo é lento, fazendo com que a taxa de recombinação dos elétrons da banda de valência seja lento também. Isso causa o aparecimento do efeito de PPC, que aumenta com a diminuição da energia térmica.

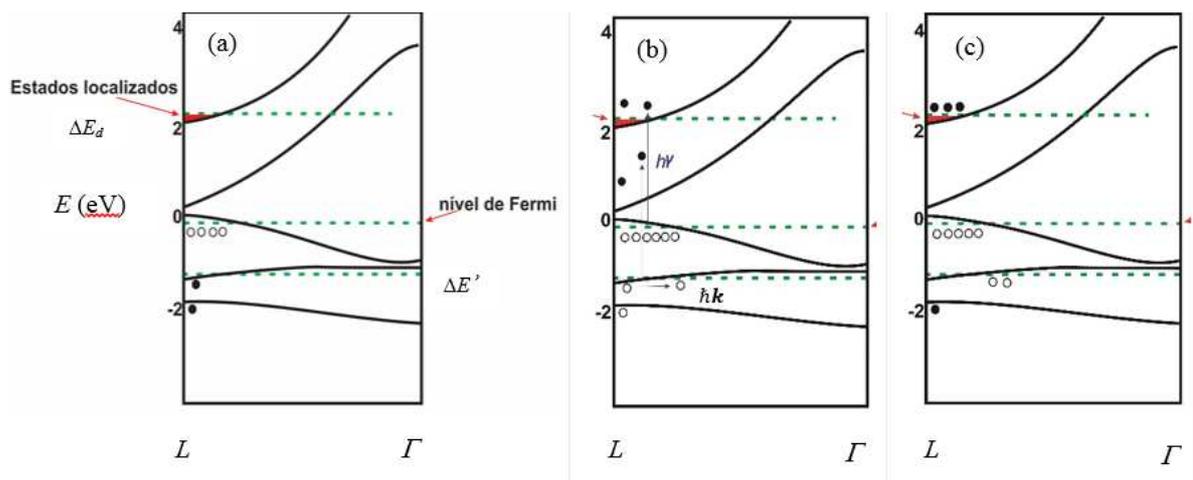


Figura 4.16: Diagrama esquemático para o filme de PbTe do tipo p sem dopagem (a) no escuro, (b) quando fotoexcitado através de um *led* azul e (c) após a retirada da fonte de fotoexcitação.

A Figura 4.17 mostra o diagrama esquemático para a estrutura de bandas do PbTe dopado com BaF₂. Nesse caso, a dopagem aumenta a região de estados localizados, conforme representado na Figura 4.17 (a). Com a luz ligada, Figura 4.17 (b), os elétrons fotoexcitados podem ser promovidos para estes estados localizados, enquanto os buracos gerados, neste processo, podem ser aprisionados pelo mesmo mecanismo apresentado na Figura 4.16 (b). Mesmo sob iluminação os elétrons presos, nestes estados, podem ser novamente liberados por excitação térmica após um certo intervalo de tempo. Esse intervalo de tempo pode ser grande o suficiente para que haja um acúmulo significativo de portadores, nestes estados, de forma que, eventualmente, um processo de recombinação seja iniciado devido à excitação térmica. Nessa

situação, a taxa de recombinação pode se tornar maior que a de geração, dando origem à fotocondutividade negativa, ou se igualar a de geração, causando a saturação da condutividade, como mostrado na Figura 4.3, ou ser sempre menor que a taxa de geração e causar uma não saturação da condutividade, Figura 4.7. A taxa de recombinação, como mencionado anteriormente, depende tanto da intensidade da luz emitida pelo *led* quando da altura da barreira de energia, sendo que quanto maior ΔE_d menor a taxa de recombinação. Após desligar a luz, Figura 4.17 (c), além dos buracos presos em $\Delta E'$ também deve existir elétrons presos nos estados localizados o que aumenta o efeito de PPC nessas amostras.

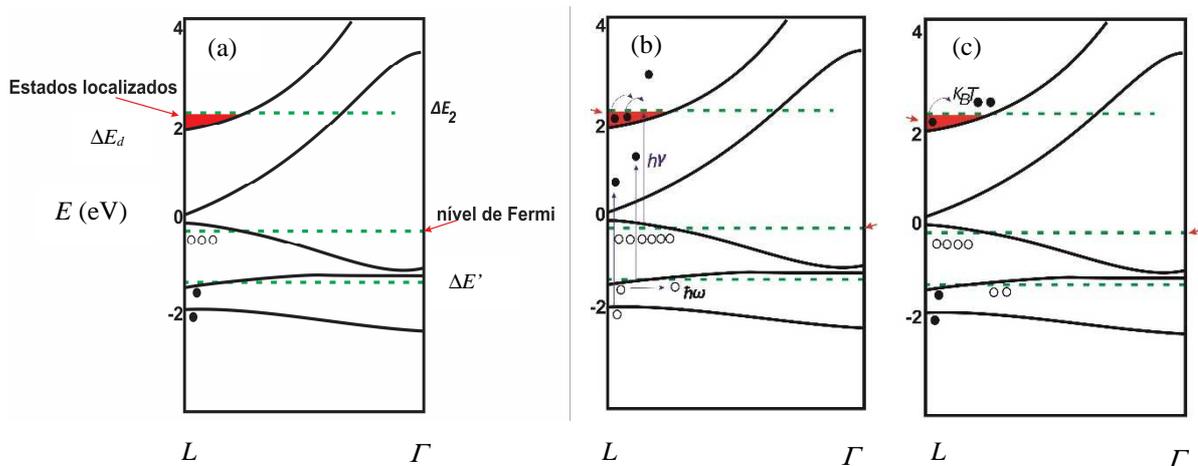


Figura 4.17: Diagrama esquemático para o filme de PbTe do tipo *p* dopado com BaF₂ (a) no escuro, (b) quando fotoexcitado através de um *led* azul e (c) após tirada fonte de fotoexcitação.

A saturação da fotocondutividade mostrada na Figura 4.3 para amostras com T_D de 730 °C, 750 °C e 770 °C indica que o livre caminho médio dos elétrons fotoexcitados é reduzido devido à presença do BaF₂, aumentando a taxa de recombinação ainda sob iluminação até a um ponto em que R se torna igual a G . Para as amostras que apresentaram fotocondutividade negativa antes do resfriamento, é possível compreender este efeito se a taxa de recombinação eventualmente se tornar maior que a taxa de geração. Isso pode ocorrer se o tempo de espalhamento aumentar, com relação às amostras de *p*-PbTe sem dopagem, devido à presença do BaF₂. Além disso, filmes menos dopados com BaF₂ e que ainda não tenham sofrido tensões possuem, como já verificado e exibido na Figura 4.14, barreira de energia gerada pelo potencial aleatório menor que as mais dopadas, o que facilita o processo de recombinação e consequentemente aumenta a taxa de recombinação.

Com luz apagada, alguns elétrons podem permanecer nos níveis da banda de condução devido aos estados localizados. Contudo, o efeito de localização não é suficiente para explicar o efeito de fotocondutividade persistente para a temperatura ambiente. Conforme os cálculos

mostrados anteriormente, a barreira de energia ΔE_d , possui valores muito próximos da energia térmica em $T \sim 300\text{K}$, que é suficiente para remover os elétrons desta barreira. Entretanto, a barreira de energia $\Delta E'$ pode servir como armadilha para buracos fotogerados que podem ser transferidos para esta região, via interação com fônons. A transferência de buracos para esta região pode contribuir para o efeito de PPC uma vez que os elétrons fotoexcitados não podem mais recombinar para o estado inicial. Em suma, esses dois processos reduzem o tempo de recombinação e podem ser responsáveis pelo efeito de PPC. Dessa forma, amostras mais dopadas apresentam em média um tempo de recombinação maior que as amostras menos dopadas (Tabela 4.2).

Os dados experimentais obtidos através das medições de fotocondutividade mostram que a adição de BaF_2 no filme de $p\text{-PbTe}$ parece aumentar a desordem no filme conforme foi observado por meio do aumento de ΔE_d .

4.2 Caracterização morfológica dos filmes de $\text{PbTe}:\text{BaF}_2$

Nesta seção, são exibidos os resultados da investigação das características morfológicas dos filmes, com o objetivo de quantificar, em algum grau, o nível de desordem presente nas amostras investigadas neste trabalho. Com esse intuito são exibidos os resultados de medições de difração de raios-x de alta resolução, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica. Juntamente com estes resultados é apresentada uma análise detalhada dos efeitos que a dopagem exerce nas propriedades estruturais das amostras.

4.2.1 Análise dos filmes de $p\text{-PbTe}:\text{BaF}_2$ por difração de raios X de alta resolução

Na Figura 4.18 são mostradas os difratogramas de raios X para os filmes de $p\text{-PbTe}$ com e sem dopagem com BaF_2 . No *inset* (a) da Figura 4.18 percebe-se claramente um alargamento do pico obtido pela difração de raios X à medida que o filme torna-se mais dopado com BaF_2 . Com o intuito de verificar quantitativamente essa mudança, calculou-se a largura do pico a meia altura, FWHM, para todos os filmes estudados. Verificou-se que o FWHM dos filmes aumenta de $91''$ para $128''$, da amostra não dopada (12032, filme crescido nas mesmas condições que os dopados com BaF_2) para a amostra com maior dopagem ($T_D \sim 770^\circ\text{C}$) respectivamente. Esse efeito pode melhor ser observado no *inset* (b) da Figura 4.18. Os melhores resultados, até então, obtidos no crescimento de camadas epitaxiais de $n\text{-PbTe}$ em substratos de BaF_2 (111) apresentam, possivelmente, padrões de difração da varredura do tipo *rocking curve* em torno

de 30'' [24]. No entanto, ainda que as amostras aqui analisadas tenham alta qualidade estrutural, os valores obtidos são maiores, visto que os parâmetros de deposição visaram o crescimento específico do filme de *p*-PbTe pouco espessos, 3,5 μm , com concentração de portadores entre $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Como se sabe, em um crescimento epitaxial, o espaçamento do filme reduz drasticamente a influência da desordem, originada pelo descasamento da constante de rede e do coeficiente de expansão térmica entre o filme e o substrato de BaF_2 . Além disso, outros fatores como a qualidade estrutural do substrato, a alta pureza química das cargas, tratamentos térmicos, etc. desempenham influência determinante na busca de menores valores de FWHM, mas que não são essenciais nesta pesquisa. Sendo assim, deve-se mencionar, veja *inset* (b) da Figura 4.18, que o filme de *p*-PbTe: BaF_2 para $T_D \sim 630 \text{ }^\circ\text{C}$ apresenta um FWHM de 131'', valor esse maior que o FWHM das amostras mais dopadas. Neste particular, quando a concentração de BaF_2 na matriz de PbTe é muito pequena e a variação de dopagem entre as amostras é ainda menor, a falta de qualidade no substrato, em regiões aleatórias e imperceptível visualmente, pode mascarar a análise quantitativa da desordem ocasionada pelo grau de desordem.

A redução na qualidade cristalina dos filmes com o aumento da dopagem é um indicativo do aumento da desordem, confirmando os resultados obtidos das medições de fotocondutividade.

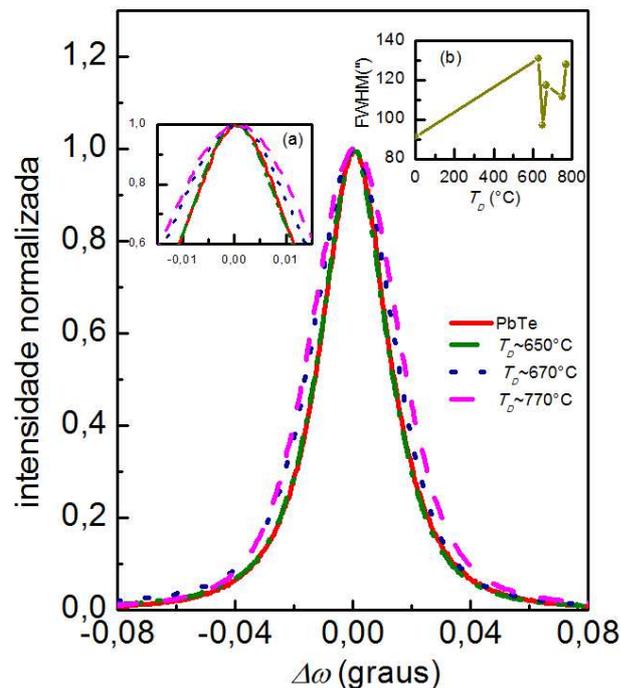


Figura 4.18: Difratoograma de raios X para filmes de p -PbTe sem dopagem e com dopagem com BaF₂. O *inset* (a) mostra uma ampliação na região mais próxima do ponto máximo do pico, onde verifica-se o alargamento da linha de difração, já o *inset* (b) mostra o valor da largura à meia altura em função de T_D para todos os filmes estudados.

4.2.2 Análise dos filmes de p -PbTe:BaF₂ por microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura.

Para verificar as mudanças ocorridas na superfície dos filmes de p -PbTe com o aumento da dopagem com BaF₂ foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica. Todas as imagens, tanto de AFM quanto MEV foram feitas de forma a resumir as características de todo o filme.

As imagens de AFM são mostradas na Figura 4.19 e as obtidas por MEV, na Figura 4.20. As Figuras 4.19 (a) e 4.20 (a) apresentam as imagens para o filme de p -PbTe também sem dopagem, mas crescido em condições semelhantes aos filmes dopados, para uma melhor comparação. Nelas observa-se a presença de vários vazios e, como se verifica através das imagens obtidas pelo AFM, eles possuem formato triangular. Esses relevos ocorrem durante a relaxação do filme e, provavelmente, possuem esse formato devido à direção de crescimento [111]. A amostra dopada com $T_D \sim 650$ °C apresenta imagens semelhantes a sem dopagem da mesma série (ver Figuras 4.19 (c) e 4.20 (c)), porém, com maior concentração. As imagens referentes as dopagens, $T_D \sim 630$ °C e 770 °C (Figuras 4.19 (b), 4.20 (b) e 4.19 (d) e 4.20 (d), respectivamente) mostram a existência de linhas de discordâncias. Esse aumento de desordem é confirmado pelos resultados obtidos por difração de raios X de alta resolução (*inset* (b) da

Figura 4.18), pois esses dois filmes são os que apresentam maior $FWHM$, sendo de $\sim 131''$ e $120''$ para os filmes dopados com T_D de $\sim 630^\circ\text{C}$ e 770°C , respectivamente.

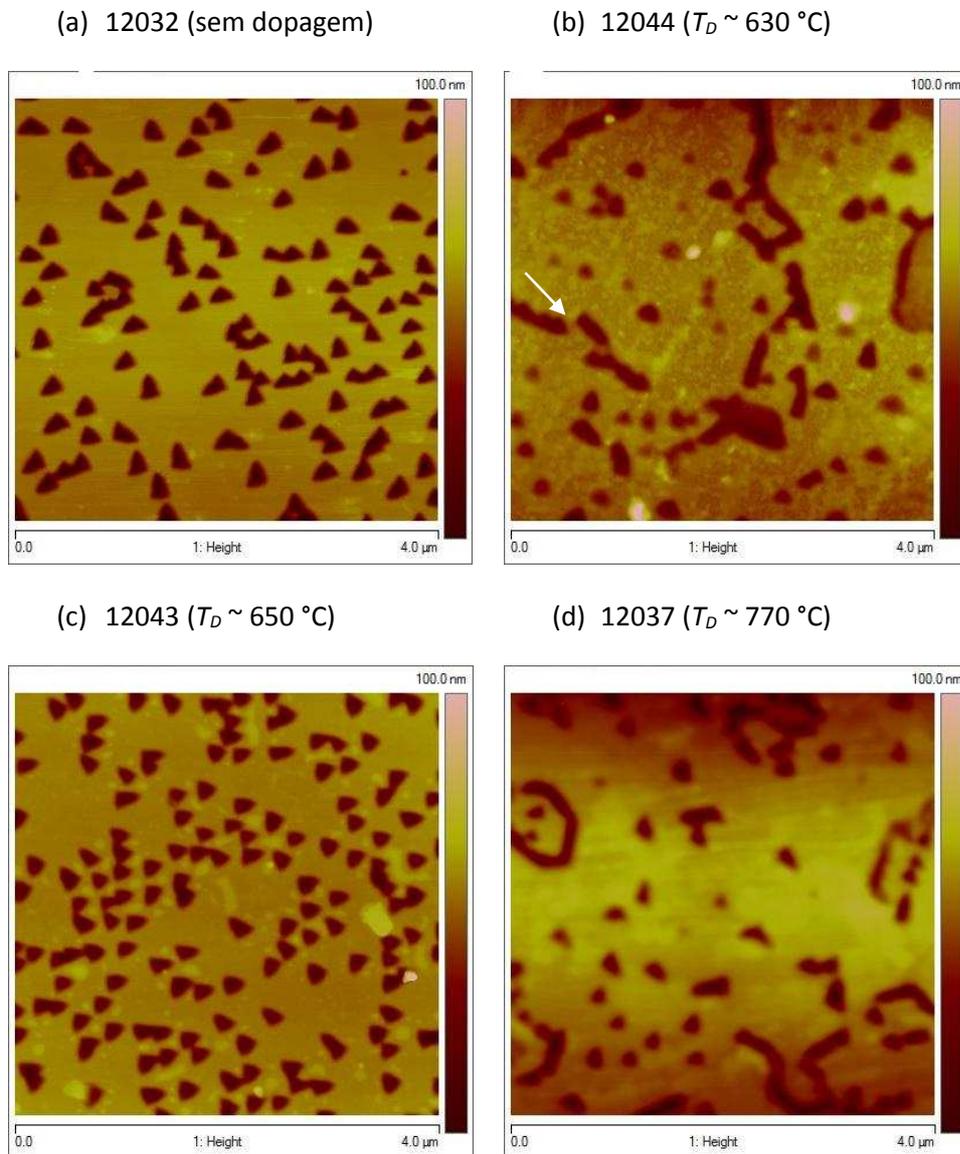


Figura 4.19: Imagens de AFM dos filmes de PbTe (a), (b) não dopados e dopados com BaF_2 com (c) $T_D \sim 630^\circ\text{C}$, (d) 650°C e (e) 770°C , com área de varredura $4 \times 4 \mu\text{m}^2$.

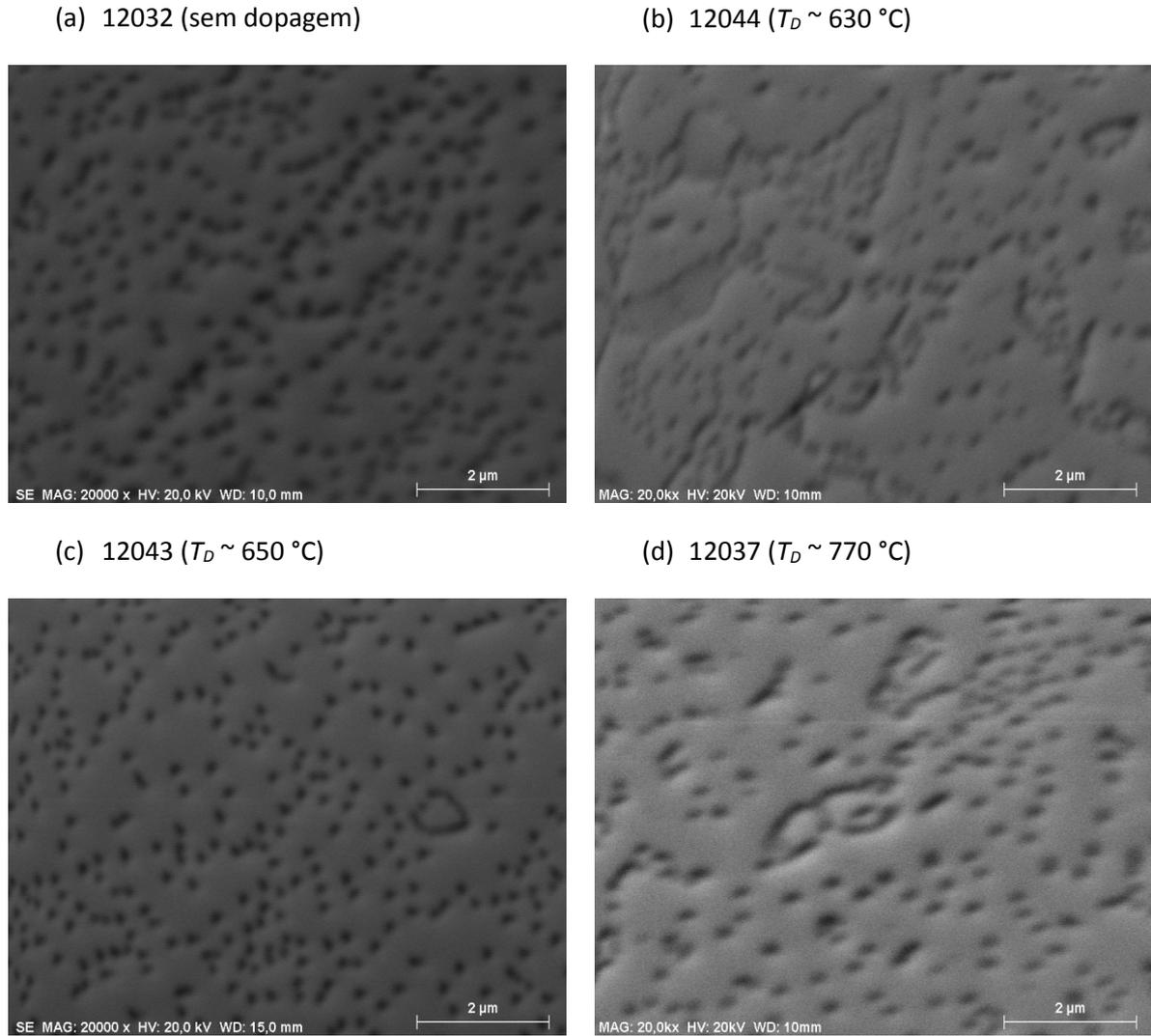


Figura 4.20: Imagens obtidas por MEV dos filmes de PbTe (a), (b) não dopados e dopados com BaF₂ com (c) $T_D \sim 630 \text{ }^\circ\text{C}$, (d) $650 \text{ }^\circ\text{C}$ e (e) $770 \text{ }^\circ\text{C}$, por elétrons retro espalhados com um aumento de 20.000 vezes.

Para quantificar a rugosidade da superfície dos filmes e relacioná-la com a temperatura de dopagem, foram calculadas a rugosidade média aritmética R_a e a rugosidade média quadrática R_q , em uma determinada área da imagem, usando-se a ferramenta presente no programa de controle do AFM. A Tabela 4.4 mostra os valores de R_a e R_q nas áreas de varredura de $4 \times 4 \text{ } \mu\text{m}^2$ e $10 \times 10 \text{ } \mu\text{m}^2$.

Tabela 4.4: Valores da rugosidade média aritmética, R_a , e da rugosidade média quadrática, R_q , para os filmes de PbTe não dopados e dopados com BaF₂.

ID	T_D (°C)	Área 10 x 10 (μm^2)		Área 4 x 4 (μm^2)	
		R_q (nm)	R_a (nm)	R_q (nm)	R_a (nm)
6075		4,68	6,25	7,64	6,42
12032		14,1	9,55	16,5	11,1
12044	630	14,1	10,9	10,8	7,91
12043	650	15,6	12,4	12,2	9,05
12037	770	9,38	6,05	14,1	11,1

Observa-se pela Tabela 4.4 onde encontra-se os resultados obtidos por AFM, um aumento da rugosidade da amostra sem dopagem (6075) para as amostras dopadas com BaF₂, mas entre as dopadas não foi possível obter uma relação entre T_D e a rugosidades dos filmes.

4.2 Fotocondutividade no filme de Bi₂Te₃

O filme de Bi₂Te₃, descrito no Capítulo 3, também foi iluminado com *led* azul para as temperaturas de 310 K, 300 K, 250 K, 200 K e 150 K. Na Figura 4.21, são exibidas as curvas da fotocondutividade normalizada em função do tempo para cada temperatura. Percebe-se, nessa figura, que uma vez que o *led* é ligado à fotocondutividade cai com o tempo, apresentando fotocondutividade negativa. Esse efeito foi verificado para quase todas as temperaturas medidas exceto para $T \sim 150$ K, para a qual o efeito de fotocondutividade negativa não é mais mensurável.

A NPC é conhecida por ocorrer em semicondutores de *gap* estreito quando iluminados com energia menor ou da ordem do *gap*. Esses semicondutores, como *n*-PbTe:Ga [18], Pb_{1-x}Sn_xTe (In) [19], InN:Mg [20] e ligas de Au-Ge [21] possuem níveis de *trap* dentro do *gap* que funcionam como centros de espalhamento e recombinação que reduzem a condutividade do material sob iluminação. Porém, a amostra de Bi₂Te₃ investigada, neste trabalho, foi iluminada com uma energia ($\sim 2,5$ eV) maior que o *gap*, o que deveria aumentar a concentração de elétrons na banda de condução produzindo, assim, um aumento da fotocondutividade. Todavia, é observado o efeito contrário nesse filme, como mostra a Figura 4.21, descrita no parágrafo anterior.

O efeito de fotocondutividade negativa já foi observado em temperatura ambiente por H. Zhang *et al* em filmes policristalinos de Bi_2Te_3 , quando iluminados também com energia maior que o *gap*. Esse efeito foi atribuído, pelos autores, à abertura de um *gap* de energia no ponto de Dirac, relacionado com a relação de dispersão dos estados topológicos de superfície, é induzida pela fotoexcitação dos elétrons, resultando em um espalhamento assistido por fótons devido ao enfraquecimento da proteção topológica. Esse espalhamento conduz a uma rápida diminuição da mobilidade dos portadores de carga da superfície, contribuindo para a queda da condutividade [22].

O filme de Bi_2Te_3 estudado na referência [22] possui uma resistência alta no *bulk*, prevalecendo, assim, os estados de superfície no processo de condução elétrica. No entanto, o filme de Bi_2Te_3 crescido nesse trabalho é bastante condutor no *bulk* e, nesse caso, a condução é predominante no seu volume.

Todavia, o filme de Bi_2Te_3 estudado, neste trabalho, foi exposto por um tempo prolongado, aproximadamente três anos, à atmosfera e essa exposição pode ter alterado as suas propriedades elétricas, como já foi verificado em alguns trabalhos. Matthew *et al* mostraram que as propriedades elétricas do isolante topológico Bi_2Se_3 mudam sob uma variedade de condições. Eles verificaram que as propriedades elétricas do *bulk* são significativamente afetadas por fatores externos como nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2) e umidade, devido ao fato que o nitrogênio e a umidade funcionam como dopante do tipo *n*, e o oxigênio como dopante do tipo *p*. Isso ocorre porque durante o processo de exposição do filme à reação química, átomos de Se são difundidos para fora da amostra, criando vacâncias, o oxigênio e a umidade se difundem para dentro da estrutura do material, alterando assim a densidade e a mobilidade dos portadores de carga. Portanto, como a atmosfera é composta tanto de N_2 , O_2 e umidade, a exposição do filme a esse meio pode deixar o filme tanto do tipo *p* quanto do tipo *n*, dependendo de quais desses componentes são mais dominantes no meio. Porém, Matthew observou que os estados de superfície permanecem estáveis depois dessa exposição [79]. Apesar dos estados de superfície permanecerem estáveis, Chaoyu *et al* mostraram, através de medidas de ARPES, que eles são modificados tanto para o filme de Bi_2Se_3 quanto para o filme de Bi_2Te_3 , após a exposição à atmosfera, deslocando o ponto de Dirac com relação ao nível de Fermi. Esse deslocamento indica que ocorre dopagem de portadores de carga nos estados de superfície. Porém, a posição do ponto de Dirac depende da concentração de portadores de carga elétrica do material que muda dependendo das condições de preparação do filme [75].

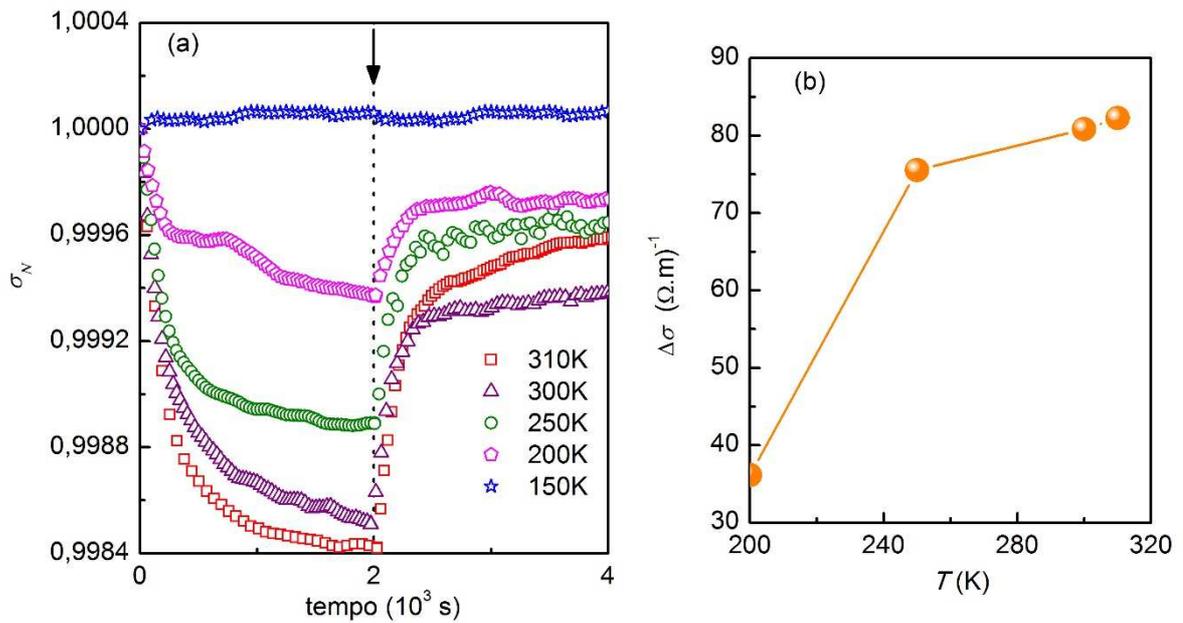


Figura 4.21: (a) Fotocondutividade normalizada (σ_N) em função do tempo, em segundos, para o filme de Bi_2Te_3 iluminado com *led* de cor azul. A seta indica o momento em que é removida a iluminação. (b) Variação da fotocondutividade ($\Delta\sigma$) que ocorre na amostra mensurada, depois de iluminada, para cada temperatura.

A Figura 4.22 (a) mostra, de forma esquemática, uma representação da banda de condução junto com a relação de dispersão linear dos estados de superfície antes do material ser exposto à atmosfera. Como o filme de Bi_2Te_3 foi crescido com excesso de Te, como mostrado no Capítulo 3, seu nível de Fermi se encontra dentro da banda de condução. Conforme descrito anteriormente, a exposição à atmosfera causa um deslocamento do ponto de Dirac conforme exibido na Figura 4.22 (b). Nesta figura, a relação de dispersão linear é deslocada do seu ponto original para um ponto mais próximo do mínimo da relação de dispersão do *bulk*. Nesta situação, o transporte elétrico se dá por dois canais, o de superfície e o de *bulk*, sem distinção perceptível nas medições. Com iluminação aplicada, ocorre a abertura de um *gap* finito no cone de Dirac [22], acompanhado de uma quebra de linearidade na relação de dispersão para energias muito baixas, conforme ilustrado na Figura 4.22 (c). Esse efeito não é perceptível no transporte elétrico se o nível de Fermi estiver muito acima do mínimo da banda de condução. Entretanto, para a amostra investigada, neste trabalho, o nível de Fermi está muito próximo deste mínimo, $E_F \sim 16$ meV, resultando em uma diminuição da mobilidade dos portadores de carga.

A condutividade total da amostra sob iluminação (σ_L) é a soma da condutividade no escuro (σ_0) com a variação da condutividade devido ao efeito da luz ($\Delta\sigma$), como explicado no Capítulo 2, Equação 2.7.

A condutividade, σ_0 , de uma amostra isolante diminui com a redução da temperatura, logo o efeito da luz é mais significativo à baixas temperaturas [9], porém amostras

semicondutoras com alta concentração de portadores (de $\sim 10^{25} \text{ m}^{-3}$ para o Bi_2Te_3), σ_0 , ao contrário das amostras isolantes, aumenta com a temperatura e, neste caso, $\Delta\sigma$ torna-se desprezível a medida que a temperatura é reduzida, conforme Figura 4.21 (b). O aumento de σ_0 ocorre na amostra mensurada devido à redução de fônons na rede quando a temperatura diminui. Essa diminuição conduz a um aumento da mobilidade dos portadores no escuro, de tal forma que para as temperaturas entre 200 K e 150 K o efeito de redução da mobilidade devido à abertura do *gap* de energia torna-se desprezível, anulando assim o efeito de NPC.

Ao desligar o *led*, indicado pela seta e linha pontilhada da Figura 4.21 (a), verifica-se que a condutividade tende a aumentar, porém, não retorna ao seu valor inicial. É possível que esse efeito ocorra devido ao fato do Bi_2Te_3 possuir um pequeno *gap* de energia indireto [80], como mostra Figura 2.5 (b), no Capítulo 2, o que pode retardar o processo. Diferentemente do decaimento exponencial verificado nas amostras de $\text{PbTe}:\text{BaF}_2$, a amostra de Bi_2Te_3 apresentou um decaimento com comportamento anômalo que não pode ser descrito pelos modelos teóricos disponíveis na literatura.

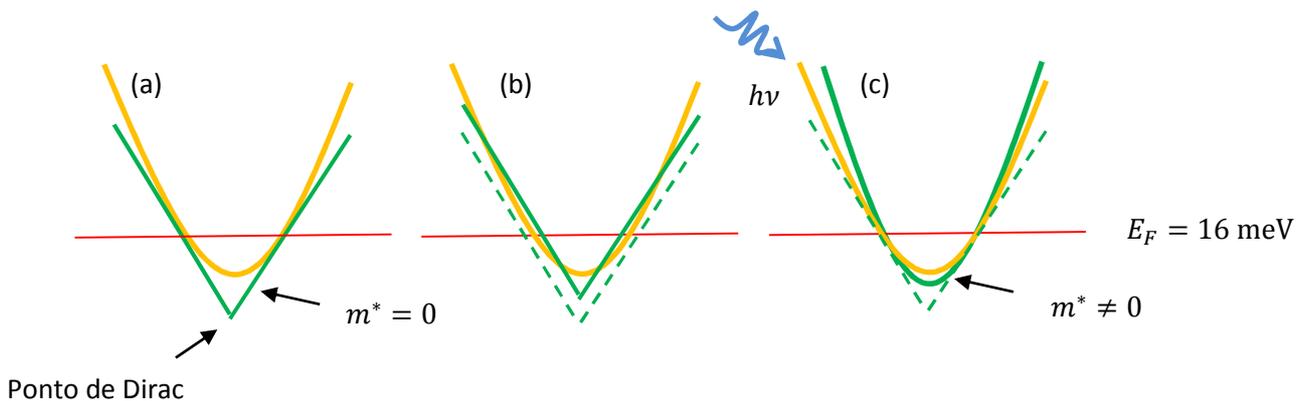


Figura 4.22: Esquema que representa a relação de dispersão de energia (a) do filme logo que crescido, (b) depois de três anos exposto à atmosfera e (c) após ser iluminado por um *led* azul. A Figura (b) mostra, pela linha cheia, um deslocamento do ponto de Dirac para mais próximo à energia de Fermi (linha em vermelho) e em (c) uma abertura do *gap* de energia no ponto de Dirac e uma pequena mudança na sua relação de dispersão.

Através da imagem obtida por MEV, mostrada na Figura 4.23, com aumento de 5000 vezes, verifica-se, que a superfície do filme de Bi_2Te_3 é suave e uniforme, não apresentando regiões de descontinuidade ou desordem aparente.

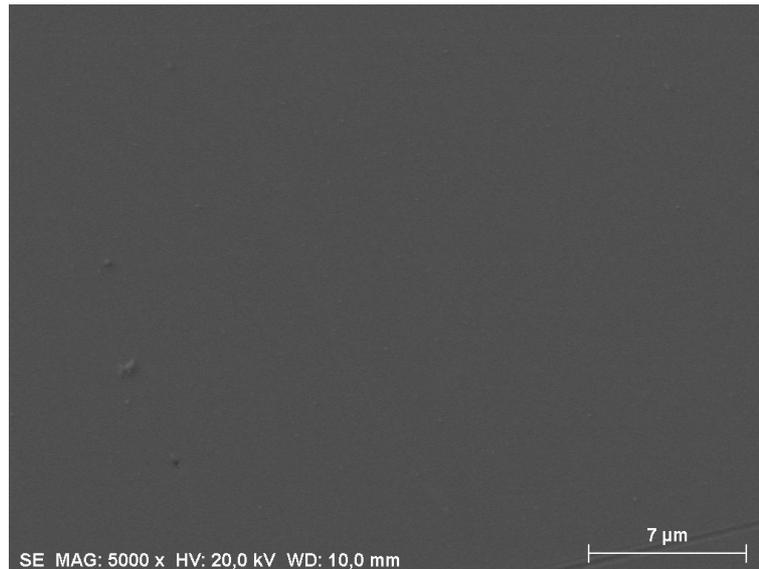


Figura 4.23: Imagem obtidas por MEV do filmes de Bi_2Te_3 por elétrons retro espalhados com um aumento de 5.000 vezes.

4.3 Medidas de resistência elétrica com campo magnético no filme de Bi_2Te_3

A curva da resistência, R , em função da temperatura para o filme de Bi_2Te_3 , com espessura de 200 nm, é exibida na Figura 4.24 (b). É observado, nesta figura, que R diminui linearmente com a queda de temperatura na região entre 60 K e ~ 5 K apresentando comportamento metálico esperado para semicondutores degenerados. [65, 66]

Após o comportamento linear, a resistência apresenta três quedas acentuadas, (1), (2) e (3), indicadas no *inset* na Figura 4.24 (b). Essas quedas indicam que o comportamento linear ocorre devido à presença de vários canais de condução, pois a primeira queda (1) mostra a participação predominante de um canal mais condutor. A segunda queda (2) ocorre na temperatura de $\sim 3,3$ K que é próxima à temperatura de transição para supercondutividade do índio, T_c , que é $\sim 3,4$ K [81]. Como os contatos sobre o filme de Bi_2Te_3 foram feitos com In, como mencionado no Capítulo 3, eles podem ter se difundido no filme e participado do processo de condução. Hagman *et al* [30] também observaram, próxima a 3,4 K, uma queda acentuada na resistividade do filme de Bi_2Te_3 , com 210 nm de espessura, também com contatos de In, e atribuíram esse efeito a supercondutividade induzida nos filmes devido à difusão do In na amostra. Porém, nas medições realizadas, nesse trabalho, é observada uma outra queda mais acentuada (3) a temperatura de $\sim 1,8$ K, depois de uma oscilação inesperada de R para $T \sim 2,3$ K, que também pode ser devida à supercondutividade.

A fim de verificar a possível origem do comportamento anômalo da resistividade elétrica observada na Figura 4.24 (b), foram feitas medições de R para diferentes valores de campo magnético aplicado perpendicularmente na amostra. A Figura 4.24 (a) exibe a evolução das curvas de resistência elétrica normalizadas (R_N) à temperatura de 10 K, em função de T , para o filme de Bi_2Te_3 , sob campo magnético de 1 T, 500 mT, 250 mT, 100 mT e 0 T, nas temperaturas entre 1,2 K e 10 K. Para todos os valores de campo magnético aplicado, as curvas de resistência elétrica também apresentaram comportamento linear entre $5 \text{ K} < T < 10 \text{ K}$, assim como a primeira queda acentuada da resistência, observada na Figura 4.24 (b), para a amostra sem campo. No entanto, a queda na resistência (2), que ocorre a $\sim 3,3 \text{ K}$ a 0 T, torna-se menos visível a 500 mT e desaparece com $B = 1 \text{ T}$. Os pontos onde se têm a queda (2) da resistência, agora com campo magnético, são indicados por setas na Figura 4.24 (a) e as temperaturas aonde ocorrem são chamadas de T_c . A Figura 4.24 (c) exibe os valores de T_c para os campos magnéticos de 500 mT, 250 mT e 100 mT e 0 T. Essa figura mostra que T_c diminui de 3,3 K para 1,7 K quando B aumenta de 0 T para 500 mT, mostrando que o campo magnético retarda o efeito da queda de resistividade observada para $T \sim 3,3 \text{ K}$ em campo nulo.

A oscilação de R em $T \sim 2,3 \text{ K}$ e $B = 0 \text{ T}$ é ainda visível a 100 mT, porém desaparece para campos maiores. A 100 mT a curva de R em função de T para o filme de Bi_2Te_3 exibe forma semelhante a medida a 0 T, indicando que esse valor de campo magnético não provoca mudanças significativas nas propriedades elétricas da amostra. Isso pode ser uma indicação de que pode haver uma mistura do efeito de supercondutividade com transporte elétrico via estados de superfície. Aparentemente, devido à mistura de efeitos, a supercondutividade é preservada, mesmo para elevados valores de campo magnético, sendo que para o índio puro o valor do campo crítico é uma ordem de grandeza menor.

As propriedades elétricas também foram medidas na faixa de temperatura de interesse a fim de investigar o feito da transição observada na curva de resistência nos parâmetros de transporte. Os valores da densidade (n) e mobilidade elétrica (μ), dos elétrons no filme de Bi_2Te_3 , determinados por efeito Hall, encontram-se a Figura 4.25 em função de T . Verifica-se na Figura 4.25 (a) que o aumento de temperatura causa um aumento na concentração de elétrons, de $\sim 5 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ a 1,2 K para $\sim 2,6 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ a 10 K e, conforme Figura 4.25 (b), a mobilidade diminui de $7,7 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para $1,47 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ de 1,2 K para 10K, respectivamente. Por meio destas curvas, verifica-se que o efeito observado na curva de resistência elétrica também é visível nas curvas de concentração de portadores e mobilidade elétrica medidas na mesma região de temperaturas. Entretanto, a possibilidade de coexistência

de fases (topológica e supercondutora) pode tornar imprecisas as medições realizadas por efeito Hall, tornando difícil obter uma descrição mais detalhada dos processos envolvidos.

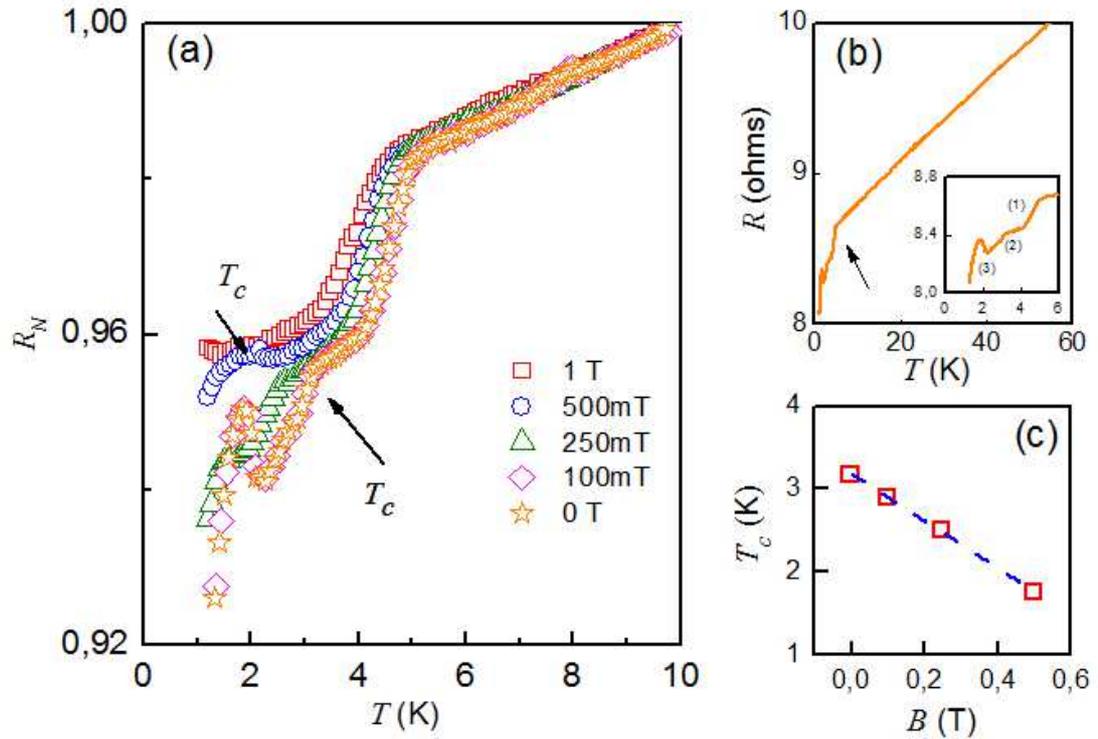


Figura 4.24: (a) Curvas de resistência para a amostra de Bi_2Te_3 do tipo n em função da temperatura, normalizadas a 10 K, exposta à campos magnéticos de 1 T, 500 mT, 250 mT, 100 mT e 0 T. (b) Curva de R em função da temperatura para campo zero nas temperaturas entre 1,2 K e 60 K. (c) T_c em função do campo magnético.

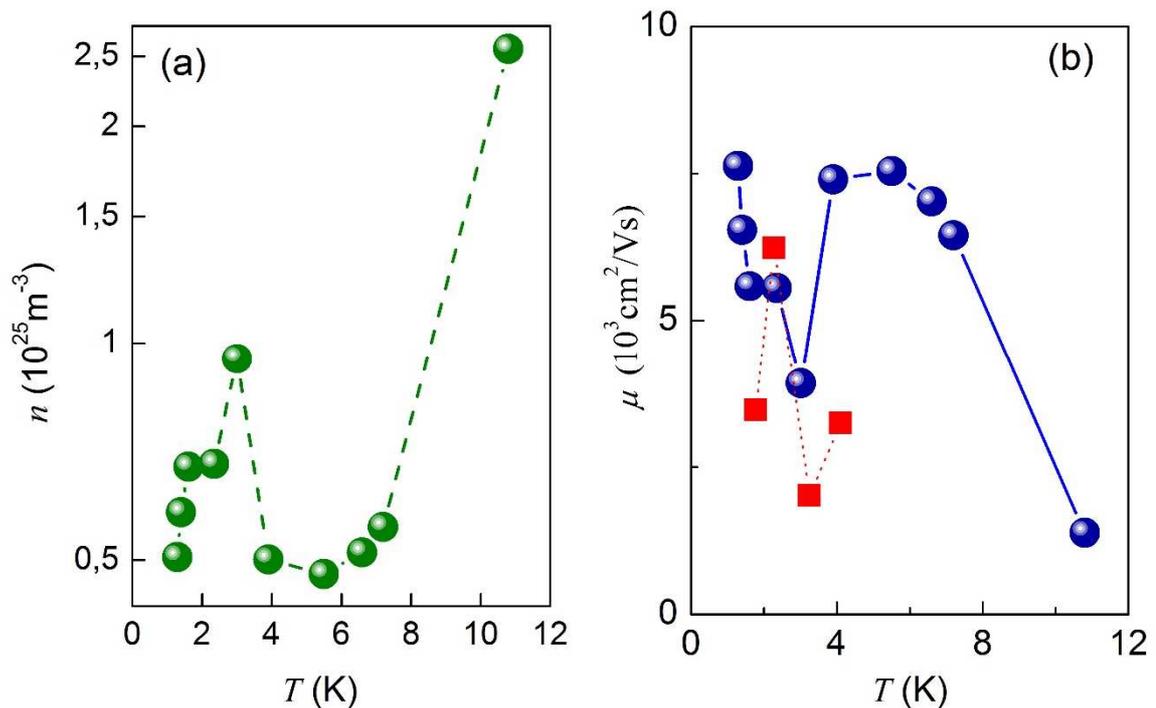


Figura 4.25: (a) concentração de elétrons, n , e (b) mobilidade, μ , em função da temperatura, 1,2 K a 10 K, para o filme de Bi₂Te₃ do tipo n .

Para uma investigação mais detalhada, foram realizadas medições de magnetorresistência na região de temperaturas onde os efeitos são observados. Essas medições foram feitas para tentar identificar os efeitos de supercondução e de acoplamento *spin*-órbita (que indicam condução por estados de superfície). Deste modo, as curvas de magnetorresistência para campos magnéticos variando de 0 T até 2 T e aplicados perpendicularmente à superfície do filme são apresentadas na Figura 4.26 para a amostra de Bi₂Te₃ do tipo n nas temperaturas de 1,20 K; 1,30 K; 1,40 K; 2,27 K; 2,65 K; 3,25 K e 4,01 K. Observa-se, nessa figura, que o efeito de interferência quântica dos portadores que participam do transporte torna-se mais pronunciado em temperaturas mais baixas e que para as temperaturas medidas a MR não apresenta resultado clássico, *i.e.*, comportamento quadrático da magnetorresistência com a variação do campo magnético. Porém, todas as curvas exibem o mesmo comportamento na região entre 0,5 T e 2,0 T. Nessa região pode haver contribuição no processo de condução tanto do *bulk* quanto da superfície do filme.

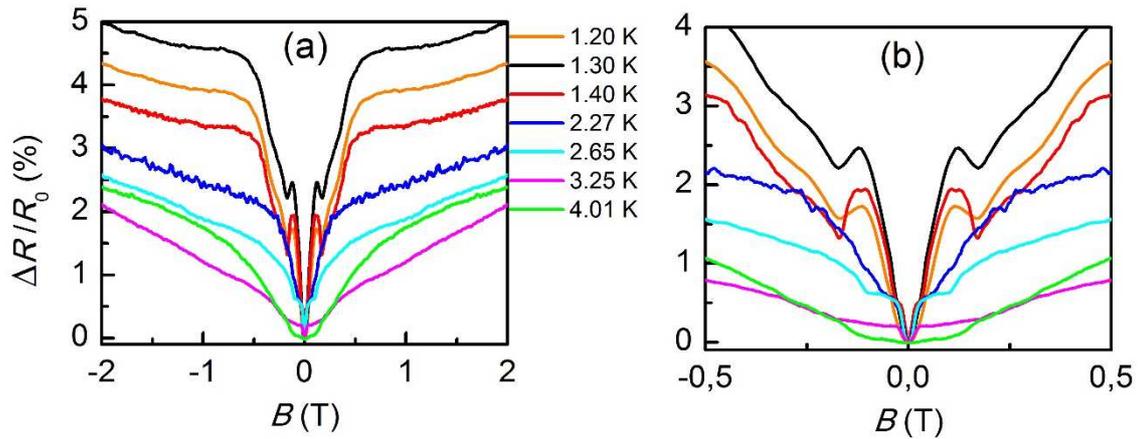


Figura 4.26: Magnetorresistência, $\Delta R/R_0$, para o filme de Bi_2Te_3 com campo magnético variando de 0 a (a) 2T e de 0 a (b) 0,5 T.

Para campos magnéticos menores que 0,5 T, Figura 4.26 (b), as curvas de MR, nas diferentes temperaturas medidas, apresentam comportamentos distintos. Nas temperaturas 1,20 K; 1,30 K e 1,40 K, $\Delta R/R_0$ diminui rapidamente quando B diminui, oscila em $B \sim 0,17$ T e em seguida volta a cair rapidamente. Esta oscilação é mostrada em destaque na Figura 4.27 (b). Comparando na Figura 4.27 as curvas de resistência em função da temperatura para campo magnéticos diferentes com as curvas de MR mencionadas, observa-se que aonde ocorrem as oscilações nas curvas de MR, equivale a região (3) indicada na Figura 4.24 (b) e circulada na Figura 4.27 (a), região de baixo campo magnético e temperatura. Isso indica que essa oscilação ocorre devido ao efeito de supercondutividade, mencionado anteriormente, induzido por causa da difusão dos contatos de In no filme de Bi_2Te_3 .

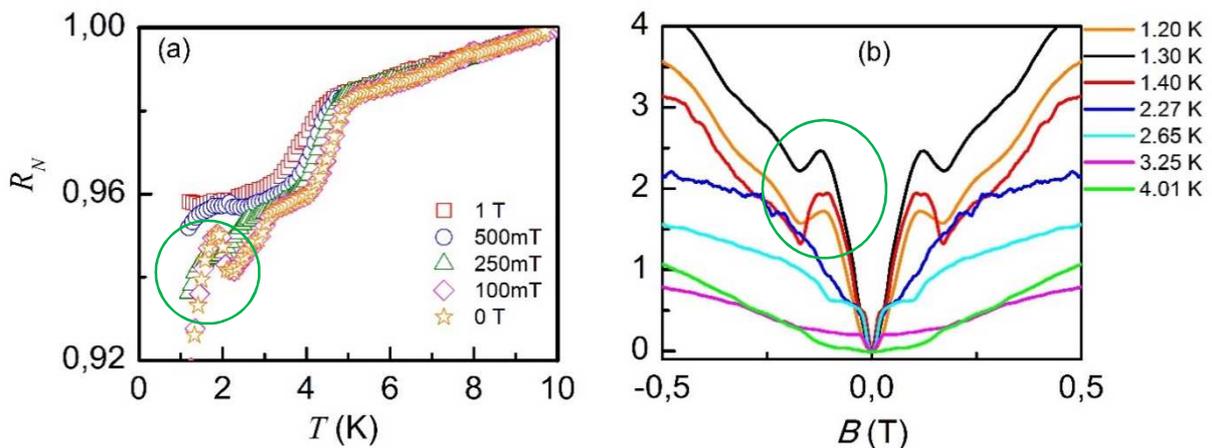


Figura 4.27: Comparação entre as curvas (a) de resistência elétrica normalizada em função da temperatura para campos magnéticos diferentes e (b) curvas de MR para campo variando entre 0 e 0,5 T para temperaturas entre 1,2 K e 4,01 K.

Já nas temperaturas 3,25 K; 2,65 K e 2,27 K a magnetorresistência exibe comportamento característico de antilocalização, WAL, Figura 4.26. O efeito de WAL em baixos campos nas curvas de MR de isolantes topológicos tem sido descrito pela equação de HLN “simplificada” conforme mencionada no Capítulo 2, porém não foi possível ajustar as curvas exibidas na Figura 4.26 com essa equação. A Figura 4.28 exibe os ajustes das curvas de magnetocondutividade para as temperaturas de 3,25 K, 2,65 K e 2,27 K realizados com a equação HLN original, Equação 2.5 exibida no Capítulo 2. Zhang et al [68] também obtiveram melhor ajuste em curvas de magnetocondutividade dos filmes de Bi₂Te₃ através dessa mesma equação, mostrando que a equação de HLN simplificada não é adequada para descrever o efeito de WAL, nos filmes de Bi₂Te₃ estudados por eles. No caso do trabalho de Zhang, as amostras mensuradas foram crescidas sobre substratos de SrTiO₃ e com espessura de 55 nm.

O melhor ajuste obtido, para as três temperaturas mencionadas no parágrafo anterior, foi somando a Equação 2.5 duas vezes, considerando um canal de *bulk* e outro de superfície. Os parâmetros encontrados em cada temperatura através dos ajustes são exibidos na Tabela 4.5. Em ajustes realizados com a equação de HLN em isolantes topológicos os valores de α obtidos encontram-se entre -0,4 e -1,1 [62-64]. $\alpha = -0,5$ indica um único estado de superfície e $\alpha = -1,1$ indica tanto que a superfície inferior e superior contribuem para o transporte ou que a superfície e *bulk* contribuem juntamente. Nos ajustes realizados, nesse trabalho, os valores encontrados para α não mudam muito com a temperatura. Para $T = 2,65$ K, por exemplo, $\alpha = 0,52405$ e $\alpha = -0,5500$. Os valores positivos e negativos de α correspondem ao efeito de WL e WAL, respectivamente, que caracterizam a contribuição de um canal de condução por *bulk* e outro de superfície.

O parâmetro B_e está relacionado com L_e , que é a distância percorrida por um elétron antes dele sofrer espalhamento elástico e mudar seu momento, através da seguinte relação

$$L_e = \frac{\hbar}{4eB_e}. \quad (4.7)$$

B_e é usado como parâmetro de ajuste nesse trabalho e os valores encontrados para L_e , tanto para temperaturas diferentes quanto para o bulk e para superfície, se encontram na Tabela 4.6 e não mudam muito. Seu valor variou entre 17,3666 nm e 20,8094 nm. O valor calculado de L_e , considerando a concentração de portadores e mobilidades encontradas por efeito Hall para o filme de Bi₂Te₃, Figura 4.25, e massa efetiva de $0,31m$ [28], foi de 25,6074 nm. Como pode-se observar os valores de L_e obtidos pelos ajustes encontram-se próximos ao calculado o que indica

que os ajustes são consistentes. Na Tabela 4.6 também são apresentados os valores das distâncias percorridas pelos elétrons antes de perderem sua coerência de fase, L_ϕ , e antes de sofrerem espalhamento devido ao acoplamento spin-órbita, L_{SO} .

Observa-se na Tabela 4.6 que a condição $L_\phi \gg L_e$, que caracteriza o regime difusivo quântico, é satisfeita, onde o elétron mantém sua coerência de fase depois de espalhar várias vezes. Nos ajustes realizados verifica-se que $L_{SO} < L_e$ o que indica que o processo de relaxação do spin ocorre bem mais rápido que o espalhamento elástico, isso ocorre porque os isolantes topológicos, como no caso o Bi_2Te_3 , possuem um forte acoplamento spin-órbita [68]. Valores de L_ϕ já foram obtidos por ajuste através da equação HLN e Zhao *et al* obtiveram $L_\phi = 188$ nm a $T = 4$ K para o Bi_2T_3 de espessura igual a 20 nm e Zhang *et al* obtiveram $L_\phi = 178$ nm na temperatura de 1,5 K, os valores obtidos, nesse trabalho, são maiores, por exemplo, $L_\phi = 405,65139$ nm para $T = 2,27$ K. Isso pode estar relacionado a quantidade de impurezas presentes nos filmes, os valores encontrados indicam que o filme estudado, nesse trabalho, apresenta uma menor quantidade de impurezas com relação ao estudado por e Zhang *et al*.

Os ajustes obtidos através da Equação 2.5, apresentada no Capítulo 2, nas temperaturas 2,27 K; 2,65 K e 3,25 K, Figura 4.28 (a), (b) e (c), respectivamente, são melhores nas regiões entre 100 mT e 1 T, porém abaixo de 100 mT os ajustes não são possíveis, como verifica-se no *inset* dessas figuras, exceto para $T = 3,25$ K. Esses *insets* mostram uma pequena região onde a magnetocondutividade não muda com o campo magnético (platôs). Regiões como essas já foram observadas em filmes de $(\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5})_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Te}$ que apresentam uma transição para supercondutividade devido à presença do In [82]. Isto é uma indicação de que, no caso do efeito observado na amostra investigada, neste trabalho, esses platôs ocorrem devido à supercondutividade, presente nos filmes de Bi_2Te_3 , induzida pela difusão dos contatos de In. Além disso, eles são observados em temperaturas abaixo da T_c do In, o que justifica o fato da equação não ajustar muito bem nessa região, já que o modelo no qual a equação é baseada não prevê a presença de supercondutividade.

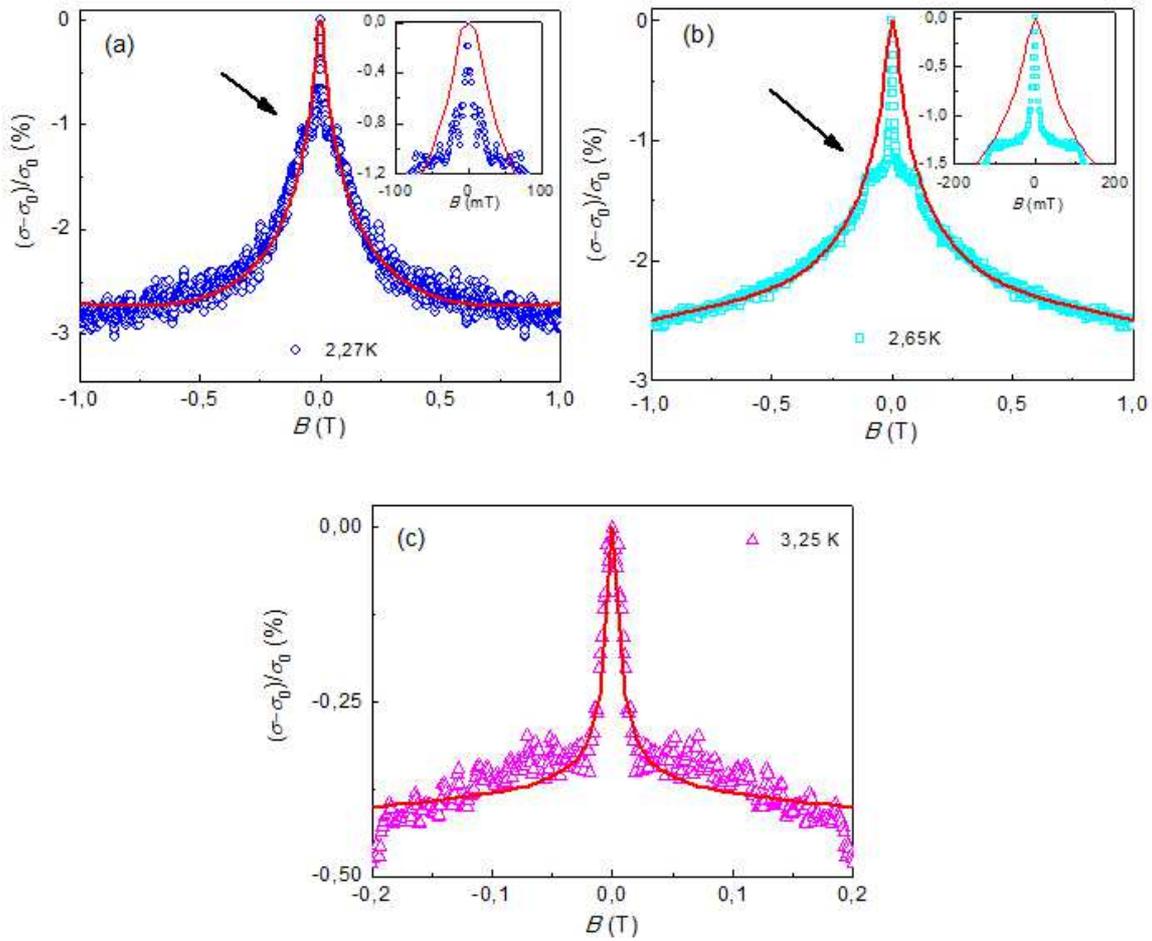


Figura 4.28: Ajuste das curvas de magnetocondutividade para as temperaturas (a) 2,27 K (b) 2,65 K e (c) 3,25 K usando a Equação 2.5 (linha em vermelho). Os inset em (a) e em (b) indicam as regiões de baixo campo.

Tabela 4.5: Parâmetros α , B_e , B_ϕ , B_{SO^X} e B_{SO^Z} obtidos dos ajustes utilizando o modelo proposto por HLN, Equação 2.5.

T (K)	α	B_e (T)	B_ϕ (mT)	B_{SO^X} (T)	B_{SO^Z} (T)
2,27	0,52	0,45	0,94	7,00	0,09
2,27	-0,55	0,55	1,0	5,00	0,01
2,65	0,52	0,45	0,94	0,89	0,09
2,65	-0,55	0,55	1,0	8,00	0,01
3,25	0,55	0,55	1,1	0,89	0,09
3,25	-0,55	0,38	1,1	0,38	0,09

Tabela 4.6: Distância percorrida pelo elétron antes de sofrer espalhamento elástico, inelástico e devido ao acoplamento spin-órbita, L_e , L_ϕ e L_{SO} , respectivamente, calculados através dos dados apresentados da Tabela 4.5 e Equação 4.7.

T	L_e	L_ϕ	L_{SO}
(K)	(nm)	(nm)	(nm)
2,27	19,1	418,4	4,6
2,27	17,4	405,7	5,7
2,65	19,1	418,4	13,6
2,65	17,4	405,7	4,5
3,25	17,4	379,0	13,6
3,25	20,8	383,3	20,8

Embora o modelo teórico seja limitado por não prever a mistura de efeitos, porém, ainda assim, extraiu-se parâmetros importantes para determinar a dinâmica do transporte eletrônico em filmes de Bi_2Te_3 . Estes resultados também fornecem uma breve descrição do transporte, via estados de superfície, nestes filmes. É importante salientar que estas medições só são possíveis devido às características muito especiais da amostra, *i.e.*, substrato utilizado, espessura do filme e tempo de exposição da atmosfera, conforme descrito neste capítulo e no Capítulo 3.

Capítulo 5

CONCLUSÃO

Este trabalho consistiu no estudo do efeito de fotocondutividade em filmes de Bi_2Te_3 e de PbTe do tipo p não dopado e dopado com BaF_2 para T_D entre $630\text{ }^\circ\text{C}$ a $770\text{ }^\circ\text{C}$ e no estudo de magnetotransporte em filme de Bi_2Te_3 para $T < 10\text{ K}$, com o intuito de verificar a presença de estados de superfície nessa amostra. Os resultados exibidos no Capítulo 4 mostraram que todos os filmes estudados são sensíveis à luz e apresentam fotocondutividade mensurável quando iluminados por um *led* azul.

Inicialmente foram analisados os filmes de PbTe com e sem dopagem com BaF_2 . Essa análise mostrou que todos esses filmes exibem fotocondutividade positiva à temperatura ambiente. Porém, os filmes dopados com BaF_2 nas temperaturas de $630\text{ }^\circ\text{C}$, $650\text{ }^\circ\text{C}$ e $670\text{ }^\circ\text{C}$ exibem fotocondutividade negativa logo após o aparecimento da fotocondutividade positiva o que não aconteceu com os filmes sem dopagem e dopados com BaF_2 com T_D de $730\text{ }^\circ\text{C}$, $750\text{ }^\circ\text{C}$ e $770\text{ }^\circ\text{C}$, onde a fotocondutividade estabilizou, atingindo o regime estacionário. Foi verificado que essa mudança ocorreu devido à desordem presente nos filmes de PbTe causada pela dopagem com BaF_2 . A presença de desordem provavelmente modificou a altura da barreira de energia e influenciou no processo de recombinação, ainda com a luz ligada. Assim, pequenos valores de T_D induziram o surgimento do efeito de fotocondutividade negativa, mas valores mais elevados levaram a sua anulação.

Ao retirar a fonte de fotoexcitação todos os filmes, mencionados no parágrafo anterior, exibiram uma queda lenta da condutividade, apresentando fotocondutividade persistente. Como o filme de PbTe do tipo p sem dopagem, assim como os outros, também exhibe PPC, pode-se concluir que esse efeito não ocorreu somente devido à presença de BaF_2 , mas é uma característica intrínseca do material. A influência da dopagem no efeito de PPC foi verificada através do cálculo dos tempos de recombinação, obtidos das curvas de decaimento da fotocondutividade logo após retirar a iluminação dos filmes. Para amostras com valores menores de T_D o tempo de recombinação foi da ordem do τ , obtido para o PbTe sem dopagem, mas as amostras com maior T_D apresentaram tempo de recombinação maior, o que mostrou que o BaF_2 , acima de uma determinada concentração, influencia no tempo de recombinação provavelmente, como já explicado, devido ao aumento da barreira de energia causada pela desordem.

A hipótese do aumento na barreira de energia foi confirmada através do estudo das curvas de fotocondutividade em função do tempo nas temperaturas entre 77 K e 310 K. Através desse estudo, verificou-se que ΔE aumenta de 35 meV para 65 meV da amostra sem dopagem para a mais dopada com BaF₂ ($T_D \sim 770$ °C). Além disso, essas curvas de fotocondutividade mostraram que esses filmes apresentam efeito de fotocondutividade, que diminui quando se resfria os filmes, e PPC em todas as temperaturas medidas. A comparação entre os valores de ΔE obtidos das medições experimentais, para cada amostra, com os valores das alturas médias das barreiras dos *traps* calculadas utilizando o modelo do potencial aleatório concluiu-se que dois fatores são responsáveis pelo aparecimento da fotocondutividade em $T = 300$ K, e pelo desaparecimento da mesma em $T \sim 100$ K. Um desses fatores é a presença de uma barreira de energia, localizada no ponto Γ da zona de Brillouin, abaixo do máximo da banda de valência, ativada por fônons e que deixa de ser efetiva para $T < 150$ K. O outro fator está relacionado à região de estados localizados, que existe devido à desordem gerada nos filmes, durante o crescimento, e pela dopagem com BaF₂, que se encontra localizado em $\sim 2,3$ eV acima do máximo da banda de valência.

O aumento da desordem nos filmes também foi confirmado pelo aumento do FWHM, obtido dos difratogramas de raio X de alta resolução, com o aumento de T_D e por imagens obtidas tanto por MEV quanto por AFM.

Em seguida, a análise realizada no Capítulo 4 mostrou que o filme de Bi₂Te₃, para temperaturas acima de 150 K, exibe fotocondutividade negativa sob iluminação de um *led* azul. O aparecimento desse efeito, nessa amostra, foi atribuído, baseado nos resultados experimentais e na literatura, à abertura de um *gap* de energia no ponto de Dirac, induzida pela iluminação com luz azul. A interação da luz, provavelmente, com os *spins* dos elétrons, causa um enfraquecimento da proteção topológica existente nesse material. Esse enfraquecimento faz com que ocorra um aumento do tempo de espalhamento dos portadores de carga, conduzindo a uma diminuição da condutividade e caracterizando o efeito de fotocondutividade negativa.

Entretanto, apenas observou-se o efeito de fotocondutividade negativa na amostra de Bi₂Te₃, estudada nesse trabalho, porque ela foi exposta por um longo período de tempo à atmosfera. Essa exposição, devido à absorção de nitrogênio, oxigênio e umidade do ar pelo filme, conduziu a um deslocamento do ponto Dirac para mais próximo do nível de Fermi, que, no caso dessa amostra, se encontra localizado na banda de condução. Com o ponto de Dirac mais próximo ao nível de Fermi, a mudança no tempo de espalhamento dos portadores de cargas, induzida pela luz, torna-se perceptível através das medidas elétricas.

A diminuição do efeito de NPC na amostra, com a queda de temperatura, foi atribuída a contribuição tanto do *bulk* quanto da superfície no processo de condução elétrica. Como a condutividade do Bi_2Te_3 , aumenta quando se resfria o filme, a diminuição de σ , causada pela luz, torna-se cada vez mais desprezível para temperaturas mais baixas, $\sigma_L = \sigma_0 + \Delta\sigma$, até que para $T < 200$ K apenas o efeito da temperatura sob a condutividade prevalece e o efeito de NPC não é mais mensurável.

As curvas de magnetorresistência, obtidas das medições do filme de Bi_2Te_3 , exibiram efeito de antilocalização fraca e esse efeito foi bem descrito nesse trabalho pela teoria de Hikami-Larkin-Nagaoka. Através dessa análise, verificou-se mais de um canal de condução presente no filme de Bi_2Te_3 . Os parâmetros obtidos dos ajustes, utilizando o modelo de HLN, mostraram que a condição $L_\phi \gg L_e$, que caracteriza o regime difusivo quântico, foi satisfeita. Além disso, verificou-se que o tempo de espalhamento elástico é maior que o tempo de espalhamento *spin*-órbita, o que indica que relaxação do *spin* ocorre bem mais rápido que o espalhamento elástico, devido ao forte acoplamento *spin*-órbita presente no filme de Bi_2Te_3 .

Nas temperaturas onde se verificou o efeito de WAL, as curvas de magnetorresistência exibiram um platô a baixos campos característico de amostras supercondutoras. Além disso, as medidas de magnetotransporte, em baixas temperaturas, revelaram uma transição abaixo da temperatura crítica de supercondutividade do In, apresentando uma queda na resistência da amostra de Bi_2Te_3 e sugerindo a formação de uma região supercondutora, induzida devido à difusão dos contatos de In para o filme.

Através do estudo das curvas de magnetorresistência, apresentadas pelo filme de Bi_2Te_3 , detectou-se o forte efeito *spin*-órbita do material, a presença de múltiplos canais atuantes no processo de condução, além do efeito de supercondutividade induzida pela difusão dos contatos de In para o material.

Referências Bibliográficas

- [1] K. Sieranski, J. Szatkowski, J. M. Pawlikowski, “*Persistent photoconductivity in high temperature in high resistive Zn₃P₂*”, Journal of Applied Physics, **115**, 083709-1 (2014).
- [2] X. Z. Dang, C. D. Wang, E. T. Yu, K. S. Boutros, J. M. Redwing, “*Persistent photoconductivity and defect levels in n-type AlGa_N/Ga_N heterostructure*”, Applied Physics Letters, **72**, 2745 (1998).
- [3] Y. C. Lee, J. L. Shen, K. W. Chen, W. Z. Lee, S. Y. Hu, K. K. Tiong, and Y. S. Huang, “*Observation of persistent photoconductivity in 2 H Mo Se 2 layered semiconductors*”, Journal of Applied Physics, **99**, 063706 (2006).
- [4] D. Cammi, C. Ronning, “*Persistent photoconductivity in ZnO nanowires on different atmospheres*”, Advances in Condensed Matter Physics, **2014**, 184120 (2014).
- [5] A. N. Vasiliev, T. N. Voloshok, J. K. Warchulska, H. Kageyama, “*Magnetic Counterpart of Persistent Photoconductivity in Narrow-gap Semiconductors*”, Journal of the Physical Society of Japan, **70**, 8, 2242 (2001).
- [6] M. H. Maksimov, L. V. Vassilev, Yu. G. Besedin, T. Dyakov, “*Deep levels and persistent photoconductivity effect in undoped p-type PbTe films*”, Infrared Phys., **31**, 199 (1991).
- [7] J. Z. Li, J. Y. Lin, H. X. Jiang, M. Asif Khan, Q. Chen, “*Persistent photoconductivity in a two-dimensional electron gas system formed by an AlGa_N/Ga_N heterostructure*”, Journal of Applied Physics, **82**, 1227 (1997).
- [8] A. Ya. Shik, “*Photoconductivity of randomly-inhomogeneous semiconductors*”, Sov. Phys. JETP, **41**, 932 (1975).
- [9] M. C. Tarun, F. A. Selim, M. D. McCluskey, “*Persistent photoconductivity in strontium titanate*”, Physical Review Letters, **111**, 187403 (2013).
- [10] E. R. Viana, J. C. González, G. M. Ribeiro, A. G. de Oliveira, “*Photoluminescence and high-temperature persistent photoconductivity experiments in SnO₂ nanobelts*”, The Journal of Physical Chemistry C, **117**, 7844 (2013).
- [11] J. C. González, G. M. Ribeiro, E. R. Viana, P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, K. Guitiérrez, A. Abelenda, F. M. Matinaga, J. P. Leitão, A. F. da Cunha, “*Hopping conduction and persistent photoconductivity in Cu₂ZnSnS₄ thin films*”, J. Phys. D: Appl. Phys., **46**, 1 (2013).
- [12] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava, M. Z. Hasan, “*A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase*”, Nature **452**, 970 (2008).
- [13] H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, S.-C. Zhang, “*Topological insulators in Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ with a single Dirac cone on the surface*”, Nature Physics, **5**, 438 (2009).

- [14] Y. L. Chen, J. G. Analytis, J.-H. Chu, Z. K. Liu, S.-K. Mo, X. L. Qi, H. J. Zhang, D. H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, Z.-X. Shen, “*Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, Bi_2Te_3* ”, Science Reports, **325**, 178 (2009).
- [15] J. G. Checkelsky, Y. S. Hor, M.-H. Liu, D.-X., Qu, R. J. Cava, N. P. Ong, “*Quantum interference in macroscopic crystal of nonmetallic Bi_2Se_3* ”, Phys. Rev. Lett., **103**, 246601 (2009).
- [16] A. A. Taskin, Y. Ando, “*Quantum oscillations in a topological insulators $Bi_{1-x}Sb_x$* ”, Phys. Rev. B, **80**, 085303 (2009).
- [17] S. Barua, K. P. Rajeev, A. K. Gupta, “*Evidence for topological surface states in metallic single crystals of Bi_2Te_3* ”, Journal of Physics: Condensed Matter, **27**, 015601 (2015).
- [18] B. A. Akimov, V. A. Bogoyavlenskiy, L. I. Ryabova, V. ‘N. Vasil’kov, “*Experimental study of negative photoconductivity in n-PbTe (Ga) epitaxial films*”, Phys. Rev., **61**, 16 045 (2000).
- [19] D. Khokhlov, L. Ryabova, A. Nicorici, V. Shklover, S. Ganichev, S. Danilov, V. Bel’kov, “*Terahertz photoconductivity of $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (In)*”, Applied Physics Letters, **93**, 264103 (2008).
- [20] L. Guo, X. Q. Wang, X. T. Zheng, X. L. Yang, F. J. Xu, N. Tang, L. W. Lu, W. K. Ge, B. Shen, L. H. Dmowski, T. Suski, “*Revealing of the transition from n- to p-type conduction of InN:Mg by photoconductivity effect measurement*”, Scientific Reports, **4**, 4371 (2014).
- [21] R. Newman, “*Photoconductivity in Gold-Germanium alloys*”, Physical Review, **94**, 278 (1954).
- [22] H. Zhang, J. Yao, J. Shao, H. Li, S. Li, D. Bao, C. Wang, G. Yang, “*Anomalous photoelectric effect of a polycrystalline topological insulator film*”, Scientific Reports, **4**, 5876 (2014).
- [23] G. Grabeck, Materials Science-Poland, **24**, 591 (2006).
- [24] G. Springholz, G. Bauer, G. Ihninger, “*MBE of high mobility PbTe films and PbTe/ $Pb_{1-x}Eu_xTe$ heterostructures*”, J. Cryst. Growth, **127**, 302 (1993).
- [25] H. Beyer, J. Nurnus, H. Böttner, A. Lambrecht, E. Wagner, G. Bauer, “*High thermoelectric figure of merit ZT in PbTe and Bi_2Te_3 -based superlattices by a reduction of the thermal conductivity*”, Physica E, **13**, 965 (2002).
- [26] Z. Feit, M. McDonald, R. J. Woods, V. Archambault, P. Mak, “*Low threshold PbEuSeTe/PbTe separate confinement buried heterostructure diode lasers*”, Appl. Phys. Lett., **68**, 738 (1996).
- [27] U. A. Mengui, E. Abramof, P. H. O. Rappl, B. Díaz, H. Closs, J. R. Senna, A. Y. Ueta, “*Electrical properties of PbTe doped with BaF_2* ”, Journal of Applied Physics, **105**, 043709-1 (2009).

- [28] B.-L. Huang, M. Kaviani, “*Ab initio and molecular dynamics predictions for electron and phonon transport in bismuth telluride*”, Phys. Rev. B, **69**, 085313 (2004). P. Larson, S. D. Mahanti, M. G. Kanatzidis, “*Electronic structure and transport of Bi₂Te₃ and BaBiTe₃*”, Phys. Rev. B, **61**, 8162 (2000).
- [29] T. M. Tritt, “*Holey and unholey semiconductor*”, Science, **283**, 804 (1999).
- [30] J. A. Hagmann, X. Liu, M. Dobrowolska, J. K. Furdyna, “*Investigation of anomalous magnetoresistance in topological insulator Bi₂Te₃ at the onset of superconductivity in indium contacts*”, Journal of Applied Physics, **113**, 17C724 (2013).
- [31] E. Burstein, S. Perkowitz, M. H. Brodsky, “*The dielectric properties of the cubic IV-VI compound semiconductors*”, Journal de Physique, **29**, C 4-78 (1968).
- [32] G. Grabeck, J. Wróbel, T. Dietl, E. Papis, E. Kamisca, A. Piotrowska, G. Springholz, G. Bauer, Physica E, **13**, 649 (2002).
- [33] KHOKHLOV, D. *Lead chalcogenides physics and applications*. New York: Taylor&Francis, 203. 697 p.
- [34] J. H. Barrett, “*Dielectric constant in perovskite type crystal*”, Physical Review, **86**, 118 (1952).
- [35] R. Dalven. “*A review of the semiconductor properties of PbTe, PbSe, PbS and PbO*”, Infrared Physics, **9**, 141 (1969)
- [36] J. Singleton, E. Kress-Rogers, A. V. Lewis, R. J. Nicholas, E. J. Fantner, G. Bauer, A. Otero, “*Magneto-optical studies of strained PbTe*”, J. Phys. C: Solid State Phys., **19**, (1986).
- [37] F. Herman, R. L. Kortum, I. B. Ortenburger, J. P. Van Dyke, “*Relativistic band structure of GeTe, SnTe, PbTe, PbSe and PbS*”, J. Phys. Colloques, **29**, C4-62 (1968).
- [38] H. S. Dow, M. H. Oh, B. S. Kim, S. D. Park, H. W. Lee, D. M. Wee, “*First-Principles calculation on electronic structure of PbTe*”, International Conference on Thermoelectrics, **90**, (2007).
- [39] G. Martinez, M. Schlüter, M. L. Cohen, “*Electronic structure of PbSe and PbTe. I. Band structures, densities of states, and effective mass*”, Phys. Rev. B, **11**, 651 (1975).
- [40] N. J. Parada, “*Localized defects in PbTe*”, Phys. Rev. B, **3**, 2042 (1971).
- [41] Y. W. Tsang, M. L. Cohen, “*Calculation of the temperature dependence of the energy gaps in PbTe and SnTe*”, Phys. Rev. B, **3**, 1254 (1971).
- [42] V. A. Chitta, W. Desrat, D. K. Maude, B. A. Piot, N. F. Oliveira, Jr., P. H. O. Rappl, A. Y. Ueta, and E. Abramof, “*Multivalley transport and the integer quantum Hall effect in a PbTe quantum well*”, Phys. Rev. B, **72**, 195326 (2005).

- [43] M. L. Peres, H. S. Monteiro, V. A. Chitta, S. de Castro, U. A. Mengui, P. H. O. Rappl, N. F. Oliveira, Jr., E. Abramof, and D. K. Maude, “*Experimental investigation of spin-orbit coupling in n-type PbTe quantum wells*”, Journal Appl. Phys. **115**, 093704 (2014).
- [44] J. M. Schneider, M. L. Peres, S. Wiedmann, U. Zeitler, V. A. Chitta, E. Abramof, P. H. O. Rappl, S. de Castro, D. A. W. Soares, U. A. Mengui, N. F. Oliveira, Jr., “*Systematic study of doping dependence on linear magnetoresistance in p-PbTe*”, Appl. Phys. Lett., **105**, 162108 (2014).
- [45] S. Urazhdin, D. Bilc, S. D. Mahanti, S. H. Tessmer, “*Surface effects in layered semiconductors Bi₂Se₃ and Bi₂Te₃*”, Phys. Rev. B, **69**, 085313 (2004).
- [46] P. Larson, S. D. Mahanti, M. G. Kanatzidis, “*Electronic structure and transport of Bi₂Te₃ and BaBiTe₃*”, Phys. Rev. B, **61**, 8162 (2000).
- [47] J. E. Moore, “*The birth of topological insulator*”, Nature **464**, 194 (2010).
- [48] D.-X. Qu, Y. S. Hor, J. Xiong, R. J. Cava, N. P. Ong, “*Quantum oscillations and Hall anomaly of surface states in topological insulator Bi₂Te₃*”, Science Reports, **329**, 821 (2010).
- [49] O. Caha, A. Dubroka, J. Humlíček, V. Holý, H. Steiner, M. Ul-Hassan, J. S.-Barriga, O. Rader, T. N. Stanislavchuk, A. A. Sirenko, G. Bauer, G. Sringholz, “*Growth, structure and electronic properties of epitaxial bismuth telluride topological insulator films on BaF₂ (111) substrate*”, Cryst. Growth Des., **13**, 3365 (2013).
- [50] S. K. Mishra, S. Satpathy, O. Jepsen, “*Electronic structure and thermoelectric properties of bismuth telluride and bismuth selenide*”, J. Phys.: Condens. Matter, **9**, 461 (1997).
- [51] S. J. Youn, A. J. Freeman, “*First-principles electronic structure and its relation to thermoelectric properties of Bi₂Te₃*”, Phys. Rev. B, **63**, 085112 (2001).
- [52] G. Wang, X.-G. Zhu, Y.-Y. Sun, Y.-Y. Li, T. Zhang, J. Wen, X. Chen, K. He, L.-L. Wang, X.-C. Ma, J.-F. Jia, S. B. Zhang, Q.-K. Xue, “*Topological insulator thin films of Bi₂Te₃ with controlled electronic structure*”, Adv. Mater., **23**, 2929 (2011).
- [53] S. Cho, Y. Kim, A. DiVenere, G. K. Wong, J. B. Ketterson, J. R. Meyer, “*Antisite defects of Bi₂Te₃ thin films*”, Appl. Phys. Letters, **10**, 1401 (1999).
- [54] P. Dziawa, B. J. Kowalski, K. Dybko, R. Buczko, A. Szczerbakow, M. Szot, E. Łusakowska, T. Balasubramanian, B. M. Wojek, M. H. Berntsen, O. Tjernberg, T. Story, “*Topological crystalline insulator states in Pb_{1-x}Sn_xSe*”, Nature Materials **11**, 1023 (2012).
- [55] X.-L. Qi, S.-C. Zhang, S. C, “*Topological insulator and superconductors*”, Rev. Mod. Phys. **83**, 1057 (2011).
- [56] S.-Y. Xu, Y. Xia, L. A. Wray, S. Jia, F. Meier, J. H. Dil, J. Osterwalder, B. Slomski, A. Bansil, H. Lin, R. J. Cava, M. Z. Hasan, “*Topological phase transition and texture inversion in a tunable topological insulator*”, Science **332**, 560 (2011).

- [57] I. Garate, M. Franz, “*Inverse spin-galvanic effect in the interface between a topological insulator and a ferromagnet*”, Phys. Rev. Lett. **104**, 146802 (2010).
- [58] L. Fu, C. L. Kane, “*Topological insulators with inversion symmetry*”, Phys. Rev. B **76**, 045302 (2007).
- [59] M. Z. Hasan, C. L. Kane “*Colloquium: Topological Insulators*”, Reviews of Modern Physics, **82**, 3045 (2010)].
- [60] M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X.-L. Qi, S.-C. Zhang, “*Quantum spin hall insulator states in HgTe quantum wells*”, Science **318**, 766 (2007).
- [61] A. Roth, C. Brüne, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, J. Maciejko, X.-L. Qi, S.-C. Zhang, “*Nonlocal transport in the quantum spin hall state*”, Science **325**, 294 (2009).
- [62] H.-Z. Lu, S.-Q. Shen, “*Weak localization of bulk channels in topological insulator thin films*”, Physical Review B **84**, 125138 (2011).
- [63] M. V. Berry, “*Quantal phase factors accompanying adiabatic changes*”, Proc. R. Soc. Lond. A, **392**, 45 (1984).
- [64] S.-P. Chiu, J.-J. Lin, “*Weak antilocalization in topological insulator Bi₂Te₃ microflakes*”, Phys. Rev. B, **87**, 035122 (2013).
- [65] J. Wang, A. M. DaSilva, C. -Z. Chang, K. He, J. K. Jain, N. Samarth, X.-C Ma, Q.-K. Xue, M. H. W. Chan, “*Evidence for electron-electron interaction in topological insulator thin films*”, Physical Review B, **83**, 245438 (2011).
- [66] Y. Zhao, C.-Z. Chang, Y. Jiang, A. DaSilva, Y. Sun, H. Wang, Y. Xing, Y. Wang, K. He, X. Ma, Q.-K. Xue, J. Wang, “*Demonstration of surface transport in a hybrid Bi₂Se₃/Bi₂Te₃ heterostructure*”, Scientific Reports, **3**, 1 (2013).
- [67] S. Hikami, A. I. Larkin, Y. Nagaoka, “*Spin-orbit interaction and magnetoresistance in the two dimensional random system*”, Prog. Theor. Phys., **63**, 707 (1980).
- [68] S. X. Zhang, R. D. McDonald, A. Shekhter, Z. X. Bi, Y. Li, Q. X. Jia, S. T. Picraux, “*Magneto-resistance up to 60 Tesla in topological insulator Bi₂Te₃ thin films*”, Appl. Phys. Lett., **101**, 202403 (2012).
- [69] BUBE, R. H. *Photoelectronic properties of semiconductors*. New York: Cambridge University Press, 1992. 318 p.
- [70] CHU, J., SHER, A. *Device physics of narrow gap semiconductors*. New York: Springer, 2010. 506 p.
- [71] I. M. Makintosh, “*Phonon-radiative recombination in PbSe, PbTe and PbS*”, Communicated, (1955).

- [72] K. Lischk, W. Huber, “*Auger recombination in PbTe*”, Journal of Applied Physics, **48**, 2632 (1977).
- [73] C. Santos, P. A. Suzuki, K. Strecker, S. Kycia, C. R. M. Silva, “Caracterização estrutural por difração de raios X de alta resolução de SiAlONs sinterizados com diferentes aditivos”, Cerâmica, **51**, 313 (2005).
- [74] ÚRSULA ANDRÉIA MENGUI, **Processos litográficos em filmes epitaxiais de compostos IV-VI para medidas hall e o estudo da dopagem do telureto de chumbo com fluoreto de bário**. 2009. 150 f. Tese (Doutorado em Engenharia e tecnologia), Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São Jose dos Campos, 2009.
- [75] HOLLER, F. James; SKOOG, Douglas A.; CROUCH, Stanley R. *Principles of instrumental analysis* 6th edition. Tradução de PASQUINI, Celio, et al. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009, Cap 21. p. 603 - 640.
- [76] A. M. C. Paquim, A. M. O. Brett, “Microscopia eletrônica de força atômica de moléculas de DNA adsorvidas na superfície de HOPG”, Química, 39.
- [77] Manual Nonosurf easyScan 2, AFM operating instructions for SPM control software version 3.0.
- [78] R.-S. Chen, Y.-L. Liu, C-H. Chan, Y-S. Huang, “*Photoconductivities in anatase TiO₂ nanorods*”, App. Phys. Letters, 105, 153107 (2014).
- [79] M. Brahlek, Y. S. Kim, N. Bansal, E. Edrey, S. Oh, “*Surface versus bulk state in topological insulator Bi₂Se₃ under environmental disorder*”, Applied Physics Letters, **99**, 012109 (2011).
- [80] A. Suguna, K. N. Shrivastava, “*Theory of recombination time in electron-hole drops in indirect-band-gap semiconductors*”, Physical Review B, **22**, 2343 (1980).
- [81] J. Einsenstein, “*Superconducting elements*”, Reviews of Modern Physics, **26**, 277 (1954).
- [82] V. I. Kaidanov, Y. I. Ravich, Sov. Phys. Usp., **28**, 31 (1985).