

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

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Propriedades de transporte elétrico no composto  
semicondutor  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  na região de inversão de  
bandas**

**Matheus José da Silva**

Itajubá, Setembro de 2015

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

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Propriedades de transporte elétrico no composto  
semicondutor  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  na região de inversão de  
bandas**

**Matheus José da Silva**

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

Orientador: **Marcelos Lima Peres**

Co-orientador: **Demétrio Artur Werner Soares**

Curso: **Materiais para Engenharia**

Área de Concentração: **Não-Metals**

Itajubá, Setembro de 2015

M.G. - Brasil



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

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Propriedades de transporte elétrico no composto  
semicondutor  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  na região de inversão de  
bandas**

**Matheus José da Silva**

Dissertação aprovada por banca examinadora em 25  
de setembro de 2015, conferindo ao autor o título de  
*Mestre em Materiais para Engenharia*

**Banca Examinadora:**

Dr. Marcelos Lima Peres (UNIFEI)

Dr. Demétrio Artur Werner Soares (UNIFEI)

Dr. Manoel Ribeiro da Silva (UNIFEI)

Dr. Eduardo Abramof (INPE)

Itajubá, Setembro de 2015

# Agradecimentos

À Deus.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Marcelos Lima Peres e Prof. Dr. Demétrio Artur Werner Soares. Agradeço pelos ensinamentos, presença na minha formação, paciência, pelas discussões enriquecedoras, pela amizade e por confiarem a mim este trabalho de dissertação.

Aos meus pais e irmãos pelo apoio por tudo que já fizeram para minha formação acadêmica e pessoal.

A minha esposa pelo suporte emocional e sempre presente com puxões de orelha e compreensão da minha ausência em alguns momentos, e também nossa futura filha que já está presente e me acompanha nessa jornada.

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

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

As colegas de laboratório Suelen e Paula pela convivência e pela ajuda nas discussões e procedimentos experimentais, e ao Pedro pela confecção de algumas figuras apresentadas neste trabalho.

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.

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.

*“One shouldn’t work on semiconductors, that is a filthy mess; who knows whether any semiconductors exist”*

(Wolfgang Pauli)

## Resumo

Neste trabalho é apresentado um estudo sobre as propriedades de transporte elétrico na liga semicondutora  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  do tipo  $p$  para concentrações de Sn variando de 0 a 100%. Destaca-se o fenômeno de inversão de bandas de energia que, para uma dada composição intermediária da liga e numa dada temperatura, a energia do *gap* anula-se, neste ponto as bandas de energia são ressonantes e, à medida que temperatura diminui, as bandas se cruzam de modo que a  $L_6^+$ , que corresponde à banda de valência no PbTe, torna-se a banda de condução no SnTe. O inverso ocorre com a banda  $L_6^-$ . Vários modelos foram propostos para explicar esse fenômeno e, atualmente, o modelo mais aceito é o modelo DMS que leva o nome dos propositores (Dimmock, Melngailis e Strauss). Para verificar a validade deste modelo, foram realizadas medidas de resistência elétrica em função da temperatura. As mudanças observadas na inclinação da curva obtida sugerem que o ponto correspondente ao menor valor da resistividade deva ser o ponto de inversão destas bandas de energia. Outro fenômeno observado nas medições realizadas nesta liga semicondutora é a fotocondutividade negativa (NPC – *Negative Photoconductivity*). Quando um sinal luminoso com energia maior ou igual ao do *gap* incide na amostra, observa-se uma diminuição na condutividade elétrica. Propõe-se que tal efeito é devido a uma redistribuição de cargas mediada pelos estados aceitadores e doadores existentes dentro da faixa do *band gap*. Para o estudo da NPC as amostras de  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  foram irradiadas com diferentes comprimentos de onda (comprimentos de onda na faixa do visível, azul, e do infravermelho). Observou-se uma queda na condutividade elétrica, com diferentes amplitudes que dependeram da concentração de Sn na amostra e o tipo de radiação utilizada. Um modelo é proposto para descrever este fenômeno. As amostras utilizadas neste trabalho foram crescidas sobre um substrato de  $BaF_2$  epitaxia de feixe molecular usando fontes sólidas de PbTe, SnTe e Te. Para a coleta e tratamento dos dados, utilizou-se o método de Van der Pauw na caracterização elétrica das amostras utilizadas, estas com diversas concentrações de Sn e, também em função da temperatura. Finalmente são apresentados os resultados da resistividade, mobilidade, concentração de portadores e fotocondutividade, bem como suas análises e os modelos mencionados acima.

Palavras-chave:  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ , semicondutor, inversão de bandas, fotocondutividade negativa

## Abstract

On this work is presented a study on the electrical transport properties in the semiconductor alloy  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  *p*-type with Sn to concentrations ranging from 0 to 100%. Noteworthy is the inversion phenomenon of energy bands for a given intermediate alloy composition and a given temperature, the energy gap is canceled at this point the energy bands are resonant and as temperature decreases, the bands intersect so that the  $L_6^+$ , which corresponds to the valence band in PbTe, becomes the conduction band in SnTe. The opposite occurs with  $L_6^-$  band. Several models have been proposed to explain this phenomenon and currently the most accepted model is the DMS model that bears the name of proponents (Dimmock, Melngailis and Strauss). To check the validity of this model were performed electrical resistance measurements as a function of temperature. Observed changes in the curve slope obtained suggest that the point corresponding to the lower value of the resistivity should be the point of band inversion. Another phenomenon observed in measurements performed in this semiconductor alloy is negative photoconductivity (NPC - Negative Photoconductivity). When a light signal with energy greater than or equal to the gap falls in the sample, it was observed a decrease in electrical conductivity. It is proposed that this effect is due to a redistribution of charge mediated by acceptor and donor states within the band gap range. To study the NPC samples  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  were irradiated with different wavelengths (wavelengths in the visible range, blue, and infrared). A drop in conductivity was observed with different amplitudes depended on the Sn concentration in the sample and the type of radiation used. A model is proposed to describe this phenomenon. The samples used in this study were grown on a substrate  $\text{BaF}_2$  by molecular beam epitaxy using solid sources of PbTe, SnTe and Te. For the collection and processing of data, we used the method of Van der Pauw in electrical characterization of samples. Finally we present the results of resistivity, mobility, carrier concentration and photoconductivity as well as their analysis and models mentioned above.

**Keywords:**  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ , semiconductor, band inversion, negative photoconductivity



# Lista de Figuras

Figura 1.1 - Estrutura cristalina do sal de rocha NaCl com a simetria de rede CFC para liga PbSnTe, onde átomos de Sn entram por substituição aos de Pb na rede cristalina.....	16
Figura 1.2 - Expansão do diagrama de fase da liga em torno da composição estequiométrica. O excesso de metal atribui ao semiconductor o caráter n e o excesso de Te o caráter p. Nota-se também que quanto maior o valor a concentração de Sn, maior é o desvio para o caráter p.....	17
Figura 1.3 - Estrutura de Banda do PbTe, PbSnTe e SnTe esquematizando a inversão de bandas.....	17
Figura 1.4 - Dependência da energia do gap para a concentração de Sn na liga $Pb_{1-x}Sn_xTe$ . Adaptado de [14]. .....	19
Figura 1.5 - Modelo de inversão de bandas com respectivos pontos da Zona de Brillouin em $T = 12$ K. Adaptado de [6]. .....	20
Figura 1.6 - Dependência da resistividade com a temperatura para a liga $Pb_{0,61}Sn_{0,39}Te$ , o ponto onde a inversão deve ocorrer é representado por $T_B$ .....	20
Figura 1.7 - Temperatura para região de inversão de bandas prevista pelo modelo DMS em função do teor de Sn (linha sólida) e a temperatura onde ocorreu o mínimo na curvas experimentais de resistividade (quadrados) obtidas por Abramof et al. em [1]. .....	21
Figura 1.8 - Dependência da resistividade com a temperatura, $\beta$ representa o coeficiente de ajuste para a temperatura, e $T_0$ o ponto previsto para a ocorrência de inversão de bandas para filmes do tipo p de $Pb_{1-x}Sn_xSe$ com $x = 0,23$ .....	23
Figura 1.9 - Representação esquemática do fenômeno de fotocondutividade, onde uma energia radiante promove elétrons da banda de valência para banda de condução. ....	24
Figura 1.10 - Efeito de fotocondutividade negativa presente em uma amostra com 15% de Sn sob iluminação de um led infravermelho a 200K. As setas indicam quando o led é ligado e desligado.....	25
Figura 1.11 - Representação dos níveis de energia dos passos envolvidos na NPC de acordo com Stockmann.....	26
Figura 1.12 - Principais mecanismos de recombinação apresentados por semicondutores. ....	29
Figura 2.1 - Representação da medida de tensão Hall em uma amostra metálica.....	32
Figura 2.2 - Representação de uma amostra com o contatos preparados para medidas com o método Van der Pauw. ....	34
Figura 2.3 - Representação simplificada de uma amostra com os contatos elétricos utilizando geometria Van der Pauw e o led utilizado para iluminação perpendicular da amostra. ....	37

Figura 3.1 – (a) Resistividade elétrica ( $\rho$ ) para amostras de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ em função da temperatura. Em altas temperaturas a amostra apresenta comportamento metálico, em (b) a região onde uma nova transição próxima a 50 K é destacada para as curvas com $x \sim 0.57$ e $0.69$ .	41
Figura 3.2 - As curvas tracejadas representam o ajuste para a resistividade das amostras com $x \sim 0.40$ e $0.57$ .	41
Figura 3.3 - Ajuste de $\mu \sim T^{-\alpha}$ para curvas de mobilidade para amostras de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ do tipo p com $x \sim 0.4, 0.57, 0.69$ . Para altas temperaturas o principal mecanismo de espalhamento é por fônons ( $\mu \sim T^{-2.5}$ ).	42
Figura 3.4 - Concentração de buracos em função da temperatura. Para a amostra com $x \sim 0.40$ de Sn a concentração de buracos permanece quase constante, para as outras amostras há uma queda e logo um crescimento exponencial, devido a excitação térmica.	43
Figura 3.5 - Resistividade em função do tempo para amostras com concentrações 0.0, 0.15 e 0.41 de Sn. Nota-se para PbTe uma fotocondutividade positiva e persistente, e para concentrações com Sn o efeito de fotocondutividade negativa e o efeito não persiste quando o led é desligado.	44
Figura 3.6 - Resistividade para amostra com $x \sim 0.41$ de Sn, as setas em azul indicam o led ligado e as setas pretas o led desligado. Quando o led é desligado, logo os valores da resistividade voltam ao equilíbrio, a luz atua na amostra como uma chave que liga e desliga o efeito de NPC.	45
Figura 3.7 - Efeito de NPC para amostras iluminadas com led azul, concentração de 0.40 de Sn em (a) e 0.15 em (b). As seta indica o momento em que o led é desligado. Para ambas amostras a amplitude das curvas é diminuída com o decréscimo na temperatura, sendo a queda na resistividade mais pronunciada na amostra com maior concentração de Sn, e para as duas amostras não há persistência na NPC.	45
Figura 3.8 - (a) Representação da NPC para amostra com $x \sim 0.15$ , há uma independência da temperatura para valores entre 200 e 300 K. Em (b) a mudança na inclinação da curva da resistência sugere a mudança de comportamento da NPC.	46
Figura 3.9 - Efeito de NPC para amostras com $x \sim 0.40$ e $0.15$ . Com iluminação feita com o led infravermelho o efeito de NPC é sempre mais pronunciado para ambas amostras em relação ao led azul.	47
Figura 3.10 - A promoção de elétrons para a banda de condução gera buracos na banda de valência. Os buracos e elétrons gerados, se recombinam em um nível próximo e acima da banda de valência atuando como centros espalhadores. Estes centros espalhadores reduzem a mobilidade dos buracos causando a NPC.	48
Figura 3.11 - Para temperaturas abaixo de 200 K, a amplitude da NPC aumenta (condutividade diminui), em função da menor excitação térmica dos elétrons para o nível $\Delta\varepsilon$ .	48
Figura 3.12 - Modelo para amostra iluminada com led azul. Os elétrons são aprisionados em armadilhas em níveis acima da banda de condução, gerando uma competição entre o efeito positivo e negativo.	49

Figura 3.13 - Efeito de NPC observado para três frequências de radiação diferentes. Para luz com maior energia de radiação o efeito negativo é menos pronunciado, causado pelo aprisionamento de elétrons em armadilhas acima da banda de condução. .... 49

Figura 3.14 - Raio x para amostra de PbTe e com  $x \sim 0.40$  de Sn. A maior largura do pico para amostra com concentração de estanho indica maior desordem no sistema devido a adição de Sn. .... 50

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Propriedades físicas para amostras de PbTe e SnTe a 300 K.....	16
Tabela 2: Parâmetros para ajuste das curvas de mobilidade, calculadas com auxílio do programa computacional Mathcad. ....	40

## Siglas

ARPES	Angle-resolved photoemission Spectroscopy
BaF <sub>2</sub>	Fluoreto de Bário
CdS	Sulfeto de Cádmio
CdSe	Seleneto de Cádmio
CFC	Cúbica de face centrada
DMS	Dimmock, Melngailis e Strauss
GaAs	Arseneto de Gálio
HWE	Hot Wall Epitaxy
INPE	Instituto Nacional de Pesquisa Espaciais
InSb	Antimoneto de Índio
LAS	Laboratório Associado de Sensores
Led	Diodo emissor de luz
LPE	Liquid Phase Epitaxy
MBE	Epitaxia por Feixe Molecular
NPC	Negative Photoconductivity
Pb <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> Te	Telureto de Chumbo Estanho
PbTe	Telureto de Chumbo
SnTe	Telureto de Estanho
TI	Isolante Topológico
UNIFEI	Universidade Federal de Itajubá

# Sumário

Capítulo 1 .....	15
<b>Introdução</b> .....	15
<b>1.1 Propriedades físicas</b> .....	15
<b>1.2 Inversão de Bandas de Energia</b> .....	18
<b>1.3 Fotocondutividade Negativa</b> .....	23
<b>1.4 Tipos de recombinação</b> .....	27
Capítulo 2 .....	30
<b>Materiais e Métodos</b> .....	30
<b>2.1 Crescimento das amostras</b> .....	30
<b>2.2 Caracterização Elétrica</b> .....	31
<b>2.3 Modelo de Dixon Modificado</b> .....	35
<b>2.4 Medidas de Fotocondutividade</b> .....	37
Capítulo 3 .....	39
<b>Resultados</b> .....	39
<b>3.1 Inversão de Bandas de Energia</b> .....	39
<b>3.2 Medições de fotocondutividade</b> .....	43
Capítulo 4 .....	51
<b>Conclusões</b> .....	51
Referências Bibliográficas .....	52

# Capítulo 1

## Introdução

Dispositivos baseados no semicondutor  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  têm sido utilizados para o desenvolvimento de sensores de infravermelho onde o controle da largura do *gap* em função da composição de Sn e da temperatura permite a sintonia do comprimento de onda na faixa 3 a  $14\mu\text{m}$  [1-3]. Esta propriedade faz com que esse composto seja viável para aplicações em lasers, foto-resistores e espectroscopia de alta resolução. Devido às propriedades particulares deste composto, a investigação de novos fenômenos no  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  ainda despertam bastante interesse. Atualmente há uma busca por fontes alternativas de conversão de energia, e dispositivos termoelétricos são materiais estratégicos nesse ramo da tecnologia, onde esta liga semicondutora é aplicada [3,4]. Com relação à pesquisa em física básica, o  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  tem despertado bastante interesse devido ao forte efeito de acoplamento spin-órbita que leva a um efeito de inversão de bandas [5]. Nesta região, a dinâmica de portadores de carga se torna complexa e ainda precisa ser investigada em mais detalhes, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental. Do ponto de vista da pesquisa em física básica, esse material apresenta propriedades muito particulares: o alto valor da constante dielétrica ( $\epsilon \sim 1400$  em 4.2 K) torna o material menos sensível a defeitos na rede cristalina e permite uma blindagem efetiva contra impurezas ionizadas, permitindo a alta mobilidade de portadores de carga [6]. Neste capítulo, será feita uma apresentação de algumas propriedades do  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ , do modelo de inversão de bandas e do efeito de fotocondutividade.

### 1.1 Propriedades físicas

O  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  é um semicondutor de *gap* estreito da família IV-VI, e apresenta a mesma simetria cristalina cúbica de face centrada (CFC) como a do cloreto de sódio (NaCl), ao contrário da maioria dos materiais semicondutores que se apresentam com a estrutura do diamante (Si, Ge, C) ou com a estrutura do ZnSe (grupos III-V e II-VI) [3]. Sobre sua estrutura cristalina, um átomo de Pb e de Te são separados pela metade da aresta do cubo unitário, sendo a sobreposição de duas redes CFC, como ilustrado na Figura 1.1. Na Tabela I são apresentados alguns parâmetros característicos do PbTe e do SnTe. A liga de PbSnTe tem

seus parâmetros com valores intermediários aos apresentados na Tabela I. A formação desse composto semiconductor é dado pela combinação das ligas binárias PbTe e SnTe e seu caráter  $p$  é dado pelo excesso de telúrio na liga, assim como o caráter  $n$  pode ser dado pelo excesso de metal Pb ou Sn, podendo ser melhor representado como  $[(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{0,5+d}\text{Te}_{0,5-d}]$ , onde  $d$  representa o desvio na estequiometria da liga [7]. A Figura 1.2 mostra a expansão do diagrama de fase da liga em torno da composição estequiométrica, nota-se que o excesso de metal confere ao semiconductor o caráter  $n$  e o excesso de Te o caráter  $p$ . Quanto maior o valor de  $x$ , maior é o desvio para o caráter  $p$ .

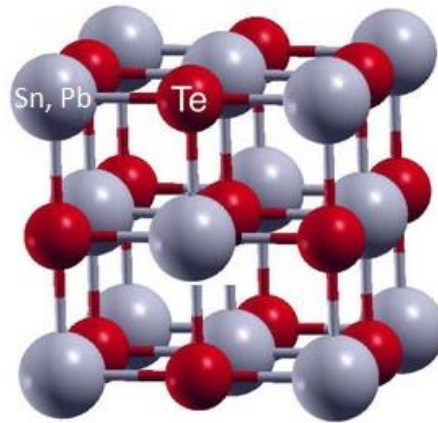


Figura 1.1 - Estrutura cristalina do sal de rocha NaCl com a simetria de rede CFC para liga PbSnTe, onde átomos de Sn entram por substituição aos de Pb na rede cristalina.

Tabela 1: Propriedades físicas para amostras de PbTe e SnTe a 300 K.

Parâmetros	PbTe	SnTe	Referências
Parâmetro de rede (Å)	6,462	6,327	8; 9
Massa atômica (A)	334,80	246,31	2; 7
Constante dielétrica ( $\epsilon$ )	400	1770	2, 10
$E_g$ (eV)	0,319	0,260	2; 7
Massa específica ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	8160	6410	11; 12



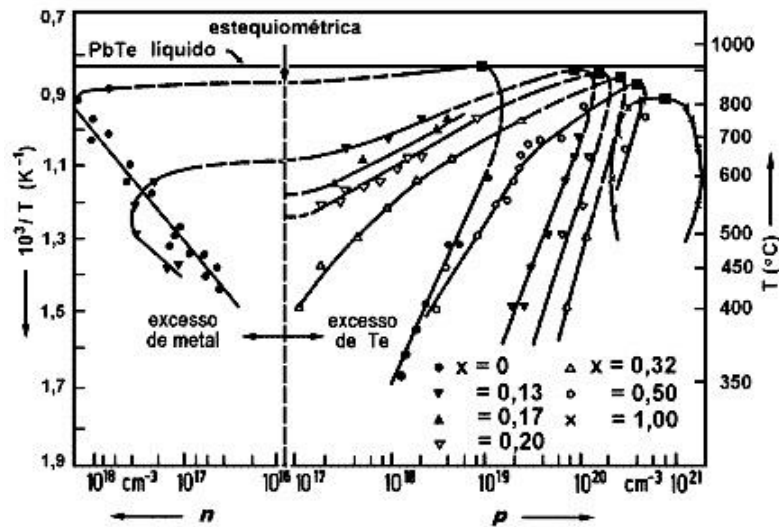


Figura 1.2 - Expansão do diagrama de fase da liga em torno da composição estequiométrica. O excesso de metal atribui ao semiconductor o caráter  $n$  e o excesso de Te o caráter  $p$ . Nota-se também que quanto maior o valor a concentração de Sn, maior é o desvio para o caráter  $p$ .

O fenômeno de inversão de bandas de energia ocorre à medida que se aumenta a composição de Sn na liga para uma dada temperatura. A largura da banda de energia diminui com o aumento da concentração de Sn até que para uma dada concentração, o *gap* de energia se anula voltando a aumentar com o aumento da concentração de Sn, mas com as bandas invertidas (ver Figura 1.3). Essa característica de inversão se deve as estruturas dos compostos PbTe e SnTe [13,14]. Recentemente, foi descoberto que na região de inversão de bandas, o material sofre uma transição de um semiconductor para um isolante topológico cristalino [15]. Isolante topológico é um novo estado da matéria condensada que foi descoberto a pouco mais de 5 anos e tem atraído a atenção de vários grupos teóricos e experimentais ao redor do mundo [16-18].

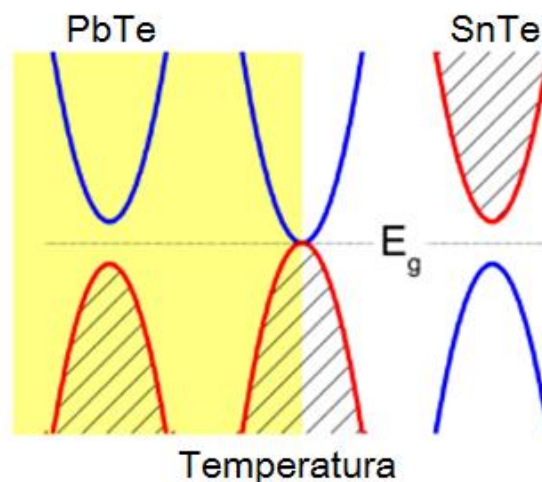


Figura 1.3 - Estrutura de Banda do PbTe, PbSnTe e SnTe esquematizando a inversão de bandas.

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 a 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. 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 no Hamiltoniano do isolante topológico não podem destruir os estados metálicos da superfície. Os estados de superfície são altamente resistentes a 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 eletrônico. Diferentemente dos supercondutores, onde o transporte se dá com grande quantidade de elétrons sem resistência, nos isolantes topológicos pequenas quantidades de elétrons com *spins* eletrônicos alinhados paralelamente à superfície do material participam do transporte de corrente. Essas características dos isolantes topológicos os tornam candidatos ao desenvolvimento da spintrônica, que visa o aumento de desempenho de processamento de informações computacionais.

Com relação ao efeito de fotocondutividade, ainda há poucos estudos realizados em filmes de  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  [19-21]. Além disso, ainda é necessário entender como os processos de recombinação são afetados com a inversão de bandas e um modelo teórico para descrever as propriedades elétricas nessa região.

## 1.2 Inversão de Bandas de Energia

Como já visto anteriormente, a liga semicondutora  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  tem despertado um interesse considerável por parte dos pesquisadores em relação a dependência da energia do *gap* ( $E_g$ ) com a composição da amostra e sua temperatura [1,13,14]. Foi verificado que a largura de energia  $E_g$  do *gap* para o  $\text{PbTe}$  ( $x = 0$ ) em uma dada temperatura, inicialmente decresce com o acréscimo de  $\text{Sn}$  na liga e se anula para um valor intermediário, aumentando ainda mais a composição de  $\text{Sn}$  na amostra, a largura do *gap* torna a aumentar, com os estados de banda invertidas, até o valor de ( $x = 1$ )  $\text{SnTe}$ .

Dimmock *et al.* (1966) [13] propuseram, a partir de medidas de fotoluminescência e de dados obtidos por medidas de trabalhos anteriores [22-24] um modelo (DMS) de estrutura

de bandas no intuito de explicar a dependência da energia do *gap* com a composição da liga. A Figura 1.4 apresenta os valores de concentração de Sn, para as temperaturas de 12K, 77K e 300K, para os quais a inversão de bandas pode ocorrer na liga de  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ . A faixa escura na Figura representa a região onde  $E_g$  deve se anular para temperaturas entre 12K e 300K, nessa região, a composições de Sn está aproximadamente entre 0.40 e 0.61.

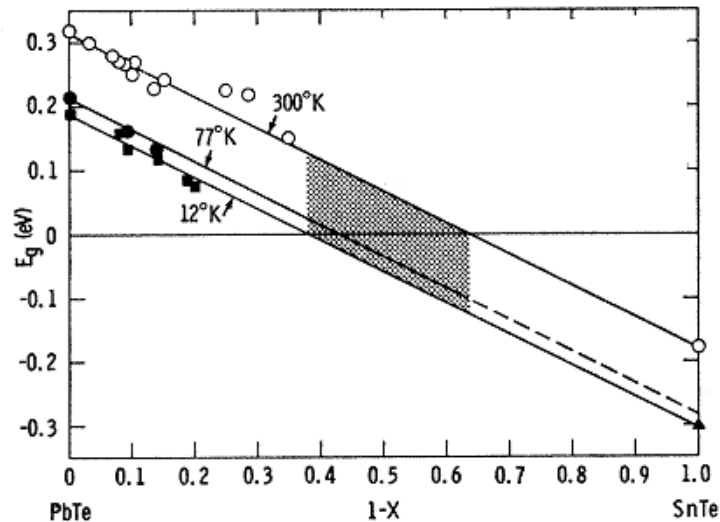


Figura 1.4 - Dependência da energia do *gap* para a concentração de Sn na liga  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ . Adaptado de [14].

A proposta feita por Dimmock *et al.* foi baseada em um modelo de bandas em que a largura de energia do *gap* ( $E_g$ ) varia de acordo com a composição da liga, uma vez que a introdução de Sn altera os parâmetros físicos associados ao PbTe. Alguns parâmetros estão dispostos na tabela 1. Os limites das bandas de condução e valência do PbTe ocorrem no ponto  $L$  da Zona de Brillouin, onde o limite da banda de valência está no ponto  $L_6^+$  e a banda de condução em  $L_6^-$ . Com o aumento de Sn na liga as bandas se aproximam até os estados se tornarem degenerados e então voltam a se separar, com a banda de condução em  $L_6^+$  e valência em  $L_6^-$  (ver Figura 1.5). Essa inversão é influenciada pelo forte efeito de acoplamento *spin-órbita* que, com a introdução de átomos de Sn na liga, interfere nos parâmetros de rede do semiconductor, uma vez que o composto SnTe tem parâmetro de rede ( $a = 6,327\text{Å}$ ) [8] menor que o PbTe ( $a = 6,462\text{Å}$ ) [9] aumentando a interação de elétrons com os átomos da rede.

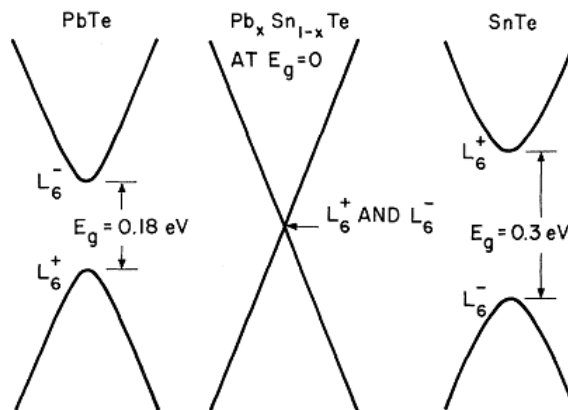


Figura 1.5 - Modelo de inversão de bandas com respectivos pontos da Zona de Brillouin em  $T = 12$  K. Adaptado de [6].

A fim de validar o modelo proposto, Dixon e Bis (1968) [14] fizeram uma série de medições de resistividade elétrica em função da temperatura em amostras variando a concentração de Sn de  $0 \leq x \leq 0,75$ , para verificar a mudança no sinal do coeficiente de  $E_g$  que deve ocorrer no ponto de inversão. Essa inversão deve vir acompanhada de uma mudança na dependência da resistividade elétrica com a temperatura, como ilustrado na Figura 1.6 (o ponto onde há a mudança na inclinação da curva da resistividade é indicado como  $T_B$ ).

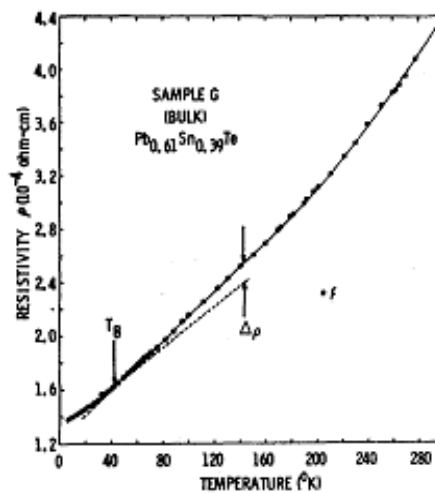


Figura 1.6 - Dependência da resistividade com a temperatura para a liga  $Pb_{0,61}Sn_{0,39}Te$ , o ponto onde a inversão deve ocorrer é representado por  $T_B$ .

Como indicado pelo modelo, a mudança na inclinação da curva de resistividade em relação à temperatura poderia vir da mudança no sinal de  $dE_g/dT$  no ponto de inversão de bandas, o que é razoável, desde que mecanismos de espalhamentos frequentemente dependem de parâmetros que variam com a energia do *gap*, como massa efetiva e constante dielétrica [25]. Assim, assumiu-se que a resistividade é dependente de  $E_g$ , podendo ser escrita como:

$$\frac{d\rho(T,\beta)}{dT} = \frac{\partial\rho(T,\beta)}{\partial T} + \frac{\partial\rho(T,\beta)}{\partial\beta} \frac{\partial\beta}{\partial E_g} \frac{dE_g}{dT} \quad (1.2.1)$$

Na equação acima,  $\rho$  é a resistividade elétrica com dependência direta em  $T$  que é a temperatura, e  $\beta$  que representa parâmetros de espalhamento dependente de  $E_g$ . Contudo, a composição de Sn para que a inversão de banda deva ocorrer varia de  $0,35 \leq x \leq 0,65$ , enquanto a temperatura varia de  $4\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$  [1,26]. Devido à alta concentração de buracos para teor de Sn acima de 30%, o efeito Burstein Moss (deslocamento do nível de Fermi para dentro da banda de condução provocado pelo alta concentração de buracos) produz uma grande mudança na dependência da temperatura, impondo dificuldades para as medidas do *gap* de energia  $E_g$ , levando a uma discrepância entre os valores encontrados experimentalmente e o previsto no modelo DMS. Na Figura 1.7 há uma comparação da região de inversão de bandas prevista pelo modelo teórico e valores experimentais obtidos por E. Abramof *et al.* [1]. Nota-se que para a composição  $x$  da liga e uma dada temperatura  $T$  os valores experimentais divergem da previsão teórica para  $x > 0,4$ . Dessa forma, qualquer modelagem computacional que seja feita, deve levar em conta esta limitação do modelo. De fato, durante a análise dos dados de resistência elétrica apresentada no Capítulo 3, esse caso será levado em consideração.

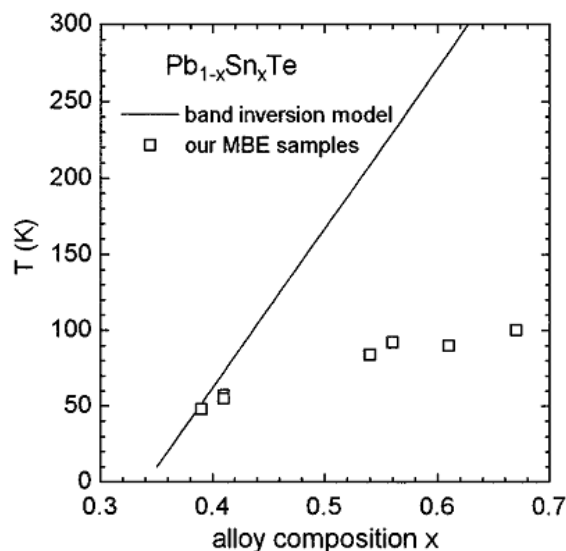


Figura 1.7 - Temperatura para região de inversão de bandas prevista pelo modelo DMS em função do teor de Sn (linha sólida) e a temperatura onde ocorreu o mínimo nas curvas experimentais de resistividade (quadrados) obtidas por Abramof *et al.* em [1].

Dixon e Hoff (1971) [27] também fundamentaram seus estudos no modelo DMS e publicaram um trabalho sobre a influência da inversão de bandas nas propriedades elétricas de

filmes de  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  com  $x = 0,23$ . Neste trabalho, é mostrando que o efeito de inversão de bandas ocorre para amostras com baixa concentração de portadores, e que sua massa efetiva muda consideravelmente como resultado da variação da energia do *gap* no processo de inversão de bandas. A fim de obter uma descrição qualitativa do comportamento das propriedades elétricas do composto  $\text{PbSnSe}$ , Dixon e Hoff realizaram medidas de resistividade elétrica ( $\rho$ ), que foi modelada com a seguinte equação:

$$\rho = (ne\mu_n + pe\mu_p)^{-1} \quad (1.2.2)$$

Onde  $n$  e  $p$  são as concentrações de portadores, e  $\mu_n$  e  $\mu_p$  são as mobilidades para os elétrons e buracos respectivamente. A mobilidade de elétrons ( $\mu_n$ ) utilizada por Dixon *et al.* é dada por:

$$\frac{1}{\mu_n} = \frac{1}{\mu_R} + CT^\beta \quad (1.2.3)$$

Nesta equação,  $\mu_R$  é chamada mobilidade residual em baixas temperaturas, sendo  $C$  e  $\beta$  constantes e  $T$  a temperatura. A relação acima para mobilidade foi escolhida por apresentar uma descrição razoavelmente boa para os dados experimentais. Na Figura 1.8 é ilustrada a resistividade em função da temperatura com os parâmetros  $\beta = 1.0, 1.5$  e  $2.0$  para o ajuste das curvas de resistividade elétrica medidas para filmes do tipo  $p$  de  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  com  $x = 0,23$ , a temperatura  $T_o$  é onde ocorre o mínimo na resistividade.

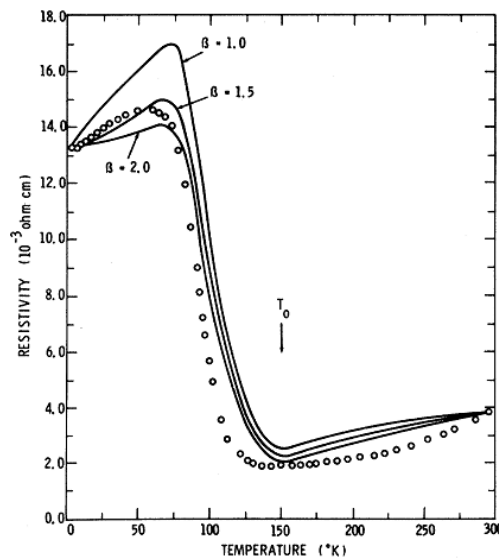


Figura 1.8 - Dependência da resistividade com a temperatura,  $\beta$  representa o coeficiente de ajuste para a temperatura, e  $T_0$  o ponto previsto para a ocorrência de inversão de bandas para filmes do tipo  $p$  de  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  com  $x = 0,23$ .

As variáveis  $\mu_R$  e  $C$  também foram ajustadas de modo que a resistividade  $\rho$  apresente valores típicos encontrados nesse material na faixa de temperaturas entre 4,2K e 300K.

No capítulo de resultados, será apresentado um estudo sobre a inversão de bandas no  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  com três concentrações distintas de Sn, com auxílio das equações utilizadas por Dixon e Hoff para análise do mesmo efeito observado no  $Pb_{1-x}Sn_xSe$ .

### 1.3 Fotocondutividade Negativa

Fotocondutividade é uma importante propriedade dos semicondutores por meio da qual a condutividade de uma amostra muda quando incidida por radiação. Esta propriedade tem sido amplamente utilizada em muitos ramos da ciência e tecnologia na fabricação de fotodetectores [28,29]. Quando a condutividade diminui sob efeito da iluminação, então o fenômeno é chamado de fotocondutividade negativa (NPC, da sigla em inglês). Esse efeito, tem sido investigado em diversos compostos como por exemplo, Au-Ge, Si:Co,  $n$ -InP [30-32]. Existem muitas situações experimentais onde o efeito de fotocondutividade negativa pode ser observado, mas em geral a condutividade do material aumenta quando incidido pela radiação.

Quando não há iluminação, uma amostra fotocondutora tem uma condutividade que depende das suas dimensões, do tipo de material que é fabricado, e da temperatura da

amostra. Na maioria dos casos, quanto maior for a energia radiante de um comprimento de onda específico que atinge sua superfície, maior a condutividade apresentada pela amostra.

Assim que um material semiconductor absorve radiação eletromagnética, elétrons da banda de valência são promovidos para banda de condução aumentando sua condutividade elétrica, gerando fotocondutividade positiva. Para que isso aconteça, a luz que atinge o semiconductor deve ter energia suficiente para que os elétrons vençam a banda proibida de energia, conforme ilustra a Figura 1.9.

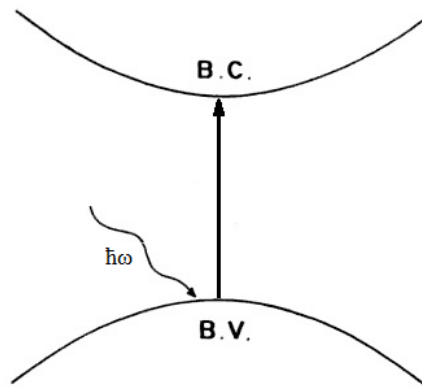


Figura 1.9 - Representação esquemática do fenômeno de fotocondutividade, onde uma energia radiante promove elétrons da banda de valência para banda de condução.

A fotocondutividade em semicondutores, como Ge, Si, Se, CdS, CdSe, InSb e GaAs, é bem conhecida e, por isso, tais materiais são amplamente utilizados em dispositivos fotodetectores [33,34]. Por outro lado, a fotocondutividade negativa é observada em materiais que incididos por luz têm uma diminuição da condutividade elétrica para valores menores que aqueles encontrados no equilíbrio. Essa situação pode existir quando a foto excitação permite que portadores sejam removidos da banda de valência e fiquem localizados em armadilhas disponíveis no estado estacionário [35].

A presença do efeito de fotocondutividade negativa nos filmes de  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  pode ser atribuída à fotoexcitação de elétrons da banda de valência pra banda de condução. Os buracos criados na camada de valência são difundidos junto com elétrons na banda de condução, os buracos tornam-se centro espalhadores para os elétrons, recombinando-os, que com o tempo reduzem a mobilidade dos elétrons resultando na NPC. A Figura 1.10 ilustra esse efeito.



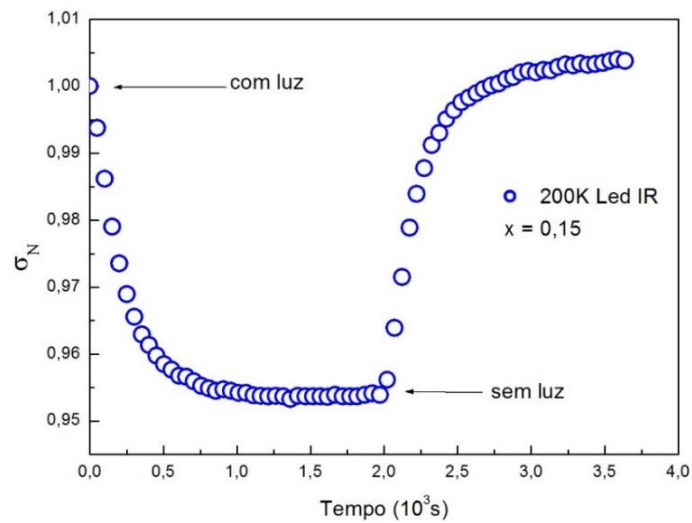


Figura 1.10 - Efeito de fotocondutividade negativa presente em uma amostra com 15% de Sn sob iluminação de um led infravermelho a 200K. As setas indicam quando o led é ligado e desligado.

Entretanto, o efeito de NPC não conta com explicações triviais e, para isso, existem modelos para explicar o fenômeno em diversos compostos semicondutores.

Um modelo para explicação do fenômeno NPC foi proposto em 1955 por Stockmann [35] e, de acordo com esse modelo, representado na Figura 1.11, a ocorrência da NPC requer algumas condições como:

- (i) A ejeção térmica de elétrons do nível  $E_1$  deve ser mais lenta que a recombinação dos elétrons e buracos da região I.
- (ii) Buracos não devem se recombinar diretamente com elétrons no nível  $E_2$ .
- (iii) O nível  $E_1$  deve se situar logo acima do nível de Fermi.
- (iv) A seção transversal do nível  $E_1$  para portadores majoritários deve ser menor que do nível  $E_2$ .
- (v) A concentração de portadores minoritários no nível  $E_2$  e sua seção transversal não devem ser tão pequenas.

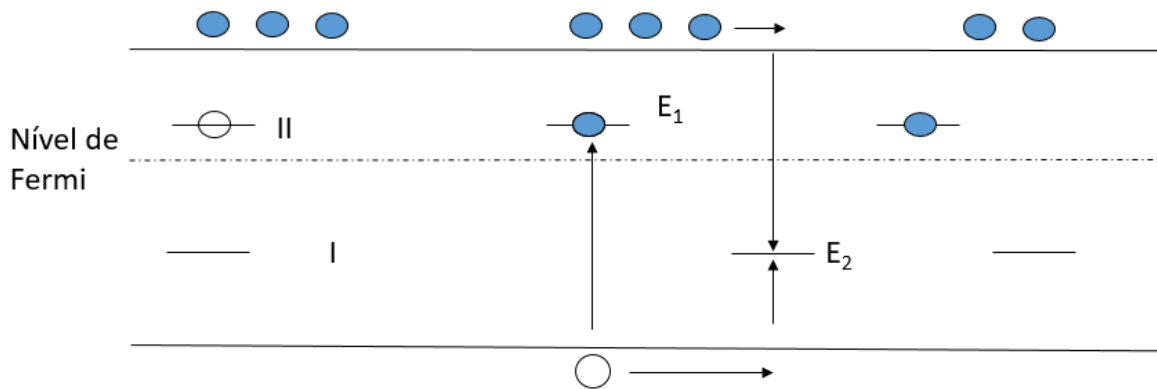


Figura 1.11 - Representação dos níveis de energia dos passos envolvidos na NPC de acordo com Stockmann.

A função desses tipos de níveis de recombinação na presença de radiação, é criar buracos pela aceitação de elétrons da banda de valência, mas ao mesmo tempo não aumentar o número de elétrons livres. O nível  $E_2$  tem uma alta seção transversal para elétrons e buracos e, conseqüentemente, eles capturam elétrons da banda de condução e os buracos da banda de valência, e os recombinam. Assim, o número líquido de portadores de carga móvel é reduzida devido à radiação incidente dando origem a NPC. A dependência da NPC com a temperatura, a intensidade de iluminação e tensão de polarização foi estudada no composto ternário  $\text{TiGaSe}_2$  por S. G. Abdullaev et al. [36] utilizando este modelo.

Outro modelo para explicar a NPC em semicondutores do tipo  $p$  foi proposto por N. V. Joshi et al. [37]. Propondo que os elétrons ejetados de um nível inferior podem se recombinar com buracos na parte superior da banda de valência, surgindo a fotocondutividade negativa. Esse fenômeno foi demonstrado para o composto  $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ .

Como relatado pelos modelos mencionados anteriormente, a NPC é observada apenas para um determinado comprimento de onda, mas esse fenômeno foi observado na liga  $\text{GaAs-AlGaAs}$  do tipo  $p$  [38] para toda faixa do espectro luminoso. Isto sugere que a fotocondutividade negativa tem diferentes tipos de origens para toda a região do espectro e não pode ser explicada devido a um único mecanismo. Nas amostras estudadas neste trabalho um modelo também foi proposto para o efeito de fotocondutividade negativa, onde houve resposta diferente nas condutividades elétricas de acordo com cada frequência de luz utilizada na iluminação das amostras.

## 1.4 Tipos de recombinação

A recombinação de elétrons e buracos é um processo pelo qual os portadores se aniquilam. Os elétrons ocupam (através de uma ou várias etapas) o estado vazio associado a um buraco e ambos os portadores eventualmente desaparecem no processo. Assim, a diferença de energia entre o estado inicial e final do elétron é liberado no processo. Isto leva a uma classificação dos possíveis processos de recombinação. Os processos de geração e recombinação de portadores são processos fundamentais para o funcionamento de muitos dispositivos semicondutores, como fotodiodos e *Leds*.

A geração e recombinação de portadores estão sempre acontecendo em semicondutores, tanto óptica quanto termicamente, e suas taxas são constantes no equilíbrio, ou seja, o produto da concentração de elétrons  $n_o$  por unidade de volume na banda de condução e a concentração de buracos  $p_o$  na banda de valência é constante.

$$n_o p_o = n_i^2 \quad (1.4.1)$$

Quando há um excesso de portadores ( $n_o p_o > n_i^2$ ), a taxa de recombinação torna-se maior do que a taxa de geração, e o sistema tende a voltar ao equilíbrio. Da mesma forma, quando há um déficit de portadores ( $n_o p_o < n_i^2$ ), a taxa de geração se torna maior que a taxa de recombinação, mais uma vez dirigindo o sistema de volta ao equilíbrio [39]. Estes diferentes processos serão abordados a seguir.

### I - Recombinação banda-banda

O processo de recombinação banda-banda ocorre quando um elétron se move da banda de condução para uma região da banda de valência associada a um buraco. Essa transição é tipicamente também uma transição radiativa em semicondutores de *gap* direto. A recombinação banda-banda depende da densidade de elétrons e buracos disponíveis, portanto a taxa de recombinação é proporcional ao produto de  $n$  e  $p$ , e pode ser expressa como:

$$U = b(np - n_i^2) \quad (1.4.2)$$

Sendo  $b$  em (cm<sup>3</sup>/s) uma constante de recombinação do material a ser estudado.

## II - Recombinação assistida por armadilha

Ocorre quando um elétron cai em uma armadilha (*trap*) dentro da região de energia proibida, causado pela presença de uma impureza ou defeito na rede. Em um segundo passo, o elétron que ocupa a armadilha move-se para uma região vazia na banda de valência, completando assim o processo de recombinação. Pode-se prever esse processo como uma transição de dois passos de um elétron da banda de condução para a banda de valência ou como aniquilação de um elétron e um buraco que se encontram no *trap*. Esse processo é também chamado de Shockley-Read-Hall (SRH) [40], esse processo está ilustrado na Figura 1.12 (a). Esse tipo de recombinação pode ser dominante em semicondutores com baixa concentração de portadores, contudo, esse mecanismo não é observado nos filmes estudados, pois os filme de PbTe não possui níveis de energia relacionado a impurezas dentro do *gap*.

## III - Recombinação Radiativa

A recombinação radiativa ocorre quando um elétron livre e um buraco se recombinam (uma forma de emissão espontânea). Um fóton é emitido com o comprimento de onda correspondente à energia liberada. Este efeito é a base dos LEDs e é significativa em materiais de *gap* direto e está ilustrado na Figura 1.12 (b).

A energia do fóton incidente na amostra promove elétrons de um nível de energia mais baixo para um nível de maior energia. Nesse caso, um elétron é removido da banda de valência e promovido para banda de condução e um par elétron-buraco é criado. A condição necessária para que isso ocorra é que a energia do fóton  $E_f$  seja maior que a energia do *gap*  $E_g$ . Uma vez essa energia do fóton é doada para um elétron, o fóton deixa de existir. Esse tipo de recombinação está presente no fenômeno de fotocondutividade estudado nas amostras de  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ .

## IV - Recombinação Auger

É um processo no qual elétrons e buracos se recombinam numa transição banda-banda, mas agora a energia resultante é transferida para outro portador, um elétron ou buraco. O envolvimento de uma terceira partícula afeta a taxa recombinação, por isso essa nova classificação. Esse processo está ilustrado na Figura 1.12 (c).

Quando um elétron e um buraco se recombinam, em vez de liberar um fóton, a energia é transferida para um outro portador. O terceiro portador que recebe a energia, por sua vez salta para um estado de maior energia na banda de condução se for elétron, ou na banda de valência se for buraco [41]. Essa recombinação é muito importante em materiais altamente dopados, como regiões de junções na fabricação de células solares. Além disso, esse tipo de recombinação afeta o funcionamento de *Led's*, diminuindo sua eficiência. Cada uma dessas recombinações pode ser revertida levando a uma geração de portadores maior que a recombinação.

Os processos de recombinação são de fundamental importância, sobre tudo no fenômeno de fotocondutividade que será apresentado no capítulo 3, onde a geração e recombinação de portadores influenciam no processo fotocondução.

No Capítulo 2, serão apresentados os materiais e métodos utilizados para a realização das medições experimentais. Serão detalhados os modelos teóricos e as montagens das amostras. No Capítulo 3, serão apresentados os resultados das medições experimentais juntamente com a análise realizada para explicar os efeitos observados. Por fim, no Capítulo 4, serão apresentadas as conclusões deste trabalho e as perspectivas futuras na linha de pesquisa investigada.

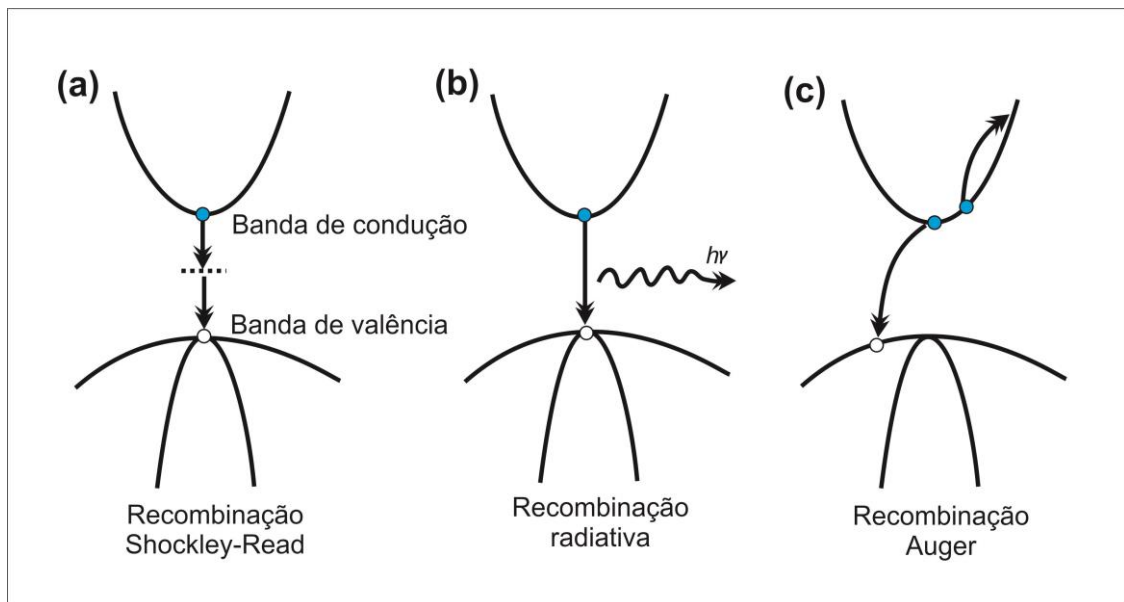


Figura 1.12 - Principais mecanismos de recombinação apresentados por semicondutores.

## Capítulo 2

### Materiais e Métodos

Neste capítulo são descritos os filmes estudados, os métodos de crescimento e equipamentos utilizados para o estudo das propriedades elétricas das amostras, e a metodologia seguida na caracterização.

#### 2.1 Crescimento das amostras

As amostras foram crescidas no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) e caracterizadas Laboratório de Caracterização Eletro-óptica de Materiais Semicondutores da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI).

Os materiais semicondutores podem ser obtidos a partir de diferentes técnicas de crescimento. Uma determinada técnica é escolhida levando em conta a combinação do material a ser processado e sua utilização. Para estudos de fenômenos superficiais ou de interfaces em materiais cristalinos, as técnicas epitaxiais (nome de origem grega, *epi* + *taxis* = arranjo superior) são as mais recorrentes para a maioria dos materiais semicondutores. Técnica que consiste basicamente na deposição de uma película cristalina (camada epitaxial) sobre um substrato cristalino que serve de matriz para o material depositado. Para o crescimento do composto  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ , o substrato utilizado com frequência é o  $BaF_2$ , sendo um material de alta resistividade elétrica, possui também coeficiente de dilatação térmica bem próximo a do semicondutor em questão, além da sua transparência para medidas ópticas na região do infravermelho [1,2,7]. Existem várias maneiras de crescimento epitaxial, como Epitaxia por fase líquida (*LPE – Liquid Phase Epitaxy*) [42], Epitaxia por Vapor Colimado (*HWE – Hot Wall Epitaxy*) [43] e Epitaxia por Feixe Molecular (*MBE – Molecular Beam Epitaxy*) [44], esta última técnica foi a empregada no crescimento dos filmes deste trabalho.

A obtenção da liga  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  por processos epitaxiais, mais precisamente por MBE, geralmente é feita a partir da mistura na fase vapor dos compostos  $PbTe$  e  $SnTe$ , sendo assim, tratados como uma liga pseudobinária. O crescimento epitaxial é conseguido através de reações dentro de uma câmara de ultra alto vácuo, onde feixes de vapor molecular de diferentes composições ( $PbTe$ ,  $SnTe$  e  $Te$ ) e temperaturas são direcionados ao substrato

(BaF<sub>2</sub>) [45,46]. A fim de evitar a contaminação da superfície do filme, logo após sua confecção, são feitos os contatos na amostra com pontos de solda de Índio e fios de ouro, evitando a absorção de oxigênio ou outras substâncias na região entre a solda e o filme que possam interferir na qualidade do sinal a ser medido. As amostras utilizadas para esse trabalho são do tipo *p* (excesso de buracos) devido ao desvio estequiométrico causado pelo excesso de Te na liga.

## 2.2 Caracterização Elétrica

### Efeito Hall

O efeito Hall está relacionado ao surgimento de uma diferença de potencial em um condutor elétrico, transversal ao fluxo de corrente e um campo magnético perpendicular à corrente. Esse fenômeno, descoberto em 1879 por Edwin H. Hall, é extremamente importante no estudo da condutividade pois é possível determinar a densidade de portadores bem como sinal das cargas desses portadores tendo de antemão conhecimento da sua geometria, a densidade de corrente e o campo magnético aplicados na amostra. O efeito Hall é a base de diversos métodos experimentais utilizados na caracterização de metais e semicondutores, uma vez que a fabricação de dispositivos eletrônicos dependem do tipo (elétrons ou buracos) e da quantidade de portadores de carga.

Para entender melhor a origem desse fenômeno, considera-se a definição para corrente elétrica de acordo com o modelo de Drude, onde a corrente é dada por um fluxo de portadores (elétrons, buracos, íons) que seguem uma trajetória linear até se chocarem com átomos da rede, impurezas, fônons [47].

Considera-se então um material metálico como na Figura 2.1, percorrido por uma corrente elétrica ao longo do eixo  $x$  ( $I_x$ ) sob ação de um campo magnético  $B$  aplicado ao longo do eixo  $z$ . A presença do campo faz com que os portadores de carga sofram uma deflexão na trajetória dos portadores na direção  $y$ . Essa mudança de trajetória gera um gradiente de cargas e conseqüentemente na direção  $y$  surge um campo elétrico  $E_y$ . Devido as dimensões finitas do material, haverá um acúmulo de cargas nas extremidades ao longo da direção  $y$ , resultando em uma diferença de potencial conhecida como potencial de Hall,  $V_H$ . Para um metal simples, ou seja, com um único portador de carga, o potencial Hall pode ser escrito como:

$$V_H = \frac{-I_x B_z}{end} \quad (2.1)$$

Onde  $n$  representa a concentração de portadores,  $e$  a carga elementar e  $d$  a espessura da amostra.

Uma outra quantidade relacionada ao efeito Hall é o coeficiente de Hall, que é a constante de proporcionalidade entre o campo de Hall e o produto do campo magnético com o fluxo de corrente.

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (2.2)$$

O sinal de  $R_H$  fornece o tipo dos portadores de carga. Para o caso de condução por buracos, o sinal é positivo.

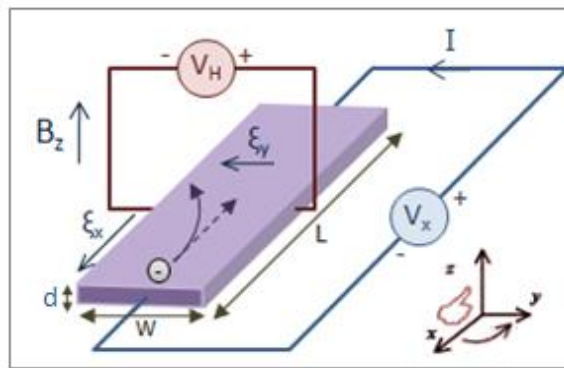


Figura 2.1 - Representação da medida de tensão Hall em uma amostra metálica.

A forma do coeficiente de Hall para semicondutores é mais complexa, uma vez que podemos ter dois tipos de portadores de carga, elétrons e buracos, com concentração e mobilidades diferentes. Para o caso de campos magnéticos moderados podemos escrever o coeficiente de Hall como sendo [48]:

$$R_H = \frac{-n\mu_e^2 + p\mu_p^2}{e(n\mu_p + p\mu_e)} \quad (2.3)$$

$n$  e  $p$  são as concentrações e  $\mu_e$  e  $\mu_p$  as mobilidades para os elétrons e buracos respectivamente. No caso de campos magnéticos altos o coeficiente de Hall é análogo ao caso de um único portador.



$$R_H = \frac{-(p-nb^2)}{e(p+nb)^2} \quad (2.4)$$

Tem-se  $b = \frac{\mu_e}{\mu_p}$

Conhecendo-se o coeficiente Hall e a resistividade do material, pode-se também calcular a mobilidade da amostra, com a seguinte relação:

$$\mu = \frac{R_H}{\rho} \quad (2.5)$$

Uma vez conhecido os parâmetros experimentais, campo magnético, corrente aplicada na amostra, e sua geometria, pode-se realizar as medições de resistividade e tensão Hall, então encontrar o valor de  $R_H$  bem como a concentração de portadores e mobilidade, sendo assim possível descrever a dinâmica do transporte em um semiconductor.

### **Método Van der Pauw**

O método de Van der Pauw é uma técnica simples e muito utilizada para realizar as medições de efeito Hall. Este método pode ser aplicado em amostras de geometria arbitrária desde que os filmes sejam homogêneos na superfície e tenha uma espessura constante e conhecida. Além disso, os contatos elétricos devem ser colocados nas bordas dos filmes e devem ser tão pequenos quanto possível.

Considerando um filme fino e satisfeita as condições acima, a resistividade pode ser medida a partir da diferença de potencial entre os contatos conforme a Figura 2.2. A resistência pode ser calculada como:

$$R_{ij,kl} = V_{kl}/I_{ij} , \quad (2.6)$$

Na equação 2.6,  $I_{ij}$  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  $l$ . Para o cálculo da resistividade, faz-se uma permutação entre os contatos invertendo a corrente para todas as permutações de acordo com a relação abaixo:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} \frac{1}{8} \left[ (R_{21,34} - R_{12,34} + R_{32,41} - R_{23,41})f_A + (R_{43,12} - R_{34,12} + R_{14,23} - R_{41,23})f_B \right] \quad (2.7)$$

Sendo que  $d$  é a espessura da amostra e  $f_A$  e  $f_B$  são fatores que levam em conta a geometria da amostra.

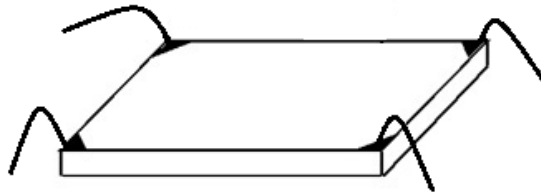


Figura 2.2 - Representação de uma amostra com o contatos preparados para medidas com o método Van der Pauw.

Neste mesmo método, pode-se calcular a constante Hall  $R_H$ , para isso a expressão é dada por:

$$R_H = \frac{d}{B} \frac{1}{8} \left[ R_{31,42}(+B) - R_{13,42}(+B) + R_{42,13}(+B) - R_{24,13}(+B) + R_{13,42}(-B) - R_{31,42}(-B) + R_{24,13}(-B) - R_{42,13}(-B) \right] \quad (2.8)$$

Na equação (2.8), foi tirada uma média dos valores das resistências para as combinações de corrente e campo magnético quando as polaridades são invertidas. Assim, para um campo magnético constante, podemos calcular o valor de  $R_H$  pela relação (2.8) e a partir dele, a mobilidade com a equação (2.5).

Deste modo, realizando medidas de efeito Hall com a geometria de Van der Pauw, é possível obter as propriedades de transporte elétrico nas amostras investigadas neste trabalho.

Nesta dissertação, serão apresentados os resultados de medições de fotocondução, onde foi verificado o efeito de fotocondutividade negativa. Nos próximos capítulos, fazendo uso adequado dos modelos teóricos e técnicas experimentais, será mostrado que esse efeito está relacionado com níveis de defeitos localizados dentro do *gap* de energia, que é variável com a concentração de Sn.

## 2.3 Modelo de Dixon Modificado

Nesta seção é apresentado o modelo utilizado para o estudo de inversão de bandas no composto semiconductor PbSnTe com base no trabalho de Dixon *et al.* [27] para as medidas de resistividade, mobilidade e concentração de portadores.

### I Resistividade

A condução em um sólido resulta do equilíbrio entre momento adquirido pela carga devido a aplicação de campos elétricos e magnéticos e sua dissipação devido a espalhamentos na amostra, sendo a resistividade a medida da oposição de um material ao fluxo de corrente elétrica. Quanto mais baixa for a resistividade mais facilmente o material permite a passagem de uma carga elétrica. Pode-se escrever a resistividade como:

$$\rho = \left( ne\mu_n + pe\mu_p \right)^{-1} \quad (2.9)$$

Sendo  $e$  a carga elementar,  $n$  e  $p$  são as concentrações de portadores, e  $\mu_n$  e  $\mu_p$  são as mobilidades para os elétrons e buracos, respectivamente.

### II Mobilidade

Partículas carregadas (tais como elétrons, prótons ou íons) movem-se através de um meio em resposta a um campo elétrico externo aplicado nesse material. Esta grandeza fornece uma medida da maior ou menor facilidade com que o portador de cargas pode deslocar-se através de um dado material e depende da temperatura e do tipo de impureza presente ( $p$  ou  $n$ ). A mobilidade dos buracos (portadores do tipo  $p$ ) de acordo com o modelo proposto por Dixon *et al.* é dada por:

$$\mu_p = \left( \frac{1}{\mu_r} + CT^\beta \right)^{-1} \quad (2.10)$$

Como já dito anteriormente,  $T$  é a temperatura,  $\mu_r$  é a mobilidade residual em baixas temperaturas que geralmente é atribuída a espalhamentos, contorno de grãos, defeitos e outros efeitos de superfície,  $C$  e  $\beta$  são parâmetros implementados no programa computacional Mathcad, sendo que  $\beta$  está relacionado a mecanismos de espalhamento presentes na amostra.

### III Concentração de portadores

Na física, uma partícula livre carregada tanto positivamente ou negativamente recebe o nome de portador de carga elétrica. Na física de semicondutores, a falta de elétrons são chamados “buracos” e são tratados também como portadores de carga, nesse caso portadores de cargas positivas. Para isso faz-se uma curva do comportamento da concentração desses portadores em relação a variação temporal. Que é dada pela equação abaixo.

$$p_0(T) = \sqrt{(N_V(T)^2)} \cdot e^{\left(\frac{E_g(x,T)}{2k_b T}\right)} \quad (2.11)$$

A concentração de portadores depende da energia do *gap*  $E_g$ , do número de portadores e a temperatura  $T$ . Sendo  $k_b$  constante de Boltzmann. A energia do *gap* para o  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  é dada pela equação [49,50]:

$$E_g(x,T) = 189,7 - 543x + 0,45T^2 / (T + 50) \quad (2.12)$$

Onde  $x$  e  $T$  são a concentração de estanho na liga e a temperatura respectivamente.

No Capítulo 3, será apresentado o estudo da inversão de bandas com a aplicação das equações 2.9, 2.10 e 2.11 ajustadas para o composto  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ .

## 2.4 Medidas de Fotocondutividade

O estudo da fotocondutividade foi realizado pelo método de quatro pontos no Laboratório de Caracterização Eletro-óptica de Materiais Semicondutores da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI). Para isso, foram utilizados uma unidade fonte de corrente Keithley 237, multímetro Keithley 2001 e um sistema de chaveamento Keithley 7001 com Hall Effect Card integrada, modelo 7065, e criostato Huntington EV – 100 SF; os equipamentos são acoplados a um microcomputador com placa GPIB para aquisição dos dados e controlados pelo software LabView, que faz a leitura da tensão através da corrente aplicada na amostra pelo método quatro pontas Van der Pauw.

As amostras são montadas em um porta amostra e suas conexões são feitas através dos fios de ouro. Um *led* é montado de forma que a iluminação incida diretamente sobre a superfície do filme (ver Figura 2.3). A montagem é então fechada em um criostato e submetida a vácuo, utilizando um sistema de bomba mecânica, a fim de eliminar o efeito de radiação externa e interação com os gases do ambiente.

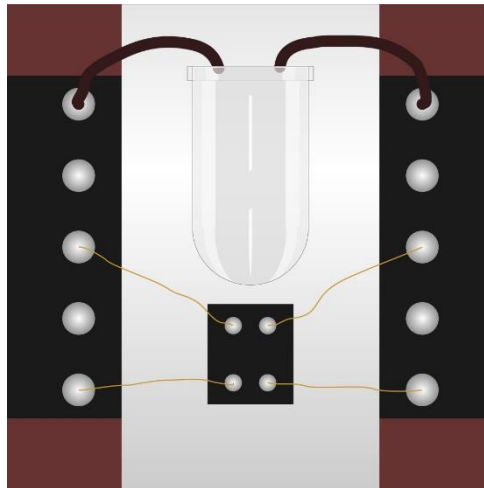


Figura 2.3 - Representação simplificada de uma amostra com os contatos elétricos utilizando geometria Van der Pauw e o led utilizado para iluminação perpendicular da amostra.

Para medidas em baixas temperaturas utilizou-se nitrogênio líquido, que é transferido por um tubo acoplado a um reservatório Dewar e ligado ao criostato. Essa transferência se dá pela diferença de pressão entre reservatório e criostato. O controle do fluxo de nitrogênio é feito manualmente por válvulas que controlam a saída de nitrogênio do Dewar e entrada no

criostato. Uma vez que o nitrogênio está em circulação dentro do sistema, este entra em contato com a amostra a partir do dedo frio do tubo.

Para este trabalho foi feita uma varredura na temperatura de 300K até próximo a 77K e para o seu controle e estabilização, foi utilizado um controlador de temperatura digital Scientific Instruments, modelo 9650, que por meio de dois sensores próximos a amostra faz o controle da temperatura através do aquecimento de uma resistência elétrica para manter a temperatura desejada. Uma vez que a temperatura é estabilizada em um valor determinado, a amostra é iluminada com o *led*. A corrente elétrica é aplicada na amostra através de 2 pontos utilizando uma fonte medidora Keithley 237, com valor fixo de corrente contínua de 1mA. A calibração dos instrumentos de medição e a atenção aos controles de temperatura, fluxo de nitrogênio e vácuo se fazem necessários para minimizar interferências nos dados coletados e garantir que possam ser reprodutíveis.

## Capítulo 3

### Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados das medições de fotocondutividade e de transporte elétrico realizados nas amostras de  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  do tipo  $p$ . Também será apresentada uma análise detalhada dos fenômenos observados utilizando os modelos teóricos descritos no capítulo 1. Veremos que as propriedades elétricas sofrem alteração à medida que se aumenta a quantidade de estanho nas ligas. Também será verificado o efeito da inversão de bandas por meio de medições de resistividade elétrica.

Também serão apresentados os resultados sobre as medições de fotocondutividade realizados nas amostras investigadas. O efeito de fotocondutividade negativa será investigado em função da temperatura, da concentração de Sn e do tipo de iluminação incidente nas amostras. Será verificado que existe uma forte dependência do efeito de fotocondutividade negativa com a temperatura e também com o comprimento de onda da luz incidente na amostra. Ao final, será proposto um modelo que visa explicar a observação desse efeito nas amostras investigadas neste trabalho.

### 3.1 Inversão de Bandas de Energia

A Figura 3.1 (a) mostra o comportamento da resistividade em função da temperatura nas amostras com concentrações 0,40, 0,57 e 0,69 de Sn. As três curvas exibem comportamento metálico quando a temperatura diminui até atingir um valor crítico. A partir dessa temperatura crítica, que varia com a concentração  $x$  de Sn, ocorre a mudança de inclinação das curvas que passam a exibir comportamento isolante em uma determinada faixa de temperatura. Para essas amostras um mínimo bem definido é observado. Esses pontos de mínimos observados, de acordo com o modelo DMS, estão relacionados com o efeito de

inversão de banda. É possível observar que o acréscimo de Sn na liga leva a um aumento da temperatura crítica para a inversão das bandas. Além disso, para as amostras com 0,57 e 0,69, é observada uma nova transição próximo de 50K, onde a resistividade volta a cair com a queda de temperatura (Figura 3.1 (b)). Esse efeito, entretanto, não foi observado nas amostras de PbSnTe investigadas por Dixon (14).

Utilizando as equações apresentadas no Capítulo 2 (2.9, 2.10, 2.11 e 2.12), implementadas no programa computacional Mathcad, é possível realizar um ajuste nas curvas para  $x \sim 0,40$  e  $x \sim 0,57$ , conforme apresentado na Figura 3.2. Por meio dessa Figura, é possível perceber que o modelo de Dixon descreve muito bem as curvas experimentais, inclusive, a segunda queda de resistividade observada para  $T < 50\text{K}$ . Isso indica que os perfis observados nas curvas experimentais se devem unicamente às modificações do parâmetros de transporte quando o *gap* de energia varia com a temperatura. Para a amostra com  $x \sim 0,69$ , não é possível utilizar o modelo para descrever o comportamento da curva uma vez que a equação teórica da variação do *gap* de energia em função da temperatura só é válida para baixas concentrações de Sn, conforme mostrado na Figura 1.6. Os parâmetros obtidos do ajuste dos dados experimentais são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros para ajuste das curvas de mobilidade, calculadas com auxílio do programa computacional Mathcad.

$x$ (%)	$\beta$ (Ajuste Mathcad)	$\beta$ (Ajuste das curvas)	$C$
40	2,96	2,10	$1,2 \times 10^{-5}$
57	2,97	2,20	$3,7 \times 10^{-6}$
69	2,57	2,25	$2,6 \times 10^{-5}$



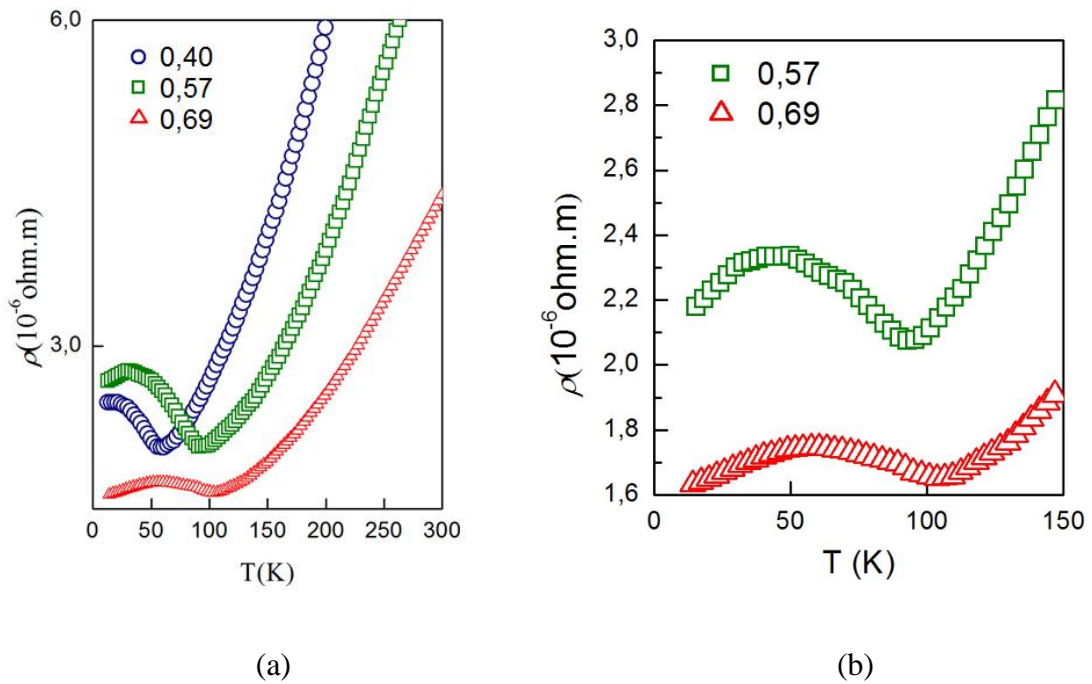


Figura 3.1 – (a) Resistividade elétrica ( $\rho$ ) para amostras de  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  em função da temperatura. Em altas temperaturas a amostra apresenta comportamento metálico, em (b) a região onde uma nova transição próxima a 50K é destacada para as curvas com  $x \sim 0,57$  e  $0,69$ .

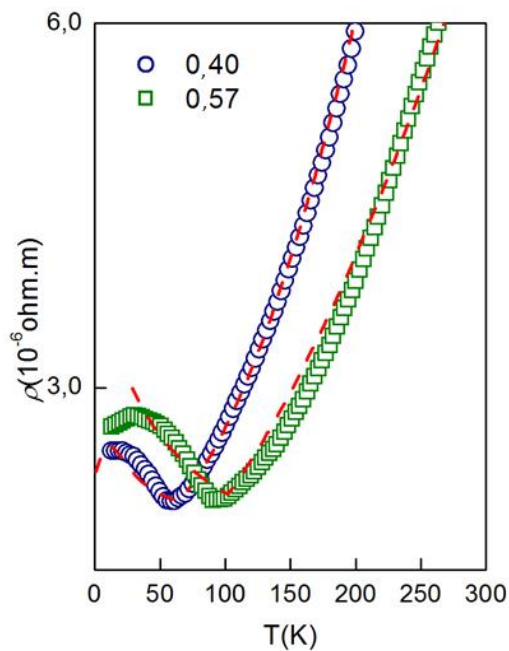


Figura 3.2 - As curvas tracejadas representam o ajuste para a resistividade das amostras com  $x \sim 0,40$  e  $0,57$ .

Conforme visto no capítulo 2, o parâmetro  $\beta$  pode indicar o mecanismo de espalhamento predominante. De acordo com a tabela 2, o valor de  $\beta$  variou de 2,57 até 2,97 para o ajuste no programa computacional Mathcad utilizando o modelo de Dixon. Esses

valores se aproximam da previsão teórica,  $\mu \sim T^{-5/2}$ , referente ao espalhamento por fônons. Podemos verificar essa dependência diretamente das curvas de mobilidade obtidas por efeito Hall. De acordo com a Figura 3.3, as diferentes concentrações de estanho apresentam características semelhantes na mobilidade de seus portadores. Os pontos de máximos para mobilidade são os mesmos para os mínimos nas resistividades da Figura 3.1 apresentada anteriormente, o que é razoável, uma vez quanto maior a mobilidade dos portadores, menor será sua resistência à esse movimento de cargas. Nota-se um alto valor da mobilidade para baixas temperaturas, o que não é observado nos semicondutores mais comuns e sua aparente saturação se deve a espalhamentos por defeitos na rede. Já para temperaturas elevadas, nota-se um queda na mobilidade. A dependência da mobilidade com a temperatura, pode ser obtida de um gráfico  $\log \times \log$ , conforme mostrado na Figura 3.3. Os valores obtidos são 2,10, 2,20, e 2,25, que são valores muito próximo dos obtidos do ajuste utilizando o modelo de Dixon.

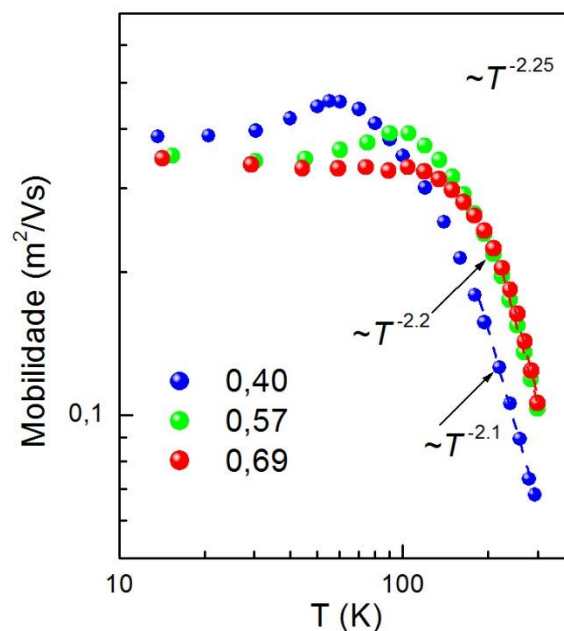


Figura 3.3 - Ajuste de  $\mu \sim T^\beta$  para curvas de mobilidade para amostras de  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  do tipo p com  $x \sim 0,4, 0,57, 0,69$ . Para altas temperaturas o principal mecanismo de espalhamento é por fônons ( $\mu \sim T^{-2.5}$ ).

Com relação a concentração de portadores, na curva azul da Figura 3.4, percebe-se uma quase constância para faixa de temperatura de 50K a 100K, nas amostras de concentração 0,57 e 0,69 de Sn. Por outro lado, houve uma queda considerável na mobilidade dos portadores entre 100K e 200K, mas um crescimento exponencial para temperaturas mais elevadas, o que é razoável, pois há aumento de energia térmica. Essas flutuações na

mobilidade de buracos (portadores do tipo  $p$ ) são razoáveis, uma vez que mecanismos de espalhamento estão presentes de acordo com modelos propostos em outros trabalhos [1,26].

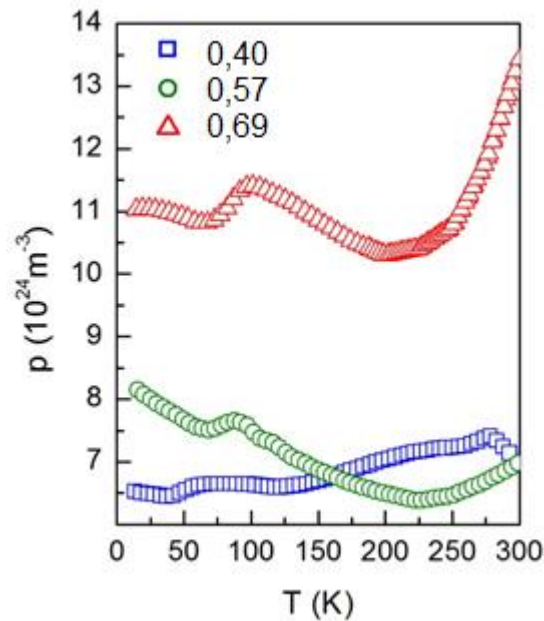


Figura 3.4 - Concentração de buracos em função da temperatura. Para a amostra com  $x \sim 0,40$  de Sn a concentração de buracos permanece quase constante, para as outras amostras há uma queda e logo um crescimento exponencial, devido a excitação térmica.

### 3.2 Medições de fotocondutividade

A Figura 3.5 mostra a dependência da condutividade elétrica em relação ao tempo para amostras iluminadas com luz azul a temperatura ambiente. É possível perceber que para a amostra de PbTe ( $x=0$ ) o efeito da fotocondutividade é positivo e persiste quando a luz é desligada (setas nos gráficos). Esse efeito já era esperado para esse tipo de amostra [51]. Por outro lado, para amostras com concentrações de estanho de 0,15 e 0,40, é observado forte efeito de NPC. Esse efeito, entretanto, não é persistente, e desaparece rapidamente quando a luz é desligada. Nota-se também que o aumento na concentração de estanho na liga faz com que o efeito da NPC seja mais pronunciado. Para a amostra com  $x \sim 0,40$ , a queda da condutividade, quando a luz é desligada, é mais rápida que para a amostra com  $x \sim 0,15$ . A Figura 3.6, mostra ciclos de iluminação de 30 min em 30 min, onde é possível perceber a quase ausência do efeito de fotocondutividade persistente.

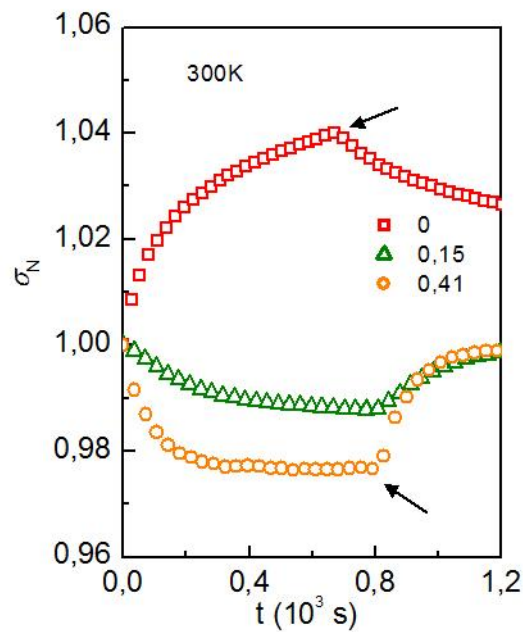


Figura 3.5 - Resistividade em função do tempo para amostras com concentrações 0,0, 0,15 e 0,41 de Sn. Nota-se para PbTe uma fotocondutividade positiva e persistente, e para concentrações com Sn o efeito de fotocondutividade negativa e o efeito não persiste quando o led é desligado.

Para investigação da NPC, medidas de fotocondutividade para várias temperaturas foram realizadas com amostras de concentração de 0,15 e 0,40 de Sn. O gráfico 3.7 exhibe o comportamento da condutividade para as amostras citadas juntamente com as temperaturas em que as medidas foram realizadas. É possível observar que a amplitude da NPC diminui à medida que a temperatura também diminui para as duas concentrações de Sn, mas fica claro que a fotocondutividade decai mais rapidamente para a amostra com maior concentração de Sn, indicando que a introdução de Sn na liga reduz a persistência da fotocondutividade nas amostras quando a luz é desligada. Isso sugere que o Sn possivelmente introduz um nível na estrutura de bandas, influenciando na dinâmica de geração e recombinação dos portadores, estabelecendo uma “competição” entre o efeito de fotocondutividade positiva e fotocondutividade negativa.

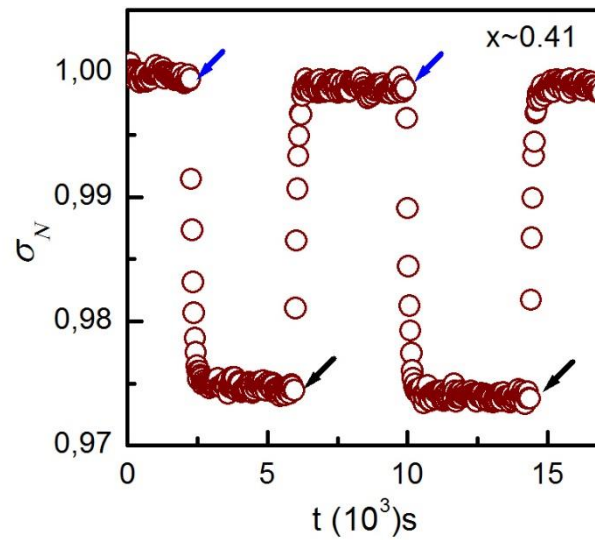


Figura 3.6 - Resistividade para amostra com  $x \sim 0,41$  de Sn, as setas em azul indicam o led ligado e as setas pretas o led desligado. Quando o led é desligado, logo os valores da resistividade voltam ao equilíbrio, a luz atua na amostra como uma chave que liga e desliga o feito de NPC.

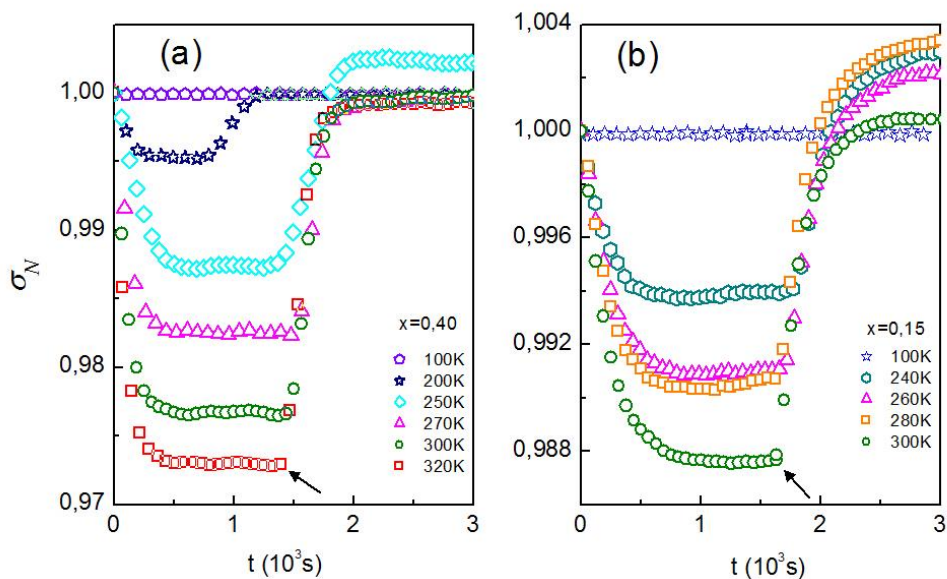


Figura 3.7 - Efeito de NPC para amostras iluminadas com led azul, concentração de 0,40 de Sn em (a) e 0,15 em (b). As setas indicam o momento em que o led é desligado. Para ambas amostras a amplitude das curvas é diminuída com o decréscimo na temperatura, sendo a queda na resistividade mais pronunciada na amostra com maior concentração de Sn, e para as duas amostras não há persistência na NPC.

Para verificar a existência e uma possível localização do nível de energia criado pelo Sn, é feita uma comparação das curvas de fotocondutividade para a amostra com  $x \sim 0,15$  iluminada com led azul e infravermelho. Conforme visto na Figura 3.8 (a) nota-se para os

valores de resistividade que há uma grande diferença em comparação com os dados das curvas apresentadas na Figura 3.7 (b).

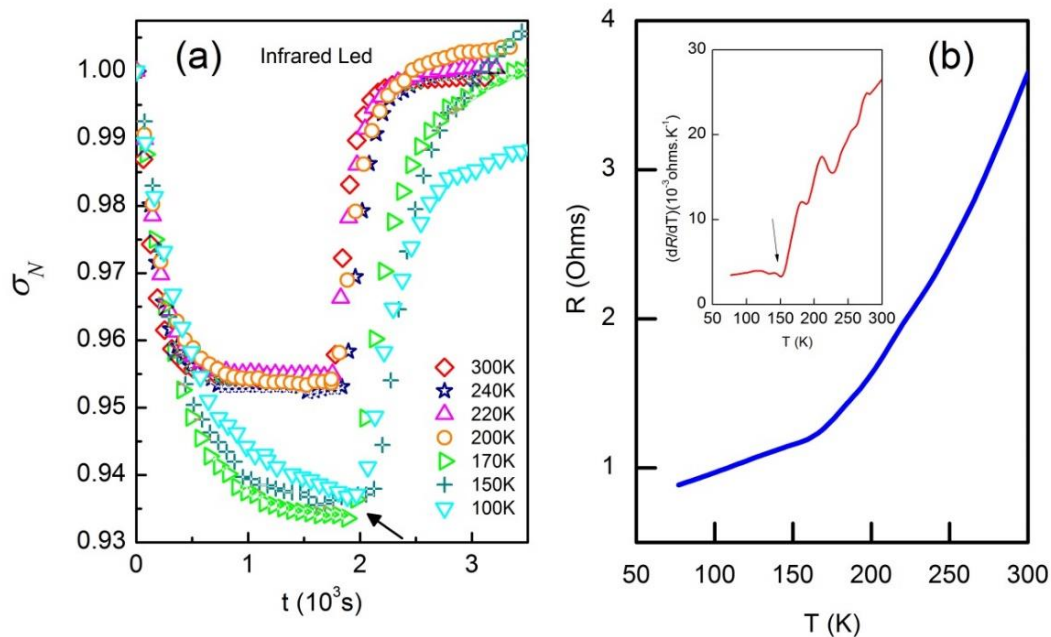


Figura 3.8 - (a) Representação da NPC para amostra com  $x \sim 0,15$ , há uma independência da temperatura para valores entre 200 e 300 K. Em (b) a mudança na inclinação da curva da resistência sugere a mudança de comportamento da NPC.

Observa-se que para a faixa de temperatura entre 300K e 200K, a saturação da amplitude da fotocondutividade parece ser independente da temperatura. E para temperaturas abaixo de 200K há um aumento na amplitude da NPC, onde também parece ser independente da temperatura.

Observando a dependência da resistência com a temperatura na Figura 3.8 (b), nota-se uma mudança na inclinação da curva próximo a 150K, que fica evidente pela derivada da resistência elétrica com relação a temperatura, tem-se a mudança de comportamento exponencial para um comportamento linear entre 200K e 150K. Esse fato pode estar relacionado com a mudança de comportamento da fotocondutividade negativa presente na Figura 3.8 (a) quando o *led* IR é ligado.

Na Figura 3.9 fica claro a influência do tipos de led utilizado para iluminação das amostras, bem como a concentração de Sn. Para iluminação com o led infravermelho o efeito de NPC é sempre mais pronunciado em relação ao led azul, independente da concentração de Sn. É possível verificar também que para amostra com concentração  $x \sim 0,40$  de Sn, apresenta aumento no efeito de fotocondutividade negativa quando utilizado o led azul em relação a

amostra com  $x \sim 0,15$ , já para o led infravermelho a amplitude do efeito de NPC é mais pronunciado para a amostra com menor concentração de Sn.

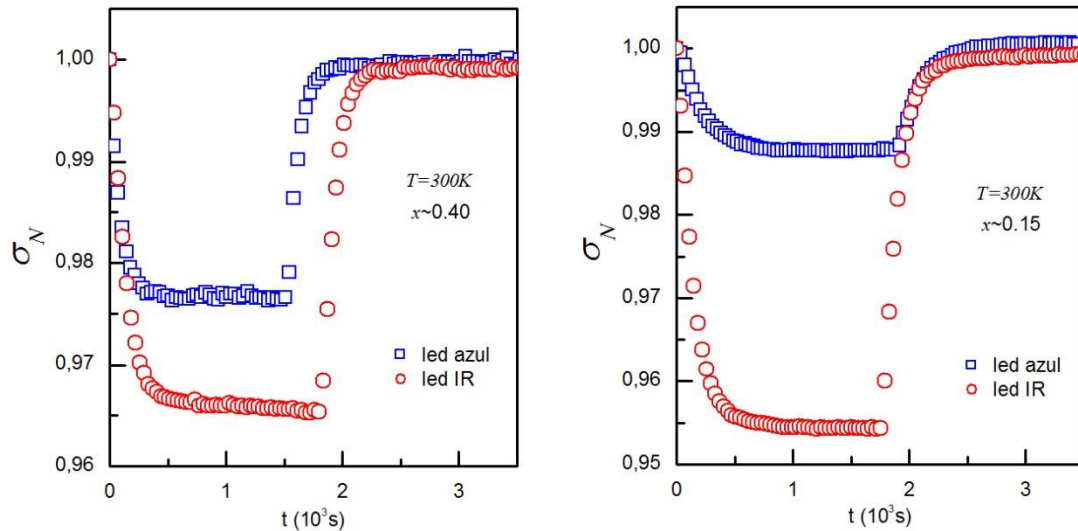


Figura 3.9 - Efeito de NPC para amostras com  $x \sim 0,40$  e  $0,15$ . Com iluminação feita com o led infravermelho o efeito de NPC é sempre mais pronunciado para ambas amostras em relação ao led azul.

Uma possível explicação para NPC e a variação na amplitude para amostras iluminadas com *leds* diferentes é que a existência de um nível de energia dentro do *gap*. Esse nível deve estar próximo ao topo da banda de valência e os elétrons e buracos podem recombinar nesse nível e passar a atuarem como centros espalhadores. O diagrama representado na Figura 3.10 ilustra o mecanismo proposto. Nesta Figura, está representado uma situação onde a amostra de  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  é iluminada com *led* IR, causando a promoção de elétrons para a banda de condução e a geração de buracos na camada de valência (processos 1, 2 e 3). Os elétrons e buracos gerados se recombinam em um nível acima da banda de valência, tornando-se centros de espalhamento devido a interação Coulombiana (processos 4 e 5). Esses centros atuam reduzindo a mobilidade dos buracos causando o efeito de fotocondutividade negativa. Para temperaturas mais altas ( $\Delta\varepsilon < k_B T$ ), alguns elétrons adquirem energia suficiente para serem promovidos com energia  $\Delta\varepsilon$  por excitação térmica. Isso causa um aumento do efeito de fotocondutividade positiva.



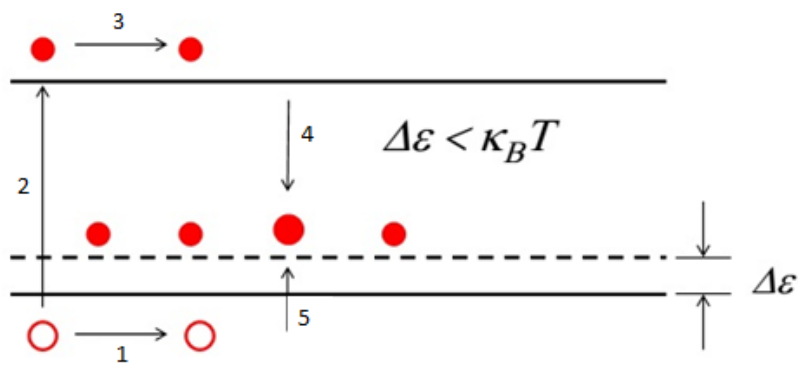


Figura 3.10 - A promoção de elétrons para a banda de condução gera buracos na banda de valência. Os buracos e elétrons gerados, se recombinam em um nível próximo e acima da banda de valência atuando como centros espalhadores. Estes centros espalhadores reduzem a mobilidade dos buracos causando a NPC.

Na Figura 3.11 uma outra situação é apresentada, tendo os processos de promoção e recombinação semelhantes ao caso anterior. Neste caso,  $\Delta\varepsilon > k_B T$ , os elétrons excitados para o nível  $\Delta\varepsilon$  retornam para banda de valência, pois apresentam menor excitação térmica contribuindo para o aumento da fotocondutividade negativa uma vez que o número de buracos é reduzido. Além disso, com a diminuição do espalhamento por fônons, a interação Coulombiana se faz mais efetiva.

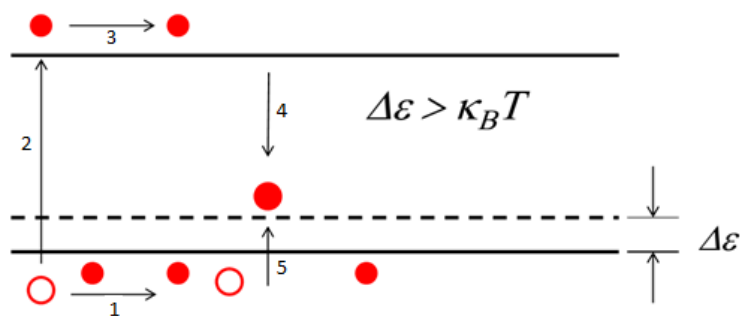


Figura 3.11 - Para temperaturas abaixo de 200 K, a amplitude da NPC aumenta (condutividade diminui), em função da menor excitação térmica dos elétrons para o nível  $\Delta\varepsilon$ .

A Figura 3.12 representa um modelo para amostra iluminada com led azul, que gera elétrons que podem ser promovidos para níveis mais energéticos que não se recombinam no nível mais próximo da banda de valência  $\Delta\varepsilon$ . Os elétrons são aprisionados em armadilhas (*traps*) localizadas em níveis acima da banda de condução [51, 52]. Assim, mais buracos são gerados na banda de valência que tende a criar o efeito de fotocondutividade positiva, e com isso o efeito de NPC se torna menos pronunciado, gerando uma competição entre o efeito negativo e positivo.



Na Figura 3.13 a amostra de  $x \sim 0,15$  é iluminada com luz azul, verde e infravermelho e, como se espera, o efeito de fotocondutividade é afetado pela energia radiante que incide na amostra. Quanto maior a frequência da luz incidente, menor o efeito de NPC, pois mais elétrons são promovidos para níveis acima da banda de condução e gerando mais buracos na banda de valência, evidenciando o aprisionamento desses elétrons nas armadilhas propostas por S. de Castro *et al.* [51].

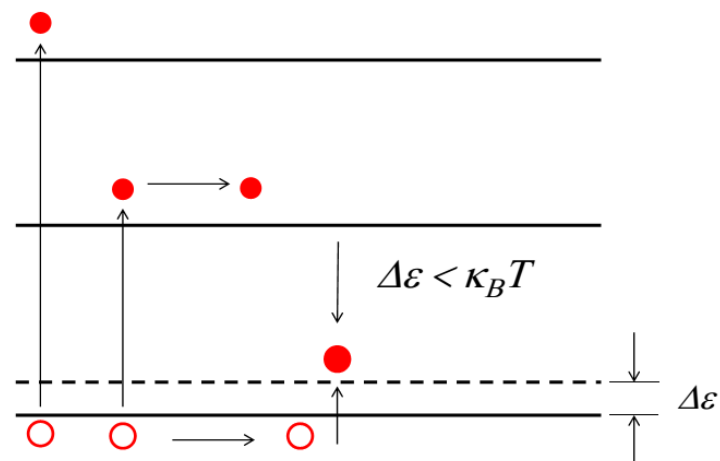


Figura 3.12 - Modelo para amostra iluminada com led azul. Os elétrons são aprisionados em armadilhas em níveis acima da banda de condução, gerando uma competição entre o efeito positivo e negativo.

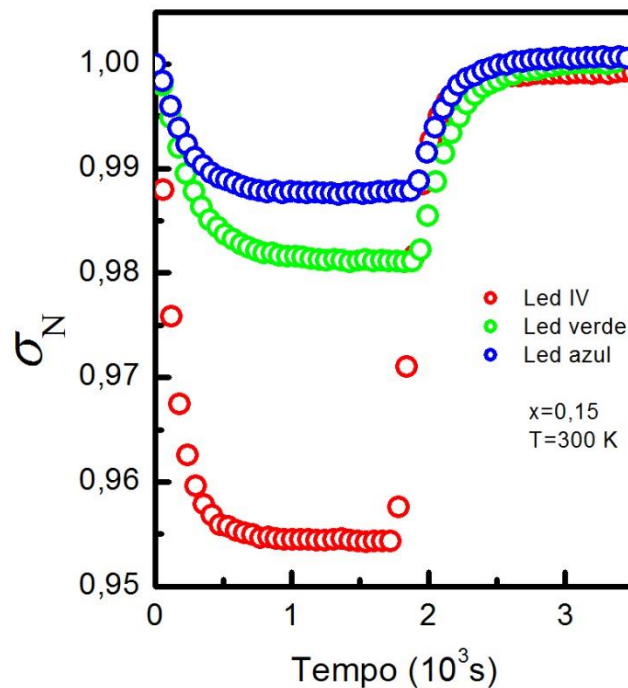


Figura 3.13 - Efeito de NPC observado para três frequências de radiação diferentes. Para luz com maior energia de radiação o efeito negativo é menos pronunciado, causado pelo aprisionamento de elétrons em armadilhas acima da banda de condução.

É importante salientar que a maioria dos materiais que apresentam fotocondução são isolantes, onde mesmo pequena porção de portadores de carga gerados são importantes para a condutividade. Como neste trabalho as amostras são degeneradas, o efeito só é observado por causa de níveis adicionais originados da desordem e dos átomos de Sn que mudam a dinâmica de geração e recombinação dos portadores através das bandas de energia.

Para verificar a existência de desordem nas amostras investigadas neste trabalho, foram realizadas medições de difração de raios-x, conforme apresentado na Figura 3.14.

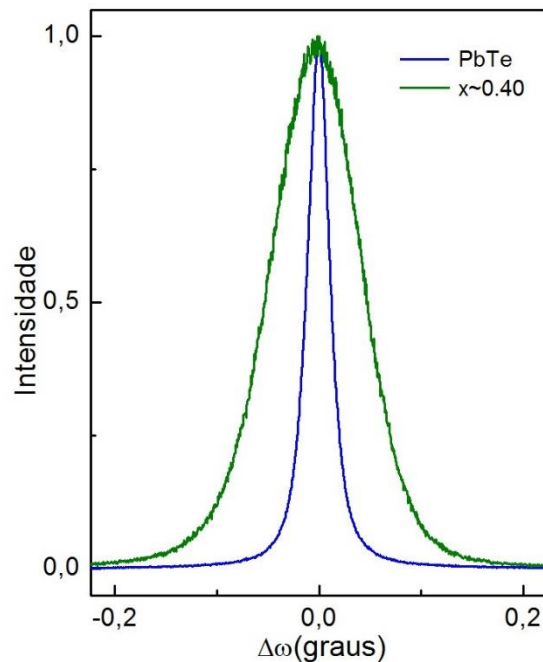


Figura 3.14 – Varredura  $\omega$  em torno do pico de Bragg (222) para o PbTe e  $\text{Pb}_{0,60}\text{Sn}_{0,40}\text{Te}$ . A maior largura do pico para amostra com concentração de estanho indica maior desordem no sistema devido a adição de Sn.

Nesta Figura, vemos um aumento da largura do pico para a amostra com adição de Sn em relação ao PbTe, evidenciando a presença de desordem nas amostra com concentração de Sn de  $x\sim 0,40$ .

Os resultados exibidos neste Capítulo, mostram que os filmes de PbSnTe são sensíveis à luz apresentando fotocondutividade negativa em temperatura ambiente e também em baixas temperaturas. Estes resultados são importantes para o estudo de fotocondutividade para a aplicação em dispositivos fotodetectores e memórias não voláteis [53].

## Capítulo 4

### Conclusões

Este trabalho consistiu no estudo do efeito de inversão de bandas e no fenômeno de fotocondutividade negativa observados em filmes de  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  do tipo *p*. As medidas elétricas sugerem que para a amostra com  $x \sim 0,40$  e  $0,57$  há uma concordância entre os valores encontrados experimentalmente e o modelo DMS previsto para a ocorrência da inversão de bandas e, para a amostra com maior concentração de Sn ( $x \sim 0,69$ ), houve um desvio do que prevê o modelo. Entretanto, os pontos de mínimo da resistividade para essas amostras devem estar relacionadas a inversão de bandas já que não apresentam anomalias e coincidem com os valores de máximos das mobilidades. Tais desvios nos resultados apresentados pelos filmes com maior concentração de Sn são relatados também por Abramof. A modelagem efetuada com a aplicação do programa Mathcad nas amostras utilizadas para investigação do fenômeno de inversão de bandas, se mostraram coerentes com a proposta do modelo DMS, descrevendo bem o comportamento para baixas temperaturas e apresentando um desvio em temperaturas mais altas, o que também já era esperado pela validade do modelo.

Para a fotocondutividade, os resultados exibidos no Capítulo 3 mostraram que todos os filmes estudados são sensíveis à luz e apresentam fotocondutividade negativa mensurável quando iluminados por luz infravermelha e azul, o que sugere uma dependência da concentração de Sn, uma vez que em filmes de PbTe o efeito de fotocondutividade é positivo e persistente. Isso indica que a adição de Sn nos filmes introduz um nível de energia na estrutura de bandas que influencia diretamente na promoção e recombinação de portadores. A fim de analisar uma possível transição do comportamento de fotocondutividade positiva para negativa, filmes com diferentes concentrações de Sn devem ser analisados, bem como uma maior faixa de temperatura.

As propriedades elétricas e de fotocondução apresentadas pelos filmes de  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  são de grande interesse tecnológico, para aplicações em fotodetectores, memórias não voláteis e também em estudos relacionados a spintrônica, tornando assim um promissor semiconductor para aplicações futuras em eletrônica.

## Referências Bibliográficas

- [1] E. Abramof, S. O. Ferreira, P. H. O. Rappl, H. Closs, I. N. Bandeira. Electrical properties of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  layers with  $0 \leq x \leq 1$  grown. *Journal Applied Physics*. 82: 2405-2410. (1997).
- [2] A. Rogalski and J. Piotrowski. Intrinsic Infrared Detectors. *Progress in Quantum Electronics*. 12: 87-289. (1988).
- [3] C. Boschetti, P. H. O. Rappl, A. Y. Ueta and I. N. Bandeira. Growth of Narrow Gap Epilayers and p-n Junctions on Silicon for Infrared Detectors Arrays. *Infrared Physics*. 34: 281-287. (1993).
- [4] Jihui Y, Caillat T, Thermoelectric Materials for Space and Automotive Power Generation. *MRS Bulletin*. 31: 224-229. (2006).
- [5] J. Liu e D. Vanderbilt. Spin-orbit spillage as a measure of band inversion in insulators. Disponível em: <<http://arxiv.org/pdf/1407.1244v2.pdf>>. Acessado em: 20/06/2015.
- [6] M. L. Peres, V. A. Chitta, N. F. Oliveira Jr., D. K. Maude, P. H. O. Rappl, A. Y. Ueta, and E. Abramof, Antilocalization of hole carriers in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  alloys in the metallic regime, *Physical Review B* 79, 085309. (2009).
- [7] Bandeira, I. N. Dispositivos Optoeletrônicos para o Infravermelho Termal. 1994. 123p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, 1994.
- [8] A. Mariano and K. Chopra, "Polymorphism in Some IV-VI Compounds Induced by High Pressure and Thin-Film Epitaxial Growth," *Applied Physics Letters*, 10, pp. 282-284 (1967).
- [9] R. Dalven. A Review of the Semiconductor Properties of PbTe, PbSe, PbS, and PbO. *Infrared Physics*, vol. 9, pp. 141-184, (1969).
- [10] M. Cohen, Y. Tung, P. Allen. Optical properties, Band Structure, and superconduction properties of SnTe and GeTe. *Journal de Physique*. Colloque C 4, supplément au n° 11-12, Tome 29, Novembre-De'cembre (1968).
- [11] G. Nimtz and B. Schlicht, *Narrow-Gap Lead Salts*. Springer, Berlin. (1983).
- [12] T. Seddon, S. Gupta, and G. Saunders. Hole Contribution to the Elastic Constants of SnTe. *Solid-State Comm.*, vol. 20, pp. 69-72, (1976).
- [13] J. O. Dimmock, I. Melngailis and A. J. Strauss. Band Structure and Laser Action in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ . *Physical Review Letters*. 16:1193-1196 (1966).
- [14] J. R. Dixon and R. F. Bis. Band Inversion and Electrical Properties of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ . *Physical Review*, 176(3): 942-949 (1968).
- [15] P. Dziawa; B. J. Kowalski; K. Dybko; R. Buczko; A. Szczerbakow; M. Szot; E. Tusakowska; T. Balasubramanian; B. M. Wojek; M. H. Berntsen; O. Tjernberg and T. Story.

- Topological crystalline insulator states in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ . *Nature Materials*. 11: 1023-1025. (2012).
- [16] Y. Ando, Topological Insulator Materials, *Journal of the Physical Society of Japan*. 82, 102001 (2013).
- [17] C. Yan, J. Liu, Y. Zang, J. Wang, Z. Wang, P. Wang, Z. Zhang, L. Wang, X. Ma, S. Ji, K. He, L. Fu, W. Duan, Q. Xue, and X. Chen, Experimental Observation of Dirac-like Surface States and Topological Phase Transition in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  Films, PRL 112, 186801 (2014).
- [18] S. Safaei, P. Kacman, and R. Buczko. Topological crystalline insulator (Pb,Sn)Te: Surface states and their spin polarization, *Physical Review B*. 88, 045305 (2013).
- [19] A. Martinez, F. Santiago, J. L. Davis, B. Houston, and H. D. Drew, Decay kinetics of photoconductivity of PbSnTe doped with indium, *Journal of Applied Physics* 58, 4618 (1985).
- [20] Aleksey N. Akimov, Vladimir S. Eprov, Alexander E. Klimov, Vladimir N. Shumsky, Temperature-Dependent Photocurrent Decay in  $\text{PbSnTe:In}$  Films, *15th International Conference on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices EDM* (2014).
- [21] D. Khokhlov, L. Ryabova, A. Nicorici, V. Shklover, S. Ganichev, S. Danilov, and V. Bel'kov, Terahertz photoconductivity of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  (In). *Applied Physics Letters*. 93, 264103 (2008).
- [22] J. F. Butler and A. R. Calawa. In *Physics of Quantum Electronics*, McGraw-Hill Book Company, Inc. New York (1966).
- [23] P. M. Nikolic, Optical energy gaps, lattice parameters and solubility limits of solid solutions of SnSe and GeSe in PbTe, and GeSe in SnTe. *British Journal Applied Physics*. 16, 1075 (1965).
- [24] L. Esaki and P. J. Stiles. New Type of Negative Resistance in Barrier Tunneling. *Physics Review Letters* 16, 1108 (1966).
- [25] S. Takaoka, S. Shimomura, H. Takahashi and K. Murase, *Phys. Rev. B*, 40, 5642 (1989).
- [26] S. O. Ferreira, E. Abramof, P. Motisuke, P. H. O. Rappl, H. Closs, A. Y. Ueta, C. Boschetti, e I. N. Bandeira. Band Crossing Evidence in  $\text{PbSnTe}$  Observed by Optical Transmission Measurements. *Brazilian Journal of Physics*, vol. 29, no. 4, December, (1999).
- [27] J. R. Dixon, G. F. Hoff. Influence of Band Inversion upon The Electrical Properties of  $\text{Pb}_{0.77}\text{Sn}_{0.23}\text{Se}$ . *Physical Review B*. 3 4299-4307 (1971).
- [28] Intersubband Infrared Photodetectors, Editor V. Ryzhii, Selected Topics in Electronics and Systems. World Scientific Vol. 27, (2003).
- [29] L. C. Chiu, J. S. Smith, S. Margalit, A. Yariv, A. Y. Cho. Application of internal photoemission from quantum-well and heterojunction superlattices to infrared photodetectors. *Infrared Physics*. 23, 93-97 (1983).

- [30] R. Newman. Photoconductivity in Gold\_Germanium Alloys. *Physics Review*. 94, 278 (1954).
- [31] C. M. Penchina, J. S. Moore and N. Holonyak. Energy Levels and Negative Photoconductivity in Cobalt-doped Silicon. *Physics Review*. 143, 634-636. (1966).
- [32] A. Berkeliev and K. Durdyev. *Soviet Physics Semiconductors*. 5, 646 (1971).
- [33] Rezende, Sérgio M. *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. 2ª Edição. Editora Livraria da Física. São Paulo 2004.
- [34] Riordan, M. and Hoddeson L. *Crystal Fire: The Birth of the Information Age*. Editora Norton, 1997.
- [35] Stockmann, Z. *Physik*. 143, 348 (1955).
- [36] S. G. Abdullaev, V. A. Aliev, N. T. Mamedov and M. K. Sheinkman. *Sov. Phys. Semiconductors*, 17 (1983).
- [37] N. V. Joshi. L. Mogollon, J. Sanchez and J. M. Martin. *Solid State Communication*. 65 (1988).
- [38] R. A. Hopfel. R. A. Hopfel. Extremely high negative photoconductivity in *p*-modulation-doped GaAs quantum wells. *Applied Phy. Letters* 52, 801 (1988).
- [39] E. Khorasani, A. Optically Excited MOS-Capacitor for Recombination Lifetime Measurement. *Electron Device Letters, IEEE*, 986-988, 35, (2014).
- [40] W. Shockley and W. T. Read, Jr. Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. *Physical Review* 87, 835, (1952).
- [41] P. R. Emtage. Auger Recombination and Junction Resistance in Lead Tin Telluride. *Journal of Applied Physics* 47, 2565 (1976).
- [42] D. Alexiev, D. A. Prokopovich, S. Thomson, L. Mo, A. B. Rosenfeld and M. Reinhard. A Review of Liquid Phase Epitaxial Grown Gallium Arsenide Disponível em: <<http://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0408/0408653.pdf>>. Acessado em: 20/09/2014.
- [43] H. Sitter, A. Andreev, G. Matt, N.S. Sariciftc. Hot wall epitaxial growth of highly ordered organic epilayers. *Elsevier, Synthetic Metals*. 138, 9-13 (2003).
- [44] F. Rinaldi. Basics of Molecular Beam Epitaxy. *Annual Report, Optoelectronics Department, University of Ulm*. (2002).
- [45] P. H. O. Rappl, H. Closs, S. O. Ferreira, E. Abramof, C. Boschetti, P. Motisuke, A. Y. Ueta e I. N. Bandeira. Molecular beam epitaxial growth of high quality  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  layers with  $0 \leq x \leq 1$ . *Journal of Crystal Growth*. 191, 466 – 471 (1998).
- [46] A. Y. Cho and J. R. Arthur. Molecular Beam Epitaxy. *Progress in Solid-State Chemistry*. 10, 157-191 (1975).

- [47] Kittel, Charles. Introduction to Solid State Physics. 8ª Edição. John Wiley & Sons. Inc. (2006).
- [48] S. Kasap. Hall Effect in Semiconductors e-booklet. Disponível em: <<http://www.webcitation.org/5c0UeBBsZ>>. Acessado em 11/08/2015
- [49] E. A. de Andrada e Silva. Optical transition energies for lead-salt semiconductor quantum wells. *Physical Review B*. 60, 8865 (1999).
- [50] F. Sizov, M Apatskaya, J. Gumenjuk-Sichevskaya, V. Tetyorkin and Y. Troyan. Electronic properties of PbTe/PbSnTe Multiple quantum wells. *Semiconductor Science Technology*. 5 928-932 (1990).
- [51] S. de Castro, D. A. W. Soares, M. L. Peres, P. H. O. Rappl, and E. Abramof. Room temperature persistent photoconductivity in *p*-PbTe and *p*-PbTe:BaF<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters* 105, 162105 (2014).
- [52] P. C. Wei, *et al.* Room-temperature negative photoconductivity in degenerate InN thin films with a supergap excitation. *Physical Review B*. 81: 045306-1 (2010).
- [53] Yiming Yang, *et al.* Hot Carrier Trapping Induced Negative Photoconductance in InAs Nanowires toward Novel Nonvolatile Memory. *Nano Letters* (2015).