



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

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Investigação do efeito de fotocondutividade em
poços quânticos de SnTe/PbEuTe**

Gabriel Ribeiro Ferreira Lopes

Itajubá, Minas Gerais, 2021

Gabriel Ribeiro Ferreira Lopes

Investigação do efeito de fotocondutividade em poços quânticos de SnTe/PbEuTe

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física (área de concentração: Física do Estado Sólido), como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Mestre em Ciências em Física.

Universidade Federal de Itajubá

Instituto de Física e Química

Programa de Pós-Graduação em Física

Orientador: Prof. Dr. Marcelos Lima Peres

Coorientador: Profa. Dra. Suelen de Castro

Itajubá, Minas Gerais

2021

Gabriel Ribeiro Ferreira Lopes

Investigação do efeito de fotocondutividade em poços quânticos de SnTe/PbEuTe/ Gabriel Ribeiro Ferreira Lopes. – Itajubá, Minas Gerais, 2021-
62 p.

Orientador: Prof. Dr. Marcelos Lima Peres
Coorientador: Profa. Dra. Suelen de Castro

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá
Instituto de Física e Química
Programa de Pós-Graduação em Física, 2021.

1. Fotocondutividade. 2. Semicondutores. I. Marcelos Lima Peres. II. Universidade Federal de Itajubá. III. Título



Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física
Ata nº 2, de 13 de dezembro de 2021
Defesa Pública de Dissertação de Mestrado

Às quatorze horas e trinta minutos do dia treze de dezembro de dois mil e vinte e um, na Sala Virtual, foram abertos os Trabalhos de Defesa Pública de Dissertação de Mestrado intitulada **“Investigação do efeito de fotocondutividade em poços quânticos de SnTe/PbEuTe”**, do candidato **GABRIEL RIBEIRO FERREIRA LOPES**, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Física, na Área de Concentração: **Física**. A Comissão Examinadora foi composta pelos doutores: Hugo Bonette de Carvalho da Universidade Federal de Alfenas, 1º Examinador; Adhimar Flávio Oliveira da UNIFEI, 2º Examinador; Suelen de Castro da Universidade do Estado de Minas Gerais, 3ª Examinadora - Coordenadora na Instituição Parceira; Marcelos Lima Peres da UNIFEI, 4º Examinador - Orientador e Presidente da Sessão. Conforme Art. 54 da Norma de Programas de Pós-Graduação da UNIFEI, instalados os trabalhos de Defesa Pública de Dissertação, seguiram-se as seguintes fases: Apresentação dos demais membros da banca pelo presidente; chamada do candidato e leitura do título do trabalho a ser defendido; exposição oral do conteúdo do trabalho pelo candidato; e arguição do candidato por cada examinador(a). Feito isso, foi suspensa a Sessão de Defesa para início da Sessão de Julgamento. Durante a mesma, os examinadores atribuíram ao candidato os seguintes conceitos: 1º Examinador "A"; 2º Examinador "A"; 3ª Examinadora "A"; 4º Examinador "A", sendo o candidato considerado **“APROVADO”**. Voltando à Sessão de Defesa Pública de Dissertação, o presidente convocou o candidato e proclamou o resultado final, à vista do Quadro Demonstrativo de Apuração, entregando-lhe uma cópia do mesmo; apresentou seus agradecimentos e encerrou a sessão. Os trabalhos foram encerrados às dezessete horas e trinta minutos do dia treze de dezembro de dois mil e vinte e um e, para que tudo constasse, foi lavrada a presente ata, a qual foi lida, aprovada e assinada pelos membros da Comissão Examinadora. Os examinadores externos à UNIFEI autorizam o presidente da banca a assinar esta ata em seus nomes.

Itajubá, 13 de dezembro de 2021.

Hugo Bonette de Carvalho	Assinado digitalmente via SIPAC/UNIFEI pelo presidente da banca
Adhimar Flávio Oliveira	Assinado digitalmente via SIPAC/UNIFEI
Suelen de Castro	Assinado digitalmente via SIPAC/UNIFEI pelo presidente da banca
Marcelos Lima Peres	Assinado digitalmente via SIPAC/UNIFEI

Campus Itajubá

PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Av. BPS, 1303, Caixa Postal 50, Pinheirinho, CEP: 37500-903,
Itajubá/MG, Brasil. Tel.: (35) 3629-1118/1122/1527
E-mail: posgrad@unifei.edu.br

Campus Itabira

COORDENAÇÃO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Rua Irmã Ivone Drumond, 200, Distrito Industrial II, CEP: 35903-
087, Itabira/MG, Brasil. Tel.: (31) 3839-0806/0809
E-mail: cpgg.itabira@unifei.edu.br

Em memória da minha avó, Clara Junqueira Ferreira Lopes

Agradecimentos

Para Deus toda a honra e toda a glória. Sem Ele, nada poderia ter feito. Dou graças à Deus por todas as bênçãos, oportunidades, desafios e tribulações.

Aos meus pais, Marcelo Junqueira Ferreira Lopes e Rosemary Ribeiro Ferreira Lopes, pelo exemplo imprescindível de apoio e fortaleza que me mostram desde sempre. Obrigado por me apoiarem em todas as etapas da minha vida e por me encherem de esperança.

Em memória da minha querida avó, Clara, que sempre me teve em suas orações, intercedendo pelos meus estudos. São as almas caridosas que sustentam o mundo, e você foi uma dessas. Que agora a senhora interceda por mim junto de Deus, dos anjos e dos santos.

À mulher da minha vida, Isabela Corsi, por estar junto de mim nos momentos mais difíceis. Obrigado minha companheirinha, por todo seu carinho, pela sua força, por me ajudar a ser melhor.

Aos meus orientadores, Marcelos L. Peres e Suelen de Castro, por dividirem comigo seus conhecimentos, suas experiências e me ajudarem a entender melhor meu trabalho. Agradeço muito a disposição em ajudar, as oportunidades que me deram de mostrar o meu potencial, a paciência e a atenção.

Aos amigos e colegas do grupo de estudos de semicondutores da UNIFEI, especialmente à Isabela e ao Luís, com quem pude ter muitas conversas sobre as dificuldades do mestrado e sobre as escolhas da vida acadêmica. Obrigado por dividirem suas experiências comigo.

Resumo

Neste trabalho, são estudados os efeitos de fotocondutividade no poço quântico composto pelos semicondutores IV-VI do tipo-p $SnTe/Pb_{0,9}Eu_{0,1}Te$. As amostras utilizadas no trabalho foram crescidas com a técnica de epitaxia por feixe molecular, que resultou em estruturas de alta qualidade cristalina com espessuras de aproximadamente 30 nm. As medidas de fotocondutividade são feitas para temperaturas menores que 200 K, para comprimentos de onda específicos variando desde o infravermelho (IV), com comprimento de onda de 940 nm, até o ultravioleta (UV), com comprimento de onda de 398 nm. É observado uma fotorresposta positiva a temperaturas maiores que 10 K, com o efeito de fotocondutividade persistente presente ao se retirar a iluminação. Em uma análise das curvas de decaimento, foi possível verificar que a fotocondutividade persistente é devida à presença de defeitos na estrutura de bandas do $SnTe$, e que diferentes defeitos são ativados como funções da energia da radiação incidente. Para temperaturas menores que 10 K, observa-se uma transição da fotocondutividade positiva para negativa quando a amostra é iluminada com luz UV. Para explicar o efeito negativo, foram realizadas medições de efeito Hall para obtenção da concentração e mobilidade de portadores, com e sem luz, visando quantificar as variações desses parâmetros sob luz UV. Com essas informações, a fotocondutividade negativa é explicada com base num modelo de transporte clássico que prevê a transição para o efeito negativo em temperaturas menores que 4 K. Através de medidas de magnetorresistência, ficou constatado que não há contribuição de estados topológicos de superfície para o transporte sob iluminação. Numa segunda amostra, as medidas de fotocondutividade foram conduzidas para LEDs que variavam do IV, passando pelo visível até o UV, com o objetivo de verificar a dependência da fotocondutividade negativa com a energia da radiação. De fato, foi observado que o efeito negativo só se manifesta para radiações com energias maiores que 2 eV, a partir do amarelo. Isso leva à conclusão que o aparecimento da fotocondutividade negativa é originada das bandas de energia localizadas acima de 2 eV.

Palavras-chaves: Fotocondutividade. Fotocondutividade negativa. Mobilidade. Semicondutores IV-VI. Poço quântico.

Abstract

In this work, we study the photoconductivity effect in p-type IV-VI semiconductors $SnTe/Pb_{0.9}Eu_{0.1}Te$. The samples were grown using molecular beam epitaxy, resulting in high quality 30 nm-wide structures. Photoconductivity measurements are made for temperatures below 200 K, with radiation varying from infrared (IR, 940 nm) to ultraviolet (UV, 398 nm) wavelengths. A positive photoresponse is observed for temperatures greater than 10 K, with persistent photoconductivity when the light is turned off. Analysis of the photoconductivity decay curves showed that defect states are present in the energy band structure of $SnTe$, and that different defects are activated, as functions of the radiation energy. For temperatures below 10 K, a transition from positive to negative photoconductivity is observed when the sample is illuminated by UV light. To explain the negative effect, Hall measurements were made in order to obtain the carrier concentration and mobility under light and dark conditions, comparing the variation of these parameters using UV radiation. With this information, the negative photoconductivity effect is explained with a classical transport model that predicts the transition for temperatures below 4 K. Magnetoresistance measurements showed that there is no contribution of the topological surface states for the electrical transport under illumination. In a second sample, photoconductivity measurements were conducted for lights ranging from IR, through visible to UV, in order to verify the dependence of negative photoconductivity on radiation energy. It was observed that the negative effect indeed manifests only for radiations with energies greater than 2 eV, starting with yellow. This leads to the conclusion that the negative photoconductivity is originated from the energy bands above 2 eV.

Keywords: Photoconductivity. Negative photoconductivity. Mobility. IV-VI semiconductors. Quantum well.

Lista de ilustrações

Figura 2.1.1– Estrutura cristalina e rede recíproca do SnTe. (a) Estrutura cúbica de face centrada, ou sal de rocha, do SnTe . (b) Representação da primeira zona de Brillouin do SnTe no espaço recíproco, com os elipsoides de revolução que representam as superfícies de Fermi nas direções $[111]$. Fonte: (1).	6
Figura 2.1.2– Relação de dispersão do SnTe. Estrutura de bandas de energia do SnTe obtida por cálculo de primeiros princípios, sem considerar o efeito de acoplamento spin-órbita. Fonte: Adaptado de (34).	7
Figura 2.1.3– Inversão de bandas do SnTe com relação ao PbTe. (a) Estrutura de bandas do PbTe no ponto L . Os pontos azuis representam átomos de Te e os vermelhos de Pb . (b) Estrutura de bandas do SnTe no ponto L . Os elétrons de Te ocupam estados na BC (em azul) e os de Sn ocupam estados na BV (em vermelho). Fonte: (36).	7
Figura 2.1.4– Gap de energia e resistência elétrica do $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$. (a) Variação do gap de energia como função da temperatura e da concentração de Eu . (b) Resistência normalizada como função da temperatura para diferentes concentrações de Eu . Nota-se claramente a transição do caráter metálico para isolante por volta de $x \approx 0,05$. Fonte: (22).	9
Figura 2.2.1– Resultados de ARPES do Bi_2Se_3 e representação de um invariante topológico. (a) Estrutura de bandas do Bi_2Se_3 , obtida a partir dos experimentos com ARPES. Destacam-se os estados de superfície e de bulk, bem como o ponto de Dirac, característico da fase de isolante topológico. (b) Diferença na topologia de uma esfera e de um toroide, definida pelo invariante topológico g , o número de buracos na superfície. Fonte: Adaptado de (44)	11
Figura 2.2.2– Planos cristalinos de alta simetria e cones de Dirac no SnTe. (a) Representação da primeira ZB do SnTe e seus pontos de alta simetria no bulk, L e Γ . Também são mostradas as superfícies de alta simetria $[111]$ e $[001]$, bem como o plano de reflexão (110) , na área sombreada em verde. (b) Resultados do ARPES da estrutura de bandas da superfície do SnTe , na superfície $[001]$. Observa-se a dispersão em M , resultado da fusão de dois cones de Dirac em torno da posição \bar{X} . Fonte: (36)(53).	13

Figura 2.3.1	Representação das bandas de um semicondutor à 0 K e para uma temperatura finita. (a) Para 0 K, a BV tem todos seus estados ocupados, e a BC todos seus estados vazios. (b) Para temperatura finita, elétrons são gerados para a BC devido à energia térmica cedida. (c) Adicionando luz, além dos elétrons termicamente gerados, os fotoelétrons contribuem para a condutividade.	15
Figura 2.3.2	Fotocondutividade negativa no $Pb_{0,56}Sn_{0,44}Te$. (a) Dependência temporal da condutividade normalizada mostra a amplitude do efeito negativo para diferentes temperaturas. O inset mostra a diferença de amplitude para temperaturas mais baixas. (b) A condutividade mínima atingida pelo efeito negativo em diferentes temperaturas. Fica evidente como a FCN aumenta com a diminuição da temperatura. Fonte: (63).	17
Figura 2.3.3	Focondutividade no $Pb_{1-x}Eu_xTe$ para diferentes concentrações de Eu. Nota-se a transição da FCN para FC positiva, à medida que se aumenta x. O inset mostra o perfil completo da curva de condutividade para $x = 0,06$ à 300 K. Fonte: (41).	18
Figura 2.5.1	Regimes de transporte eletrônico em sólidos. (a) Transporte balístico, em que os elétrons tunelam através da amostra sem espalhamento. (b) Regime de difusão, em que elétrons passam por sucessivos eventos de espalhamento e se difundem através da amostra. (c) Regime de difusão quântica, em que os elétrons mantêm a coerência de fase mesmo após diversos espalhamentos. Fonte: Adaptado de (69).	23
Figura 2.5.2	Representação do movimento do elétrons entre (a) dois pontos A e B, com diversos caminhos possíveis; (b) em dois caminhos idênticos com sentidos contrários, que partem do ponto O.	24
Figura 3.1.1	Representação esquemática do sistema de MBE. (a) Câmara de carregamento, onde é realizada a troca rápida do porta-amostras através da plataforma de carga indicada pelas setas. (b) Câmara de preparação, onde se realiza a limpeza do substrato e análise de superfície. (c) Câmara de crescimento, onde ocorre a deposição das monocamadas dos filmes. Em laranja estão representas as válvulas de UHV, que isolam a pressão entre as câmaras adjacentes. Em azul, estão representadas as hastes que auxiliam na manipulação do porta-amostras. Fonte: (74).	28
Figura 3.1.2	Taxas de re-evaporação dos compostos IV-VI como função da temperatura do substrato. A taxa de re-evaporação é dada em monocamadas (MC) por segundo, e o coeficiente de evaporação é de $\alpha_v = 0,5$. Nota-se que para o $SnTe$, o intervalo de temperaturas ideal para o processo de MBE, levando-se em conta os dados levantados nessa referência, é de 310 °C até 380 °C. Fonte: (76).	30

Figura 3.1.3	Representação esquemática do sistema de poço quântico crescido para este trabalho. <i>Em vermelho, o substrato de fluoreto de bário, clivado na direção (111). Em verde, as barreiras de telureto de chumbo e európio, dopados com 10% de Eu. Em azul, o composto binário SnTe, com 32,5 nm de espessura, onde os fenômenos de transporte e de fotocondutividade são medidos.</i>	31
Figura 3.2.1	Contatos na geometria de Van der Pauw. (a) <i>Configuração dos contatos para as medidas da resistência longitudinal R_{xx}, em que a corrente é aplicada através de contatos adjacentes, medindo-se a tensão nos outros dois contatos.</i> (b) <i>Configuração para medidas da resistência transversal R_{xy}, em que a corrente e a tensão são medidos a partir de pares de contatos alternados ao longo do perímetro da amostra.</i> Fonte: (74).	32
Figura 3.3.1	Porta-amostras (no centro) <i>sobre a plataforma de testes (user bridge), com o LED posicionado acima da amostra.</i>	34
Figura 3.3.2	Equipamento PPMS. <i>Sistema de medição de propriedades físicas utilizado para as medidas elétricas e de fotocondução.</i>	35
Figura 4.1.1	Medidas de fotocondução na amostra A1. (a)-(b): <i>Dependência temporal da fotocondutividade normalizada para os LEDs infravermelho e ultravioleta, respectivamente. Observa-se claramente efeitos anômalos como fotocondutividade persistente e fotocondutividade negativa.</i> (c)-(d): <i>Amplitudes máximas de fotorresposta da amostra sob iluminação infravermelha e ultravioleta, respectivamente.</i>	37
Figura 4.1.2	Gráfico de Arrhenius para análise das energias de ativação dos defeitos, utilizando o tempo τ_2. (a) <i>LED IV</i> e (b) <i>LED UV.</i> Os insets mostram, como exemplo, o ajuste das curvas de decaimento da condutividade normalizada à 75 K.	38
Figura 4.1.3	Comparação entre as curvas de fotocondutividade à 100 K. <i>Nota-se que o efeito de fotocondutividade persistente para o LED UV é mais intenso que para o LED IV, refletindo que para a radiação de maior energia, um nível de defeito mais profundo é ativado.</i>	39
Figura 4.1.4	Representação do poço quântico e da dinâmica dos portadores sob iluminação. (a) <i>Luz IV</i> e (b) <i>luz UV.</i> Os elétrons são representados por círculos cheios e os buracos por círculos vazados. As cores trocadas nas bandas de condução e valência do poço representam a inversão de bandas. O efeito de fotocondutividade persistente é explicado pela ativação dos níveis de defeito $\Delta\varepsilon_2$ e $\Delta\varepsilon_3$	40

Figura 4.2.1–Resistência normalizada como função da temperatura, nos regimes de escuridão e com luz UV. Nota-se que a amostra apresenta um caráter metálico de condutividade, sem mudanças entre os regimes com ou sem luz. O inset mostra a configuração dos contatos elétricos para as medidas de efeito Hall.	41
Figura 4.2.2–Concentração e mobilidade de portadores na amostra A1. (a) Concentração de portadores como função da temperatura para as condições de iluminação (quadrados vazados) e no escuro (círculos vazados). (b) Mobilidade dos portadores de carga como função da temperatura sob iluminação e no escuro.	42
Figura 4.2.3–Ajustes do modelo para fotocondutividade. Os valores de $\Delta\sigma$ para os LEDs IV (a) e UV (b), juntamente com os ajustes do modelo teórico. Nota-se que o comportamento da fotocondutividade é bem explicado pelo modelo, com algumas discrepâncias a baixas temperaturas. Para o UV, o modelo é capaz de prever a fotocondutividade negativa por volta de 4,2 K.	43
Figura 4.3.1–Magnetoresistência e medidas de fotocondutividade com campo magnético. (a) Resistência longitudinal como função do campo magnético, nas condições de escuro e iluminado com LED UV. Nota-se o efeito de antilocalização fraca por volta de 0,7 T para a curva no escuro, que não é observado para a amostra iluminada com luz UV. O inset mostra a segunda derivada de R_{xx} com respeito ao campo magnético. (b) Fotocondutividade normalizada como função do tempo e de um campo magnético externo, até 2 T.	44
Figura 4.4.1–Amplitude máxima do efeito de fotocondutividade na amostra A2 e perfil da fotocondutividade à 50 K. (a) Observa-se um aumento da amplitude da fotocondutividade como função da temperatura até 30 K. A dependência do efeito com relação à energia da radiação fica bem explicitada. (b) Fotocondutividade positiva e efeito de fotocondutividade persistente à 50 K, como função da radiação eletromagnética e do tempo.	46
Figura 4.4.2–Fotocondutividade negativa à 3,5 K. (a) Fotocondutividade normalizada como função do tempo à temperatura de 3,5 K, apresentando o efeito de fotocondutividade negativa com caráter transiente e dependente da energia da radiação eletromagnética.	47

Figura 4.4.3	Relação de dispersão do <i>SnTe</i> em torno do ponto L com as energias dos LEDs. <i>As linhas coloridas se relacionam com as respectivas energias de radiação dos LEDs utilizados nas medidas de fotocondução. Nota-se que os fótons da luz amarela em diante já são capazes de interagir com a banda acima de 2 eV.</i>	48
Figura 4.4.4	Energias de ativação e espectroscopia para a amostra A2. <i>(a) Gráfico de Arrhenius para o LED azul, cujo ajuste linear resultou na energia de ativação do nível de defeito. O inset mostra a curva de decaimento normalizada como função do tempo, para a temperatura de 75K. (b) Energias de ativação como função do comprimento de onda da radiação incidente, juntamente das intensidades medidas para os LEDs via espectroscopia.</i>	49
Figura 4.5.1	Medidas Hall para a amostra A2. <i>(a) A concentração de portadores como função da temperatura mostra a dependência que a amostra tem em relação à radiação incidente, que causa um aumento da densidade de portadores. (b) Para a mobilidade como função da temperatura, nota-se que esse parâmetro diminui como função da energia das radiações incidentes.</i>	51

Lista de tabelas

Tabela 3.1.1– Parâmetros estruturais dos constituintes do poço quântico. <i>Constante de rede, disparidade das estruturas cristalinas e coeficiente de expansão térmica. Fonte: (8)(10)</i>	31
Tabela 3.3.1– Comprimentos de onda e intensidade dos LEDs utilizados neste trabalho. <i>Medidas realizadas no espectrômetro LD, 3B Scientific.</i>	34
Tabela 4.4.1– Energia de ativação dos defeitos e suas respectivas energias térmicas. <i>Relação entre os LEDs de diferentes comprimentos de onda com as energias de ativação dos níveis de defeito e suas respectivas temperaturas em termos de energia térmica.</i>	50

Lista de abreviaturas e siglas

IV	Infravermelho
UV	Ultravioleta
PbTe	Telureto de Chumbo
PbS	Sulfeto de Chumbo
PbSe	Seleneto de Chumbo
SnTe	Telureto de Estanho
meV	Milielétron-volts
$Pb_{1-x}Sn_xTe$	Telureto de Chumbo-Estanho
$Pb_{1-x}Sn_xSe$	Seleneto de Chumbo-Estanho
MBE	<i>Molecular Beam Epitaxy</i>
$Pb_{1-x}Eu_xTe$	Telureto de Chumbo-Európio
FCP	Fotocondutividade persistente
MoS_2	Dissulfeto de Molibdênio
FCN	Fotocondutividade negativa
eV	Elétron-volt
$Hg_{1-x}Cd_xTe$	Telureto de Mercúrio-Cádmio
TI	<i>Topological Insulator</i>
Bi_2Te_3	Telureto de Bismuto
TCI	<i>Topological Crystalline Insulator</i>
CFC	Cúbica de face centrada
Sn	Estanho
Te	Telúrio
BV	Banda de valência

BC	Banda de condução
Pb	Chumbo
HgTe/CdTe	Telureto de Mercúrio/Telureto de Cádmio
$Bi_{1-x}Sb_x$	Antimoneto de Bismuto
Bi_2Se_3	Seleneto de Bismuto
ARPES	<i>Angle-resolved photoemission spectroscopy</i>
ZB	Zona de Brillouin
In_2Se_3	Seleneto de Índio
$InAs$	Arseneto de Índio
$GaAs$	Arseneto de Gálio
$Al_{1-x}Ga_xAs$	Arseneto de Alumínio-Gálio
$n-PbTe:Ga$	Telureto de Chumbo do tipo-n dopado com Gálio
WL	<i>Weak localization</i>
WAL	<i>Weak antilocalization</i>
PID	<i>Proportional, Integral, Derivative</i>
UHV	<i>Ultra high vacuum</i>
RHEED	<i>Reflection high energy electron diffraction</i>
pBN	Boro pirolítico
BaF_2	Fluoreto de Bário
PPMS	<i>Physical Property Measurement System</i>

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
	Introdução	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	Semicondutores de <i>gap</i> estreito	4
2.1.1	Telureto de Estanho	5
2.1.2	Telureto de Chumbo-Európio	8
2.2	Isolantes topológicos	9
2.2.1	Ordem Topológica em Semicondutores	9
2.2.2	Os primeiros TIs 2D e 3D	11
2.2.3	Isolantes Topológicos Cristalinos	12
2.3	Fotocondutividade	14
2.3.1	Fotocondutividade negativa	16
2.3.2	Mecanismos de recombinação	19
2.3.3	Fotocondutividade persistente e tempos de recombinação	20
2.4	Espalhamento por inversão de <i>spin</i>	21
2.5	Efeito de antilocalização fraca	22
2.5.1	Movimento eletrônico no regime de difusão quântica	22
2.5.2	Anti-localização fraca e isolantes topológicos	25
2.5.3	Medidas de magnetorresistência	25
3	MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1	A técnica de Epitaxia por Feixe Molecular <i>MBE</i>	27
3.1.1	Substratos para compostos IV-VI	30
3.1.2	Dados de crescimento do poço quântico	31
3.2	Geometria de Van der Pauw	32
3.3	Configuração para Medidas de Fotocondutividade	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1	Fotocondutividade com radiações IV e UV	36
4.1.1	Análise dos tempos de recombinação	37
4.2	Efeito Hall e modelo para fotocondutividade	41
4.3	Fotocondutividade e campo magnético	44
4.4	Fotocondutividade para um espectro maior da radiação	46
4.4.1	Tempos de recombinação na segunda amostra	48

4.5	Efeito Hall para um espectro maior da radiação	50
5	CONCLUSÃO	53
	Conclusão	53
	REFERÊNCIAS	57

1 Introdução

O desenvolvimento da física dos semicondutores veio aliada aos principais avanços tecnológicos dos tempos recentes. O reflexo disto está no fato de esses materiais integrarem toda sorte de tecnologia difundida na sociedade, desde celulares e computadores, até foguetes e sondas espaciais. O entendimento das propriedades eletrônicas e estruturais dos semicondutores forneceu ferramentas que os tornaram materiais muito versáteis para aplicação em dispositivos eletrônicos, sensores, fotodetectores e *lasers*, por exemplo.

Mais recentemente, os semicondutores de *gap* estreito estão sendo estudados em suas propriedades eletrônicas, pois a natureza de suas estruturas de bandas permite que os portadores sejam mais facilmente excitados para canais de condução, implicando em novas aplicações em dispositivos. Entre os mais difundidos semicondutores de *gap* estreito, estão os do grupo IV-VI, caracterizados pelas ligas binárias baseadas em chumbo (*PbTe*, *PbS*, *PbSe*) e também pelo *SnTe*. Esse grupo de materiais apresentam estruturas de banda similares, de *gap* direto, e até se cristalizam em sua maioria na estrutura cúbica de face centrada. Devido à estreita energia do *gap*, que varia desde algumas dezenas de meV, são muito utilizados como detectores e sensores de infra-vermelho, por exemplo.

Outro ponto importante, é que alguns desses materiais, como o *SnTe* (2) e as ligas pseudo-binárias $Pb_{1-x}Sn_xTe$ e $Pb_{1-x}Sn_xSe$ (3)(4), apresentam a fase de isolante topológico cristalino, em que o forte acoplamento spin-órbita, as bandas de energia invertidas, aliados à simetria de espelhos do cristal, sustentam estados de superfície metálicos, topologicamente protegidos, com correntes coerentes de spin que não dissipam energia. Com essa descoberta, notou-se o potencial de aplicação dos isolantes topológicos como dispositivos de baixo consumo de energia e alta eficiência de processamento para spintrônica e computação quântica, e também para aplicação em fotodetectores de banda larga (5), aumentando os esforços na busca de novos materiais com essas características.

O desenvolvimento de técnicas de crescimento, como a epitaxia por feixe molecular (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*), permitiu maior controle sobre as etapas de crescimento das amostras, facilitando a consolidação dos semicondutores de *gap* estreito. Com menos defeitos nas amostras, o MBE possibilitou a investigação dos isolantes topológicos e de outras propriedades eletrônicas que dependiam de baixo nível de ruído e alta qualidade cristalográfica.

Com melhores técnicas de crescimento para esses semicondutores, tornou-se possível organizá-los em estruturas variadas, visando estudar as interações entre camadas, efeitos de interface e superfície, dopagem e defeitos (6)(7)(8). Entre as estruturas mais estudadas na literatura, pode-se citar poços quânticos, pontos quânticos, nanotubos, heteroestruturas,

multicamadas e super-redes (9)(10)(11). A engenharia desses tipos de estruturas possibilitou a investigação do transporte quântico em semicondutores de alta mobilidade, como o $PbTe$ do tipo-n (12)(13), além de interações de troca a baixas temperaturas e altos campos magnéticos.

Neste trabalho, é investigado o poço quântico de $SnTe$ com barreiras de $Pb_{0,9}Eu_{0,1}Te$, ambos do tipo-p, quando submetido à radiação eletromagnética de diferentes comprimentos de onda, para temperaturas que variam desde 200 K até 1,9 K. Nesse sentido, o trabalho aborda uma investigação completa da fotocondutividade da amostra, observando efeitos anômalos, como a fotocondutividade persistente (FCP) e a fotocondutividade negativa (FCN), e propondo um modelo de como os portadores interagem para que estes efeitos surjam em diferentes regimes de temperatura.

A FCP é caracterizada pelo lento decaimento da condutividade ao se retirar a iluminação da amostra. Esse tipo de efeito tem sua causa principal nos defeitos localizados na estrutura de bandas dos semicondutores, que alteram a dinâmica das taxas de geração e recombinação de portadores (14)(15). Esses defeitos são introduzidos por desvios estequiométricos, impurezas, vacâncias ou interstícios, que alteram o potencial da rede cristalina nas vizinhanças dos átomos. Os estudos com fotocondutividade persistente são relevantes para o desenvolvimento de dispositivos opto-eletrônicos, como fototransistores de MoS_2 (16), e memórias não-voláteis (17).

Já a FCN é caracterizada pela diminuição da condutividade da amostra quando iluminada. Em geral, o efeito é reflexo de uma diminuição da concentração de portadores nos canais de condução, como elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência. Isso pode ocorrer devido a defeitos, que impõem barreiras de potencial que impedem a permanência dos portadores nesses canais de condução, ou por mecanismos de mobilidade, de espalhamentos entre portadores, que alteram as taxas de recombinação (18). Os estudos da FCN são também importantes para o desenvolvimento de fotodetectores (5)(19) e dispositivos optoeletrônicos (20).

O desenvolvimento de modelos que expliquem os efeitos anômalos de fotocondutividade em semicondutores ajuda a esclarecer como estes podem ser usados na engenharia de novos dispositivos eletrônicos. Além disso, com o desenvolvimento dos estudos sobre novas fases da matéria, como isolantes topológicos, há a necessidade de explorar tais fenômenos de transporte elétrico nesse tipo de estrutura, de modo a estudar o potencial de aplicação em novas tecnologias, como fotodetectores que operam em uma ampla faixa espectral (21)(5).

Nos semicondutores IV-VI, a fotocondutividade negativa foi observada em filmes finos de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ do tipo-p, como consequência de níveis de defeito, que alteram as taxas de geração e recombinação (18). Um mecanismo análogo foi observado para o $Pb_{1-x}Eu_xTe$, em que a introdução de átomos de Eu gerou defeitos que alteraram as taxas

de recombinação, levando a uma transição de fotocondutividade negativa para positiva (22).

Este trabalho busca investigar os efeitos de fotocondutividade e relacioná-los com parâmetros de transporte elétrico, visando compreender a dinâmica dos portadores. O Capítulo 2 reúne todo conhecimento teórico necessário para a compreensão dos fenômenos discutidos nos resultados. O Capítulo 3 abordará a metodologia utilizada no crescimento dos filmes, através da técnica de MBE, com informações sobre a estrutura de poço quântico. O Capítulo 4 traz os resultados, com toda a discussão dos efeitos de fotocondutividade persistente e fotocondutividade negativa, além do modelo proposto para explicar os fenômenos de fotocondutividade nas amostras utilizadas. O Capítulo 5 faz um apanhado geral dos principais resultados.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Semicondutores de *gap* estreito

Os semicondutores de *gap* estreito integram uma classe de materiais com a característica de terem *gaps* de energia pequenos, de modo geral menores que 1 eV. Havendo regiões na estrutura de bandas onde a largura da banda proibida é pequena, são facilitados os processos de promoção dos portadores de carga para níveis mais energéticos, através, por exemplo, de excitações térmicas, colisões entre portadores e excitação óptica, ao se incidir radiação sobre a amostra.

As pesquisas com semicondutores de *gap* estreito vêm se desenvolvendo desde a segunda metade do século XX, e desde então tornaram-se um dos tópicos de maior interesse dentro da física de estado sólido, apresentando crescente desenvolvimento e possibilidades de aplicação. As tecnologias em dispositivos eletrônicos e sensores receberam grandes contribuições dos estudos de semicondutores de *gap* estreito, com a aplicação dos binários de chumbo - PbS, PbSe e PbTe - em detectores infravermelho, e de compostos ternários como o $Hg_{1-x}Cd_xTe$, que aprimorou a eficiência dos detectores de infravermelho em quesito de funcionamento à temperatura ambiente e detecção numa faixa espectral mais ampla (23).

Entre os desenvolvimentos recentes na área, o crescente interesse por materiais isolantes topológicos (TIs, *topological insulators*) vem fomentando pesquisas a respeito das propriedades de transporte por estados de superfície e de *bulk*. Os isolantes topológicos representam uma classe de materiais que, devido à simetria de reversão temporal, apresentam estados de superfície metálicos bidimensionais capazes de transportar uma corrente de spins polarizados através de canais de condução de *gap* nulo, representados na relação de dispersão energia-momento como um cone de Dirac. A família de materiais Bi_2Te_3 estão entre os primeiros isolantes topológicos tridimensionais experimentalmente comprovados (24)(25)(26), e demonstram grande potencial de aplicação em dispositivos spintrônicos à temperatura ambiente.

Na família IV-VI de semicondutores, Tanaka *et al* (2) comprovou experimentalmente a existência da fase de isolante topológico cristalino (TCI, *Topological Crystalline Insulator*) no $SnTe$. Neste caso, os estados de superfície são topologicamente protegidos pela simetria de espelhos do cristal. Esta descoberta impulsionou a investigação das propriedades de transporte elétrico via estados de superfície desse composto, constatando, por exemplo, o transporte quântico coerente (27)(28), a presença do efeito de antilocalização fraca (29) e oscilações Shubnikov-de Haas (30) em filmes finos. A investigação da fase topológica e

suas propriedades de transporte elétrico seguiu para os compostos pseudo-binários, como o $Pb_{1-x}Sn_xTe$ e $Pb_{1-x}Sn_xSe$ (3)(4), de modo a consolidar esses compostos da família IV-VI na classe de materiais que apresentam a transição de fase de semicondutor normal para isolante topológico cristalino.

Com o conhecimento dos efeitos quânticos associados à fase topológica, tornou-se possível melhorar dispositivos optoeletrônicos, como fotodetectores infra-vermelho (19)(20), e termoelétricos baseados nos semicondutores de *gap* estreito (31), além de introduzir novos tipos de aplicações possíveis para tais compostos em áreas como a computação quântica e a spintrônica.

Em particular, o $SnTe$ é um semicondutor cujas propriedades de transporte elétrico e variedade de efeitos quânticos despertam interesse para a potencialidade de suas aplicações. A investigação das propriedades fotocondutoras desse composto, quando associado à estrutura de poço quântico, é algo pouco explorado na literatura desse material e será discutido a fundo no Capítulo 4.

2.1.1 Telureto de Estanho

Os semicondutores IV-VI apresentam uma configuração de elétrons de valência que lhes confere características únicas tanto estruturais quanto de transporte elétrico. Diferentemente dos compostos III-V e II-VI, por exemplo, os binários IV-VI têm 10 elétrons ligantes por par de átomos, promovendo uma hibridização dos orbitais p a um ângulo de 90° e uma coordenação sêxtupla dos átomos (32). Aliado à natureza das ligações químicas entre os elétrons ligantes, essa hibridização confere um isomorfismo ao grupo de materiais, que em sua maior parte se cristalizam na estrutura cúbica de face centrada (CFC), também denominada sal de rocha¹.

A estrutura cristalina CFC é encontrada em todos os calcogênios de chumbo, i.e., $PbTe$, PbS e $PbSe$, bem como no $SnTe$, e pode ser entendida como a sobreposição de duas redes cristalinas cúbicas simples onde, na posição (0,0,0), se encontra o Sn e, na posição $(\frac{1}{2},0,0)$, se encontra o Te , como ilustra a Figura 2.1.1 (a). A vizinhança de cada átomo da célula unitária é formada por 6 átomos do outro tipo e, para o $SnTe$ crescido via epitaxia por feixe molecular, o parâmetro de rede foi encontrado como sendo $a = 6,331 \text{ \AA}$ (8).

É conhecido que o telureto de estanho passa por mudanças estruturais como função da temperatura, definindo assim duas fases distintas que são denominadas β - $SnTe$ e α - $SnTe$. A primeira é caracterizada por apresentar a estrutura CFC à temperatura ambiente, enquanto que na segunda a estrutura passa a ser romboédrica para temperaturas abaixo de 100 K. Neste caso, há uma quebra da simetria cúbica, de modo que a estrutura cristalina

¹ O $GeTe$ se cristaliza na estrutura romboédrica, devido às diferenças nos tipos de ligações e na ionicidade dos átomos constituintes. SnS , $SnSe$, GeS e $GeSe$ se cristalizam na estrutura ortorrômbica, por terem números atômicos menores.

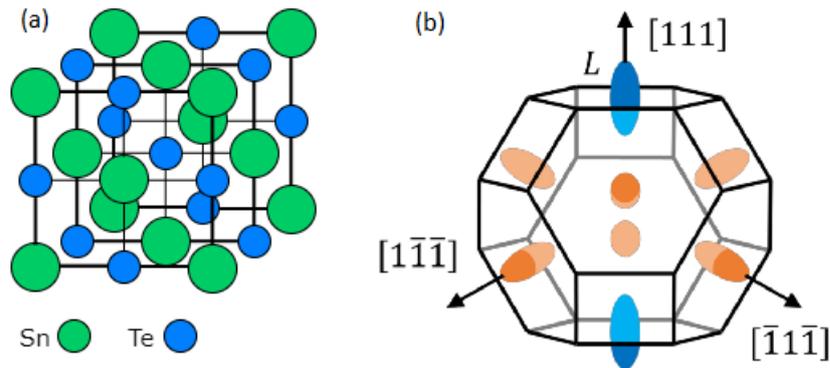


Figura 2.1.1 – **Estrutura cristalina e rede recíproca do SnTe .** (a) *Estrutura cúbica de face centrada, ou sal de rocha, do SnTe .* (b) *Representação da primeira zona de Brillouin do SnTe no espaço recíproco, com os elipsoides de revolução que representam as superfícies de Fermi nas direções $[111]$.*
Fonte: (1).

se distorce ao longo da direção $[111]$ (33)(34). Assim como o PbTe , o SnTe possui uma constante dielétrica dependente da temperatura, mas que, nesse caso, também é sensível à transição de fase descrita, podendo chegar à $\varepsilon = 1770$ à 4 K (35). Essa alta constante dielétrica proporciona a blindagem contra impurezas ionizadas e magnéticas, efeito que se reflete num alto valor da mobilidade dos portadores de carga, e.g, $1500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para filmes de $2 \mu\text{m}$ (30) e $760 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ em filmes nanométricos (27).

Quanto as bandas de energia, o SnTe apresenta uma estrutura de multi-vaes e um *gap* de energia estreito e direto, com os máximos da banda de valência (BV) e os mínimos da banda de condução (BC) localizados em 4 pontos L equivalentes na Zona de Brillouin. Sua superfície de Fermi consiste em 4 elipsoides de revolução ao longo dos eixos diagonais, como mostra a Figura 2.1.1 (b). Sendo assim, um elipsoide se encontra paralelo à direção $[111]$, enquanto os outros 3 se encontram nas direções equivalentes $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$ e $[\bar{1}\bar{1}1]$, formando um ângulo de 70° com o eixo paralelo à $[111]$. A Figura 2.1.2 mostra a relação de dispersão no SnTe , sem considerar o acoplamento *spin*-órbita. Nota-se a estrutura multi-vaes e o *gap* de energia estreito no ponto L da primeira zona de Brillouin.

Comparando-se com o PbTe , o SnTe tem uma inversão da estrutura de bandas. Isto significa que, enquanto no PbTe o máximo da BV é formado por átomos de Te e o mínimo da BC por átomos de Pb , no SnTe essa simetria dos extremos das bandas de condução e valência é invertida, com os elétrons do Te ocupando estados na BC, enquanto que na BV há a predominância de estados vindos do Sn (36). A inversão de bandas com respeito ao PbTe implica, portanto, que o ordenamento relativo dos pontos L_6^+ e L_6^- é trocado, como mostra a Figura 2.1.3.

No ponto L , as bandas de valência e condução são simétricas, sendo basicamente a imagem especular uma da outra, o que confere aos elétrons e buracos massas efetivas

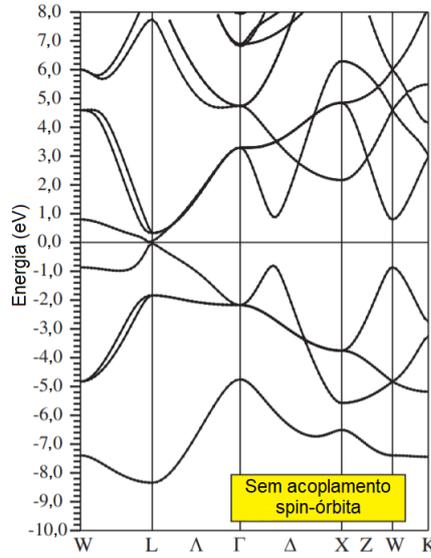


Figura 2.1.2 – **Relação de dispersão do *SnTe*.** Estrutura de bandas de energia do *SnTe* obtida por cálculo de primeiros princípios, sem considerar o efeito de acoplamento *spin-órbita*.
 Fonte: Adaptado de (34).

praticamente iguais. Além disso, devido ao *gap* estreito, as bandas são fortemente não-parabólicas, o que confere baixas massas efetivas aos portadores de carga (32). Estes fatores, aliados ao formato não usual da superfície de Fermi, justifica o forte acoplamento *spin-órbita* no *SnTe*. Observa-se, portanto, uma alta anisotropia das massas efetivas nesses compostos, dada pela razão entre as massas longitudinal e transversal (m_l/m_t) (35)(37).

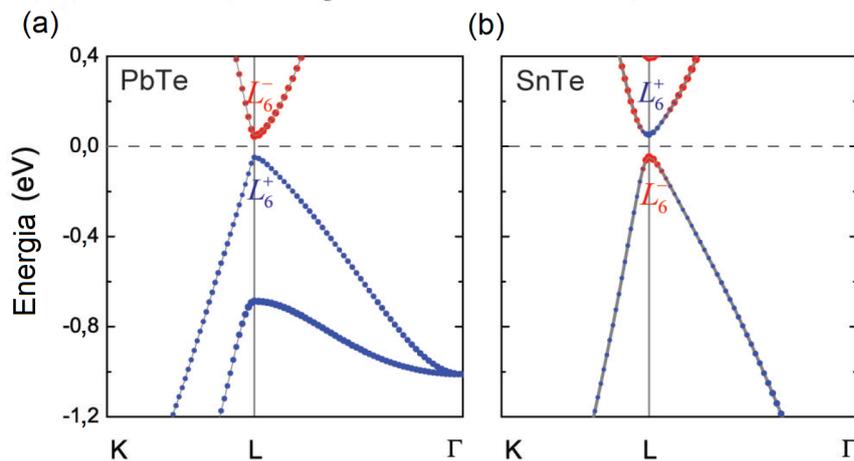


Figura 2.1.3 – **Inversão de bandas do *SnTe* com relação ao *PbTe*.** (a) Estrutura de bandas do *PbTe* no ponto *L*. Os pontos azuis representam átomos de *Te* e os vermelhos de *Pb*. (b) Estrutura de bandas do *SnTe* no ponto *L*. Os elétrons de *Te* ocupam estados na *BC* (em azul) e os de *Sn* ocupam estados na *BV* (em vermelho).
 Fonte: (36).

2.1.2 Telureto de Chumbo-Európio

Como mencionado anteriormente, o telureto de chumbo ($PbTe$) é um semicondutor IV-VI que se cristaliza na estrutura CFC. Sua estrutura de bandas é muito similar à do $SnTe$ em termos de complexidade e na forma das superfícies de Fermi em torno do ponto L . Assim como os outros semicondutores IV-VI, o gap de energia do $PbTe$ é menor com a diminuição da temperatura, chegando a 190 meV à 4 K. Além disso, é um material que possui alta constante dielétrica a baixas temperaturas ($\epsilon_0 \approx 1420$ à 4 K), que proporciona blindagem contra impurezas ionizadas. Por este motivo, o $PbTe$ é muito explorado em suas propriedades de transporte elétrico, por apresentar alta mobilidade eletrônica e um estreito gap de energia (38).

A introdução de átomos de Eu nos compostos binários de $PbTe$ introduz desordens no sistema, que modificam a rede cristalina e, portanto, algumas propriedades importantes de transporte elétrico. Devido a isso, o gap de energia da liga de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ varia com a temperatura e com a concentração x de Eu presente na rede. Essa relação está expressa na Equação 2.1 (39)(40).

$$E_g(x, T) = 189,7 + 0,48T^2 \frac{1 - 7,56x}{T + 29} + 4480x \quad (2.1)$$

Esse comportamento do gap de energia é mostrado na Figura 2.1.4 para diferentes temperaturas e como função da concentração de Eu (22)(41). Nota-se que a inclinação da reta que representa E_g varia de acordo com a temperatura, e que para altos valores de concentração de Eu , o gap atinge seu valor máximo. Além disso, para baixos valores de x , a amplitude dos valores que E_g assume é maior se comparado com o regime de altas concentrações de Eu , de modo que fica claro que a taxa de variação do gap com a temperatura é menor para $x \approx 0,1$, por exemplo.

Nota-se para o $Pb_{1-x}Eu_xTe$ que, à medida que se introduz os átomos de Eu , sua estrutura de bandas é modificada, de modo a surgir defeitos originados da substituição dos átomos de Pb pelos íons de Eu^{2+} . Tudo isso induz a localização das funções de onda eletrônicas, de modo que os portadores ficam presos em seus sítios, aumentando a resistência elétrica. Por esse motivo, para ligas do tipo-p, ocorre essa transição metal-isolante do tipo Anderson para concentrações de Eu maiores que $x \approx 0,06$ (42), enquanto que para o tipo-n, ocorre para $x \approx 0,1$ (43).

Para este trabalho, foram utilizadas como barreiras do poço quântico, ligas de $Pb_{0,9}Eu_{0,1}Te$ do tipo-p. Nota-se que a concentração de Eu , $x \approx 0,1$, garante que essa amostra já passou pela transição metal-isolante, como pode ser constatado pela Figura 2.1.4 (b). Devido a isso, as barreiras desse material conferem um ótimo confinamento dos portadores de carga do poço quântico de $SnTe$, o que de fato é comprovado pela curva de resistência por temperatura, conforme será visto no Capítulo 4.

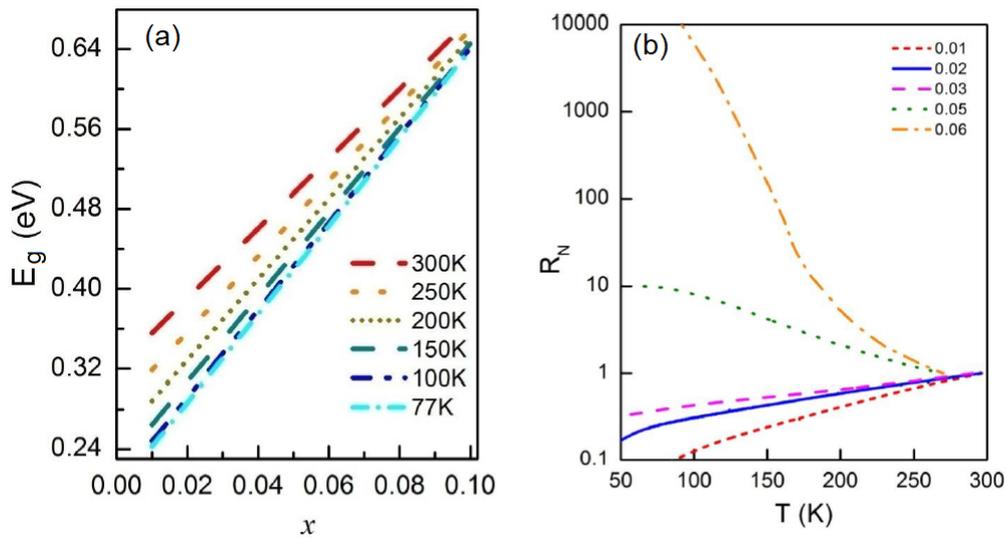


Figura 2.1.4 – **Gap de energia e resistência elétrica do $Pb_{1-x}Eu_xTe$.** (a) Variação do gap de energia como função da temperatura e da concentração de Eu. (b) Resistência normalizada como função da temperatura para diferentes concentrações de Eu. Nota-se claramente a transição do caráter metálico para isolante por volta de $x \approx 0,05$.
Fonte: (22).

2.2 Isolantes topológicos

Os isolantes topológicos estão entre os mais recentes desenvolvimentos da área de física da matéria condensada, apresentando aspectos muito interessantes tanto do ponto de vista da física teórica quanto da experimental. Nesse sentido, as pesquisas com os isolantes topológicos abordam desde cálculos de estrutura de bandas, buscando prever novos materiais topológicos, até a exploração de propriedades e fenômenos físicos derivados da fase topológica, visando possíveis aplicações desses materiais ao integrarem tecnologias de spintrônica, computadores quânticos, dispositivos de baixo consumo de energia e de alta velocidade. Nos TIs, a simetria de reversão temporal é responsável por criar estados de superfície metálicos de *gap* nulo topologicamente protegidos, enquanto o *bulk* permanece com *gap* finito. A seguir, será apresentado um breve histórico seguido de uma discussão sobre as propriedades físicas dos isolantes topológicos.

2.2.1 Ordem Topológica em Semicondutores

Na década de 70 e 80, estudos sobre elétrons confinados em duas dimensões e sujeitos a fortes campos magnéticos, mostraram que esses sistemas apresentavam um ordenamento topológico que surgia do Efeito Hall quântico, observando-se transporte elétrico sem dissipação de energia e partículas emergentes com carga e estatística fracionária (44)(45)(46)(47).

Essa ordem topológica, que se manifesta em sistemas bidimensionais sob a ação de campos magnéticos externos intensos, foi prevista em materiais tridimensionais com forte acoplamento *spin*-órbita. O acoplamento *spin*-órbita é um efeito relativístico no qual os graus de liberdade associados aos momentos angulares orbital e de *spin* do elétron estão acoplados. Esse acoplamento faz com que os elétrons, que se movem relativamente aos átomos fixos da rede cristalina, sintam uma força dependente da orientação de suas componentes de *spin*. Por ser uma propriedade intrínseca dos sólidos, o acoplamento *spin*-órbita se manifesta até mesmo em materiais não-magnéticos e, para o ordenamento topológico responsável pelo transporte sem dissipação, dispensa a necessidade de aplicação de um forte campo magnético externo.

A topologia é considerada uma extensão da geometria, e busca a classificação de objetos baseada na ordem topológica associada a cada um deles. Assim, as diferentes classes de objetos são definidas a partir de distinções entre as formas, identificando quantidades conservadas de um sistema que passa por deformações suaves e contínuas. Um exemplo seria tomar duas formas geométricas distintas e submeter uma delas a um processo de deformação contínua, transformando-a na outra forma geométrica sem que haja cortes ou perfurações na sua superfície, ou seja, sem nenhuma descontinuidade. Uma esfera e um elipsoide podem se relacionar dessa forma, identificando que ambos não apresentam nenhum buraco em seu volume. Por outro lado, uma esfera e um toroide não podem fazer parte da mesma classe topológica pois o número de buracos dessas formas é diferente. O número de buracos, ou genus (g), trata-se do invariante topológico dessa classe de objetos, e está ilustrado na Figura 2.2.1 (b).

A aplicação dos conceitos de topologia para os semicondutores acontece ao se observar a hamiltoniana associada a diferentes estados isolantes. Essa mudança conceitual implica que é possível deformar a hamiltoniana de um estado isolante na hamiltoniana de um segundo estado isolante distinto, através de uma deformação adiabática onde não há o fechamento do *gap*. Esses dois estados isolantes fariam parte, portanto, de uma mesma classe topológica, a dos isolantes triviais.

Considerando agora dois estados isolantes de diferentes topologias, as hamiltonianas não podem se relacionar da mesma forma. Nesse caso, na interface entre os dois estados, não pode haver uma deformação dessas hamiltonianas sem que haja uma descontinuidade, uma mudança no invariante topológico. Isto ocorre com o fechamento do *gap* de energia na interface, dando origem aos estados de superfície condutores do tipo cones de Dirac, e caracterizando assim os denominados isolantes não-triviais.

Os TI apresentam estados isolantes não-triviais cujos invariantes topológicos são conhecidos como números Chern ou índices Z_2 , identificados pela presença da simetria de reversão temporal. Esse invariante está associado à fase geométrica de Berry da função de onda eletrônica, que diz respeito ao movimento adiabático do elétron em torno da superfície

de Fermi. Até o momento, todos os isolantes topológicos conhecidos são semicondutores (2D ou 3D) de *gap* estreito e banda invertida.

2.2.2 Os primeiros TIs 2D e 3D

Entre os primeiros TIs bidimensionais descobertos experimentalmente está o poço quântico de $HgTe/CdTe$ (48). O $HgTe$ possui sua banda invertida devido ao forte acoplamento *spin*-órbita que vem do elemento pesado Hg , e, graças ao confinamento quântico dos elétrons, foi possível quebrar a degenerescência das bandas de valência e condução para criar um estado topológico bidimensional.

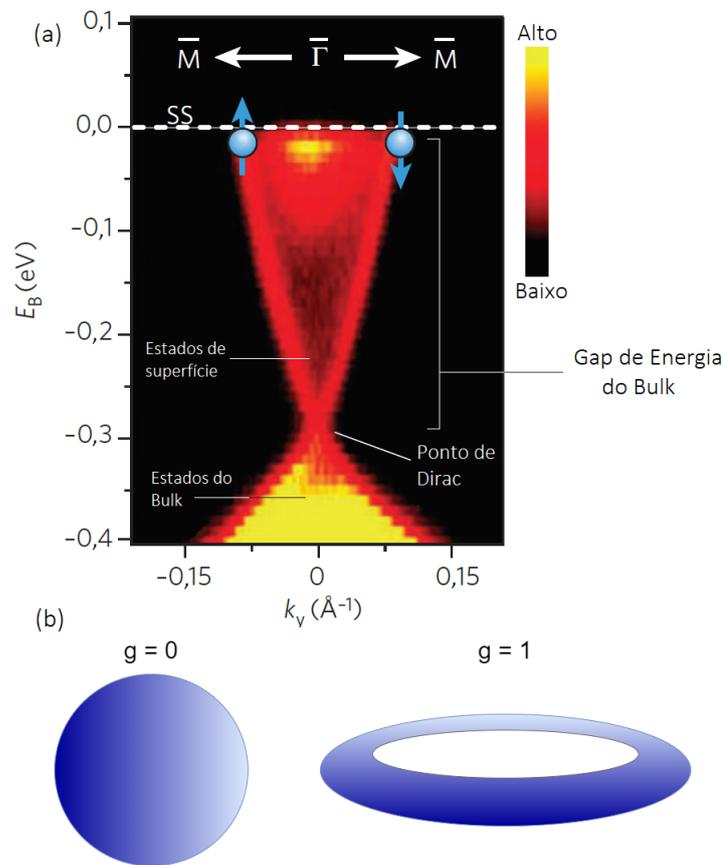


Figura 2.2.1 – Resultados de ARPES do Bi_2Se_3 e representação de um invariante topológico. (a) Estrutura de bandas do Bi_2Se_3 , obtida a partir dos experimentos com ARPES. Destacam-se os estados de superfície e de bulk, bem como o ponto de Dirac, característico da fase de isolante topológico. (b) Diferença na topologia de uma esfera e de um toroide, definida pelo invariante topológico g , o número de buracos na superfície.

Fonte: Adaptado de (44)

Entre os TIs tridimensionais, o primeiro confirmado foi a liga de antimônio de bismuto, $Bi_{1-x}Sb_x$ (49). Nesse material, a inversão de bandas ocorre em três pontos L com simetria de reversão temporal no espaço dos momentos, de modo que sua complexa estrutura de bandas apresenta um número ímpar de cones de Dirac.

Seguindo essa descoberta, foram estudados materiais como o Bi_2Se_3 e Bi_2Te_3 (50)(24), que também possuem forte acoplamento *spin*-órbita, além de estruturas de bandas da superfície mais simples que consistem de um único cone de Dirac. A Figura 2.2.1 (a) mostra o experimento de espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo (ARPES, *Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*) para a determinação da estrutura de bandas da superfície do Bi_2Se_3 (44)(50), onde observou-se a presença dos cones de Dirac e a existência de estados de superfície.

Nas medições de ARPES, fótons de alta energia são usados para excitar os elétrons do cristal até um analisador, fornecendo valores de energia e momento dos elétrons que são utilizados para construir a estrutura eletrônica do sólido. Em TIs tridimensionais, como o Bi_2Se_3 , essa técnica pode providenciar a distribuição das orientações de *spin* na superfície de Fermi, revelando a fase de Berry não-trivial característica da ordem topológica na estrutura de bandas do bulk (51).

2.2.3 Isolantes Topológicos Cristalinos

Nos TIs, o papel da simetria de reversão temporal é fundamental para o surgimento dos estados de superfície de *gap* nulo, com seus respectivos invariantes topológicos. Tendo em vista esses sistemas, a busca por fases topológicas protegidas por simetrias levou à realização de novas classes de materiais topológicos, como os isolantes topológicos cristalinos (TCI) e os supercondutores topológicos. Os TCI fazem parte de uma classe de materiais cujos estados de superfície metálicos são protegidos por simetrias do cristal, como rotações e reflexões. Dessa forma, eles não podem ser deformados adiabaticamente para um estado de isolante trivial enquanto houver essa simetria subjacente.

O $SnTe$ foi previsto de apresentar topologia não-trivial, manifestando estados de superfície metálicos com um número par de cones de Dirac, em superfícies cristalinas de alta simetria como [001],[111] e [110]. Todas elas são protegidas topologicamente pela simetria de reflexão com respeito ao plano (110), e são caracterizadas por um número Chern de espelho diferente de zero (52). A Figura 2.2.2 (a) mostra, na região sombreada em verde, o plano especular (110), que faz parte de uma família de planos responsáveis pela simetria de reflexão de espelhos do cristal. Os pontos marcados no plano especular correspondem a regiões de alta simetria, que são projetados nas superfícies [111] e [001]. Nas superfícies, é possível identificar a linha de simetria do plano especular em verde, correspondente à direção onde estarão situados os estados de superfície topológicos para esse plano especular. No caso da superfície [111], a linha está na direção $\bar{\Gamma}-\bar{M}$, e no caso da superfície [001], a linha está na direção $\bar{\Gamma}-\bar{X}$.

De fato, em experimentos com ARPES na superfície [001], foi observada uma relação de dispersão linear que forma um *plateau* em torno do ponto \bar{X} da zona de Brillouin (ZB) superficial, resultado da fusão de dois cones de Dirac próximos (2), como mostra a Figura

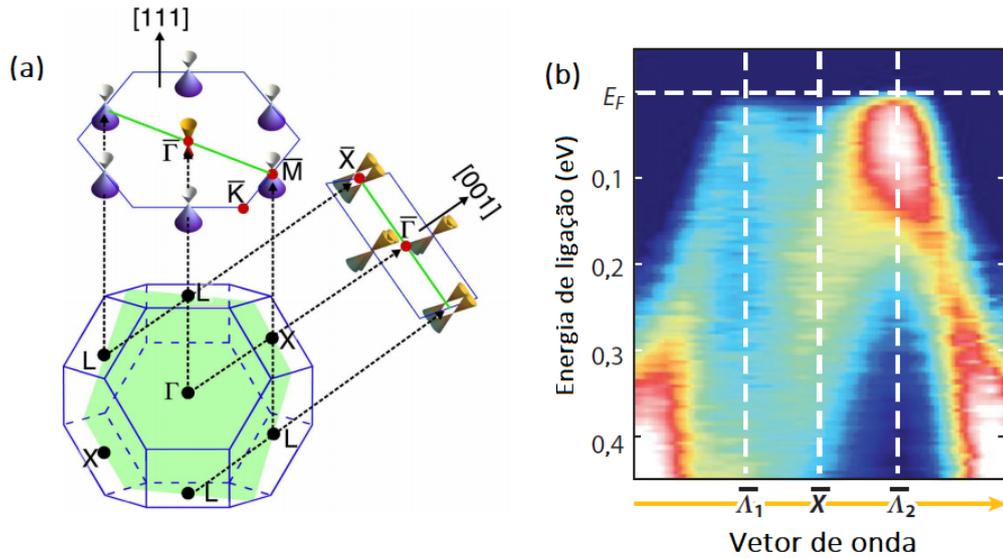


Figura 2.2.2 – Planos cristalinos de alta simetria e cones de Dirac no SnTe. (a) Representação da primeira ZB do SnTe e seus pontos de alta simetria no bulk, L e Γ . Também são mostradas as superfícies de alta simetria $[111]$ e $[001]$, bem como o plano de reflexão (110) , na área sombreada em verde. (b) Resultados do ARPES da estrutura de bandas da superfície do SnTe, na superfície $[001]$. Observa-se a dispersão em M , resultado da fusão de dois cones de Dirac em torno da posição \bar{X} .
Fonte: (36)(53).

2.2.2 (b).

Tanaka *et al* (2) concluem que os estados de superfície de *gap* nulo consistem de quatro cones de Dirac na primeira ZB da superfície. Além disso, constataram que eles se localizam em pontos do espaço dos momentos que não satisfazem às condições da simetria de reversão temporal. Dessa forma, os estados de superfície topológicos se manifestaram apenas por estarem sobre a linha de simetria do plano especular (110) , confirmando a fase TCI.

É interessante ressaltar a relação entre a fase romboédrica e o TCI. Como discutido anteriormente, o SnTe sofre uma distorção romboédrica para uma determinada temperatura crítica, que quebra a simetria cúbica da rede em alguns pontos. Como os TCI são dependentes das simetrias cristalinas, foi especulado que a transição estrutural causaria uma quebra dos estados topológicos no SnTe. Isto não é um problema para este composto uma vez que, para cada superfície de alta simetria, é possível que mais de um plano especular garanta sua proteção topológica. Sendo assim, mesmo que a distorção estrutural quebre a simetria com relação a um dos planos, abrindo um *gap* em alguns cones de Dirac, a fase topológica ainda se mantém devido a um outro plano cristalino que não sofreu com a mudança estrutural. Além disso, a distorção romboédrica é pequena o suficiente (aproximadamente 1,6 % de deslocamento das posições atômicas) para ser

desprezível.

Uma mudança para a superfície [111] do SnTe implica que os pontos de alta simetria da ZB superficial se alteram com relação às bandas invertidas do *bulk*. Com isso, os cones de Dirac para esse caso se encontram em regiões diferentes do espaço dos momentos, *i.e.*, um no ponto $\bar{\Gamma}$ e três nos pontos \bar{M} . Nesse caso, esses pontos apresentam além da simetria de espelhos, a simetria de reversão temporal, de tal forma que modifica a energia do ponto de Dirac e as velocidades de Fermi dos portadores em cada cone (53). Essas mudanças se manifestaram nas propriedades de transporte pela superfície como diferentes componentes de oscilações quânticas (20), observadas em filmes finos de *SnTe* crescidos ao longo da direção [111]. Essas variações na energia do ponto de Dirac e na velocidade de Fermi dos portadores introduzem graus de liberdade ao transporte pelos vales, tornando possível investigar a eletrônica dos vales para os estados de superfície [111] dos TCIs, além de efeitos quânticos como antilocalização e transporte quântico coerente (27)(29).

Em suma, a fase TCI do *SnTe* apresenta um alto potencial de aplicação ao se observar a facilidade com a qual os estados topológicos podem ser manipulados por meio das simetrias do cristal, e também a partir das propriedades eletrônicas garantidas pelos graus de liberdade dos vales eletrônicos. O *SnTe* vem sendo utilizado em heteroestruturas para formar fotodetectores de banda-larga e dispositivos optoeletrônicos (19)(5), além de nanoestruturas para aplicações em spintrônica (20).

2.3 Fotocondutividade

A fotocondutividade trata da interação entre os elétrons em um sólido com os fótons de alguma radiação eletromagnética incidente, em que se observa uma variação da condutividade desse sólido. A fotorresposta do semiconductor pode ser caracterizada utilizando de três parâmetros principais a partir dos quais são derivadas as informações sobre o transporte elétrico. São elas a fotossensibilidade, a resposta espectral e a velocidade de resposta. A partir disso, tem-se as ferramentas para extrair informações sobre os portadores de carga, sua dinâmica pelas bandas de energia do material, a interação com defeitos e sobre como utilizar do efeito para possíveis aplicações em dispositivos sensíveis à luz.

Para o entendimento da fotocondutividade em materiais semicondutores, convém descrever o comportamento dos elétrons no sólido cristalino. Os elétrons no semiconductor possuem estados de energia quantizados que se distribuem através do espaço recíproco como bandas de energia. As bandas de valência (BV) e de condução (BC) são definidas por estarem na região mais próxima do nível de Fermi, separadas por um *gap* de energia finito, E_g . Por definição, em um semiconductor à $T = 0$ K, todos os estados estão ocupados na BV enquanto todos os estados estão vazios na (BC), como mostra a Figura 2.3.1 (a).

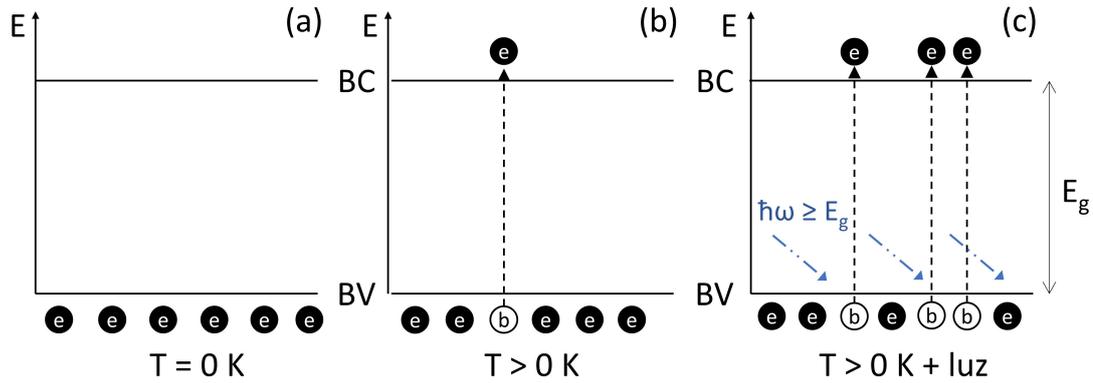


Figura 2.3.1 – **Representação das bandas de um semicondutor à 0 K e para uma temperatura finita.** (a) Para 0 K, a BV tem todos seus estados ocupados, e a BC todos seus estados vazios. (b) Para temperatura finita, elétrons são gerados para a BC devido à energia térmica cedida. (c) Adicionando luz, além dos elétrons termicamente gerados, os fotoelétrons contribuem para a condutividade.

Para uma temperatura finita, a energia térmica cedida à rede cristalina poderá ser absorvida pelos elétrons, de modo que aqueles que estiverem ocupando os estados de valência terão certa probabilidade de serem excitados para a BC. Nesse processo, um elétron (e^-) gerado para a BC corresponde a um buraco (b^+) na BV, de forma que as duas partículas passam a contribuir para a condutividade do material em suas respectivas bandas, como ilustrado na Figura 2.3.1 (b).

Dado um tempo suficiente, todos os elétrons que ocupavam as bandas de mais alta energia na BV terão sido gerados pelas vibrações térmicas da rede, atingindo o equilíbrio térmico. Nesse regime, uma determinada concentração de elétrons (n_0) e buracos (p_0) se difunde pelos canais de condução, de modo que a condutividade pode ser descrita como:

$$\sigma_0 = e(n_0\mu_{n_0} + p_0\mu_{p_0}), \quad (2.2)$$

Em que μ_{n_0} e μ_{p_0} correspondem à mobilidade de elétrons e buracos, respectivamente, e e é a carga fundamental do elétron.

Se o sistema é perturbado por uma radiação eletromagnética com energia maior ou igual à E_g ($\hbar\omega \geq E_g$), os elétrons são suscetíveis a absorver os fótons incidentes de forma a terem energia suficiente para superarem o *gap*, sendo assim excitados para a BC, como mostra a Figura 2.3.1 (c). Nesse estágio, a contribuição para a condutividade acontece tanto pelos portadores termicamente excitados, quanto pela geração de fotoelétrons. Devido a

este efeito, soma-se um incremento na condutividade $\Delta\sigma$, definido por:

$$\Delta\sigma = \sigma_L - \sigma_0, \quad (2.3)$$

Em que σ_L representa a condutividade do material sob iluminação. Considerando apenas a contribuição dos portadores majoritários em um semiconductor do tipo-p, por exemplo, a Equação 2.2 fica:

$$\sigma_0 = ep_0\mu_0. \quad (2.4)$$

Como a luz tira o sistema do equilíbrio, a concentração de portadores e suas respectivas mobilidades variam, de modo que para os buracos, $p_0 \rightarrow p = p_0 + \Delta p$ e $\mu_0 \rightarrow \mu_p = \mu_0 + \Delta\mu$. Sendo assim, a condutividade no regime de iluminação pode ser escrita como:

$$\sigma_L = ep\mu_p \equiv e(p_0 + \Delta p)(\mu_0 + \Delta\mu). \quad (2.5)$$

Com essas informações, já é possível obter a variação da condutividade $\Delta\sigma$ devido ao efeito de fotocondutividade no sólido semiconductor. Partindo da Equação 2.3, substituindo as Equações 2.4 e 2.5, tem-se:

$$\Delta\sigma = e(p_0 + \Delta p)(\mu_0 + \Delta\mu) - ep_0\mu_0. \quad (2.6)$$

Simplificando essa expressão, obtém-se:

$$\Delta\sigma = e\mu_0\Delta p + e(p_0 + \Delta p)\Delta\mu. \quad (2.7)$$

A Equação 2.7 deixa claro que a variação da condutividade é função das variações incrementais na concentração de portadores e mobilidade, devido a iluminação. Desta forma, pode-se ter tanto uma variação positiva da condutividade, quanto uma negativa, dependendo do sinal de Δp e $\Delta\mu$. A partir desse modelo é possível prever os efeitos de fotocondutividade positiva e negativa, ao se analisar como variam esses parâmetros para cada temperatura.

2.3.1 Fotocondutividade negativa

A fotocondutividade negativa (FCN) diz respeito à diminuição da condutividade elétrica do material, com relação ao valor no equilíbrio, quando submetido por um período de tempo ao estímulo da luz. No que diz respeito a aplicabilidade, o efeito de FCN é amplamente utilizado no desenvolvimento de fotodetectores e memórias não-voláteis. Como

exemplo de materiais utilizados para esses propósitos, estão: nanocamadas de MoS_2 (54), filmes de In_2Se_3 (55), perovskitas (56), nanotubos de carbono (57), pontos quânticos de grafeno (58), nanoestruturas de $InAs$ (59)(60), entre outros.

A causa do efeito negativo foi estudado em alguns semicondutores, como o $GaAs/Al_{0,5}Ga_{0,5}As$ (61). Neste caso, o efeito negativo foi devido à diminuição de ambos os parâmetros de concentração e mobilidade de buracos. Já para o $n-PbTe:Ga$ (62), a modificação das taxas de geração e recombinação devido a centros de impurezas no *gap*, introduzidos pelos átomos de Ga , foi a responsável pelo efeito negativo.

Entre os semicondutores IV-VI, Tavares *et al.* (63) investigou o efeito de fotocondutividade negativa em um filme de $Pb_{0,56}Sn_{0,44}Te$ com espessura de $1 \mu m$, desde 85 K até 300 K, utilizando LED azul. Este composto apresenta defeitos intrínsecos que surgem do processo de crescimento da amostra, causados pela introdução de átomos de Sn . Foi observado uma dependência da amplitude do efeito negativo com respeito a temperatura, sendo mais intenso para temperaturas mais baixas, como mostra a Figura 2.3.2 (b). Em (a), a fotocondutividade normalizada como função do tempo mostra as curvas para temperaturas que variam desde 300 até 85 K. Nota-se imediatamente que o decaimento da condutividade ocorre mais abruptamente à medida que se diminui a temperatura. No *inset*, a comparação entre as temperaturas de 300 e 100 K deixa clara a intensidade do efeito de fotocondutividade negativa em temperaturas mais baixas, além de uma leve persistência da fotocondutividade em 100 K, causada pelos defeitos do material.

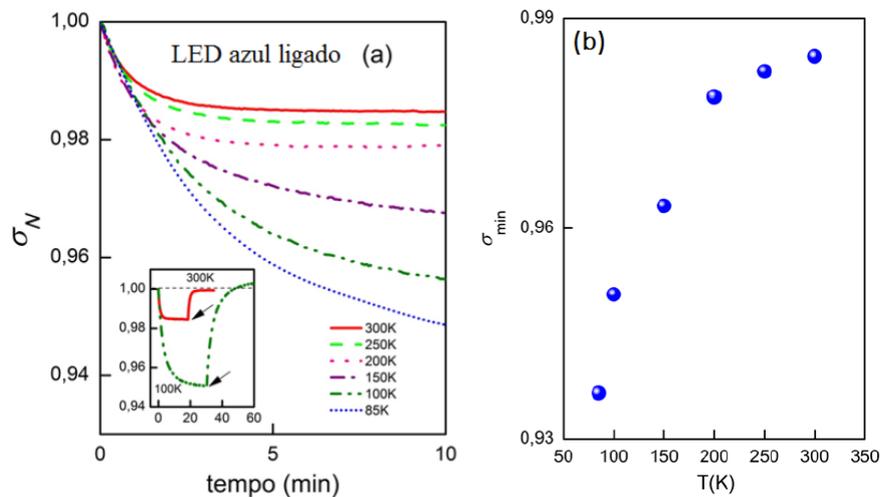


Figura 2.3.2 – **Fotocondutividade negativa no $Pb_{0,56}Sn_{0,44}Te$.** (a) Dependência temporal da condutividade normalizada mostra a amplitude do efeito negativo para diferentes temperaturas. O inset mostra a diferença de amplitude para temperaturas mais baixas. (b) A condutividade mínima atingida pelo efeito negativo em diferentes temperaturas. Fica evidente como a FCN aumenta com a diminuição da temperatura.

Fonte: (63).

A partir do cálculo da energia do nível de defeito (62)(18)(22) e sua interação com os portadores como função da temperatura, foi verificado que as taxas de geração e recombinação são modificadas, de tal forma que o efeito negativo surge de uma diminuição do número de portadores nas bandas de condução e valência.

No trabalho de Pirralho *et al.* (41), investigou-se o efeito de fotocondutividade em filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ do tipo-p, para uma variedade de composições de Eu ($x = 0,01$ até $0,06$). Como mencionado na Seção 2.1.2, o $Pb_{1-x}Eu_xTe$ é um material que passa por uma transição metal-isolante para determinada composição de Eu na liga, a saber $x \approx 0,05$ para tipo-p e $x \approx 0,1$ para tipo-n.

Em (41), observou-se que a fotocondutividade do material variava do efeito negativo para o positivo, dependendo da concentração de Eu presente na rede. Para o $Pb_{1-x}Eu_xTe$ metálico, a FCN prevaleceu a 300 K, enquanto que para o $Pb_{1-x}Eu_xTe$ isolante, a FC positiva prevaleceu para a mesma temperatura, como mostra a Figura 2.3.3. O trabalho segue dando enfoque à amostra com $x \approx 0,06$, e encontra que além da dependência na concentração de Eu , a transição entre efeitos positivos e negativos nesse material depende da temperatura.

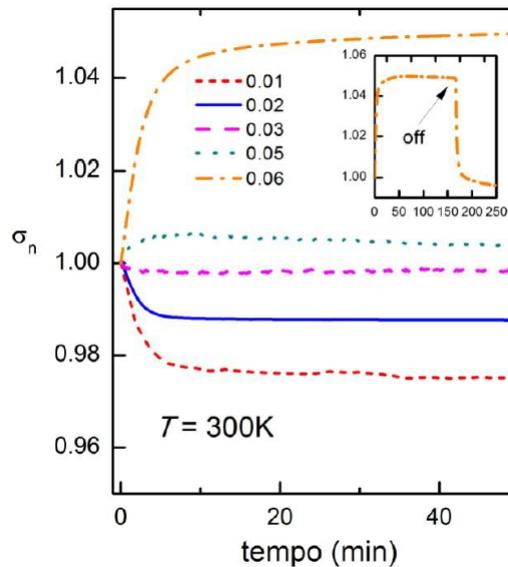


Figura 2.3.3 – Fotocondutividade no $Pb_{1-x}Eu_xTe$ para diferentes concentrações de Eu . Nota-se a transição da FCN para FC positiva, à medida que se aumenta x . O inset mostra o perfil completo da curva de condutividade para $x = 0,06$ à 300 K.

Fonte: (41).

Um estudo detalhado da interação dos portadores com o nível de defeito dentro do gap e com o nível $4f$, introduzido pelos íons de Eu^{2+} e também localizado no gap , mostrou que os efeitos de FC observados são causados por mudanças nas taxas de geração e recombinação. Estas dependem da densidade de estados nos defeitos e no nível $4f$, além da

temperatura. Especificamente, neste caso a FCN apresenta dois mecanismos principais para seu surgimento, nomeadamente a diminuição na mobilidade por processos de espalhamento entre portadores e a diminuição dos portadores nas bandas de valência e condução, causada pela predominância dos processos de recombinação sobre os de geração.

Estes casos servem para exemplificar os principais mecanismos propostos na literatura para explicar o efeito negativo em semicondutores como os da família IV-VI. O $SnTe$ é um material cujas propriedades de fotocondução foram pouco exploradas do ponto de vista da física básica, principalmente quando o material constitui uma estrutura como um poço quântico. No capítulo 4, o efeito de FCN será investigado no poço quântico de $SnTe/Pb_{0,9}Eu_{0,1}Te$, presente em temperaturas menores que 4,2 K.

2.3.2 Mecanismos de recombinação

O processo de geração de portadores, seja por calor ou por incidência de radiação eletromagnética, implica que os elétrons e buracos gerados ganham uma quantidade de energia no processo. Ao se difundirem pelas bandas, eles perdem energia por meio de eventos de colisão com outros portadores ou com fônons da rede, forçando-os a se recombinarem. No contexto da fotocondução, o processo de recombinação pode ser caracterizado observando a resposta da condutividade nos momentos em que a iluminação é removida.

No que diz respeito aos mecanismos de recombinação em semicondutores cristalinos, basicamente se destacam três: a recombinação de Shockley-Read, a recombinação radiativa e a recombinação Auger (64). A *recombinação de Shockley-Read* consiste no processo em que o portador de carga é recombinado para um nível de defeito dentro do *gap* antes de retornar à sua banda de energia original. Estes defeitos surgem do processo de crescimento, associado a vacâncias causadas por desvios estequiométricos, ou dopagem.

A partir desse mecanismo, são explicados fenômenos como o da fotocondutividade persistente, pois o aprisionamento do portador por esse nível intermediário se traduz num prolongamento do tempo de recombinação. O portador capturado por um nível de defeito precisa antes superar a barreira de potencial imposta pelo defeito, de modo que quanto menor a temperatura, mais efetivamente os portadores serão aprisionados devido à menor energia térmica da rede. De fato, isso é observado em compostos como o $PbTe$ em baixas temperaturas (65).

A *recombinação radiativa* não envolve defeitos especificamente, mas trata do fenômeno de emissão de um fóton junto do processo de recombinação. É um mecanismo mais comum em semicondutores de *gap* estreito e direto, cujo princípio está associado à fabricação de lasers e LEDs.

Por fim, o processo da *recombinação Auger* surge da interação coulombiana entre os portadores. A energia excedente do elétron recombinante é absorvida por um segundo

elétron, fazendo com que este passe a ocupar um nível de maior energia dentro da BC (transição elétron-elétron). O mesmo pode acontecer para buracos na BV, denominada transição buraco-buraco. Nos sólidos cristalinos, pode haver uma combinação de mecanismos de recombinação, com a predominância de um deles. Por exemplo, o mecanismo *Auger* e de *Shockley-Read* podem coexistir, havendo uma transição entre uma das bandas e um nível de defeito.

Neste trabalho, o processo predominante de recombinação é o de *Shockley-Read*. Como será visto no Capítulo 4, níveis de defeito presentes no *gap*, excitados por radiações eletromagnéticas de baixa energia, explicam o aparecimento do efeito de fotocondutividade persistente. Além disso, para radiações de mais alta energia, níveis de defeito presentes no *bulk* da BV colaboram para o aparecimento do efeito de fotocondutividade negativa no poço quântico.

2.3.3 Fotocondutividade persistente e tempos de recombinação

A fotocondutividade persistente acontece quando, ao cessar a radiação sobre a amostra, sua condutividade não retorna imediatamente para o valor anterior à iluminação. No processo de recombinação, existe uma probabilidade de que os portadores de carga sejam capturados por níveis de defeito, causados por interstícios, vacâncias ou impurezas. Os defeitos normalmente se manifestam nas superfícies, interfaces ou em volta de impurezas, e modificam a rede cristalina de modo a criar uma barreira de potencial onde os portadores podem ser aprisionados.

Para determinar quantitativamente esse atraso no processo de decaimento da condutividade, são calculados os tempos de recombinação. Estes dizem respeito ao período necessário para que os portadores fotoexcitados se recombinem de volta às suas bandas de origem quando a iluminação é retirada, para determinada temperatura.

Os tempos de recombinação são calculados com base nas curvas de decaimento da condutividade, a partir de um ajuste exponencial baseado no modelo teórico em que a condutividade é proporcional à exponencial real negativa dos tempos de recombinação, como mostra a Equação 2.8:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (2.8)$$

Em que σ_0 é a condutividade antes da iluminação e τ é o tempo de recombinação.

Uma vez calculados os tempos de recombinação para cada temperatura, é possível relacioná-los à energia de ativação dos níveis de defeitos. Para isso, utiliza-se a Equação

2.9:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right). \quad (2.9)$$

Aplicando o logaritmo natural na Equação 2.9, resulta que:

$$\ln(\tau) = \left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) + \ln(\tau_0). \quad (2.10)$$

Note que é possível linearizar a Equação 2.10 com um gráfico de $\ln(\tau)$ por $1/k_B T$. O coeficiente angular dessa relação fornece a energia de ativação do defeito, para determinado intervalo de temperaturas.

Neste trabalho, as curvas de decaimento apresentaram um perfil de decaimento exponencial e foram ajustadas utilizando-se de uma combinação de duas exponenciais. Para cada termo exponencial está associado um tempo de recombinação, que são interpretados como sendo níveis de defeito distintos. O menor tempo de recombinação, nesse caso, está relacionado a um nível de defeito mais raso, enquanto que o mais longo corresponde a níveis de defeito mais profundos. Estes últimos foram trabalhados em detalhes no Capítulo 4.

2.4 Espalhamento por inversão de *spin*

No semiconductor, as componentes de *spin* dos elétrons de condução têm suas direções randomicamente distribuídas, de tal forma que a interação dos elétrons, durante o transporte eletrônico, envolve a mudança na direção dos *spins* desses portadores, que caracteriza o espalhamento por inversão de *spin*. Podendo ser um espalhamento inelástico, os portadores espalhados perdem energia e tendem a se recombinar mais rapidamente.

Em materiais com acoplamento *spin*-órbita, a inversão de *spin* surge devido à mistura dos estados de *spin* das funções de onda eletrônicas (66). Como os estados de condução não são estados de *spin* puro, transições eletrônicas de inversão de *spin* podem ocorrer devido a qualquer potencial perturbativo, mesmo que a perturbação seja independente de *spin*. Dessa forma, em materiais com forte acoplamento *spin*-órbita, o tempo de relaxação do *spin* tende a ser muito pequeno e os espalhamentos têm alta probabilidade de ocorrer (67).

Se uma perturbação magnética tende a alinhar os *spins* desses elétrons, o espalhamento diminui proporcionalmente, de modo a refletir a uniformidade das componentes de *spin*. Com isso, o tempo característico do espalhamento aumenta, de modo que os portadores passam a ter maior mobilidade, com menor taxa de recombinação. Impurezas

magnéticas ou um campo magnético externo são capazes de reduzir o espalhamento por inversão de *spin*.

Neste trabalho, a aplicação do campo magnético sobre a amostra de poço quântico, iluminada com luz UV, foi capaz de suprimir o efeito de fotocondutividade negativa à 3 K. Com o campo magnético variando de 0 a 1 T, uma transição para fotocondutividade positiva foi observada por volta de 0,5 T. A explicação para isso é dada em termos do aumento da mobilidade eletrônica causada pela redução do espalhamento por inversão de *spin*. Uma discussão mais detalhada será apresentada no Capítulo 4.

2.5 Efeito de antilocalização fraca

Os efeitos de localização fraca (WL, *Weak localization*) e antilocalização fraca (WAL, *Weak antilocalization*) surgem do fenômeno de interferência quântica em sistemas eletrônicos desordenados, em baixas temperaturas.

O efeito WL é identificado por uma diminuição na condutividade do material causado por interferências construtivas das funções de onda eletrônicas. No momento em que um campo magnético externo perturba o sistema, a coerência de fase que levou à localização dos elétrons é quebrada, havendo assim uma restituição da condutividade da amostra. Ao medir-se a resistência longitudinal (R_{xx}) como função do campo magnético, observa-se para baixos campos uma magnetorresistência negativa.

Analogamente, a WAL se refere à um aumento da condutividade do material causado por interferências destrutivas, que leva os elétrons a serem deslocalizados. Com a perturbação do campo magnético, novamente é interrompida a coerência de fases das funções de onda, de modo que ocorre uma diminuição da condutividade da amostra. Sendo assim, ao medir-se a resistência R_{xx} como função do campo magnético, observa-se dessa vez uma magnetorresistência positiva.

Nesta seção, serão discutidos como surgem esses efeitos em semicondutores e como a antilocalização fraca pode ser uma ferramenta útil para a constatação de transporte por estados de superfície topológicos (29)(68).

2.5.1 Movimento eletrônico no regime de difusão quântica

O transporte eletrônico em sólidos pode ser classificado com três parâmetros de comprimento. São eles:

1. Livre caminho médio (l): corresponde à distância média que um elétron pode percorrer até que seu momento seja alterado devido ao espalhamento com algum centro espalhador estático;

2. Comprimento de coerência de fase (l_φ): corresponde à distância média que um elétron pode percorrer mantendo-se a coerência de fase. l_φ é determinado por espalhamentos inelásticos causados pelo acoplamento elétron-fônon e interações com outros elétrons;
3. Comprimento da amostra (L).

Se $l \gg L$, elétrons podem atravessar a amostra sem serem espalhados uma única vez, caracterizando o movimento balístico, Figura 2.5.1 (a). Se $l \ll L$, elétrons irão se difundir pelo material, passando por diversos eventos de espalhamento, caracterizando o regime de difusão, Figura 2.5.1 (b). Para $l_\varphi < l$, ocorre a difusão semiclássica, descrita pela condutividade de Drude. Se, por outro lado, $l_\varphi \gg l$, os elétrons serão capazes de se difundir através da amostra mantendo a coerência de fase de suas funções de onda, mesmo após diversos espalhamentos elásticos com a rede, caracterizando o regime de difusão quântica, Figura 2.5.1 (c).

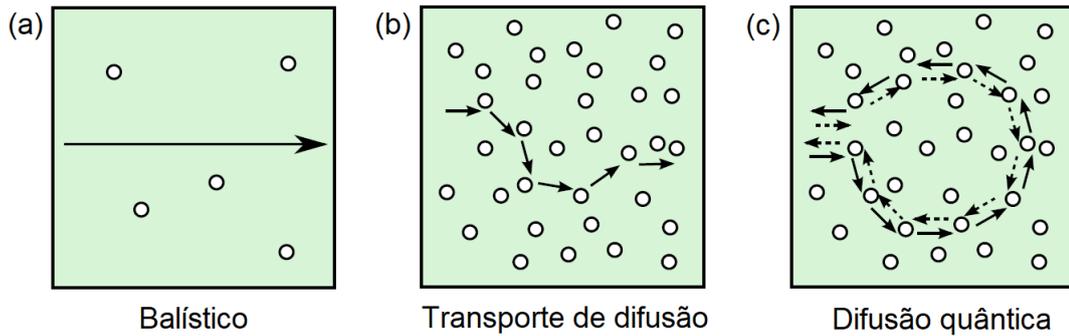


Figura 2.5.1 – **Regimes de transporte eletrônico em sólidos.** (a) *Transporte balístico, em que os elétrons tunelam através da amostra sem espalhamento.* (b) *Regime de difusão, em que elétrons passam por sucessivos eventos de espalhamento e se difundem através da amostra.* (c) *Regime de difusão quântica, em que os elétrons mantêm a coerência de fase mesmo após diversos espalhamentos.*

Fonte: Adaptado de (69).

No regime de difusão quântica, para que um elétron vá do ponto A até o ponto B, ele pode tomar diversos caminhos diferentes, como mostra a Figura 2.5.2 (a). A cada caminho está associada uma amplitude de probabilidade A_j e fase φ_j . A probabilidade que esse elétron vá de A até B é dada pela soma de todos os possíveis caminhos:

$$P(A \rightarrow B) = \left| \sum_j A_j e^{i\varphi_j} \right|^2 \equiv \sum_j |C_j|^2. \quad (2.11)$$

Como as fases associadas aos diferentes caminhos são distribuídas randomicamente, não há coerência, de modo que P_{AB} é calculado desprezando-se efeitos de interferências.

Contudo, para distâncias em que $l_\varphi \gg l$, ocorre que muitos caminhos serão trajetórias fechadas (*loops*), ou seja, apresentam um ponto comum de início e fim. Nessas situações, para cada caminho fechado indo em uma direção, caracterizado por determinada amplitude de probabilidade e fase, haverá outro caminho idêntico com a mesma amplitude de probabilidade e fase, porém na direção contrária, como mostra a Figura 2.5.2 (b). Esses caminhos são definidos, portanto, como trajetórias fechadas com simetria de reversão temporal.

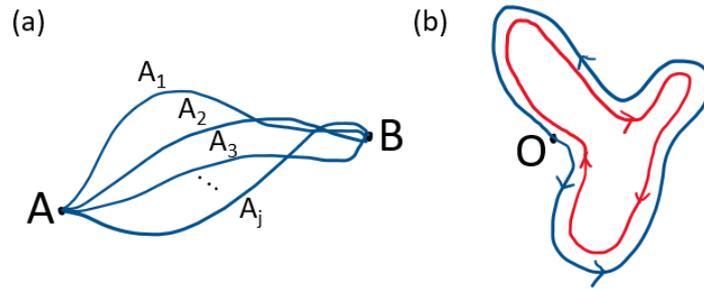


Figura 2.5.2 – **Representação do movimento do elétrons** entre (a) dois pontos A e B , com diversos caminhos possíveis; (b) em dois caminhos idênticos com sentidos contrários, que partem do ponto O .

O elétron que segue por esse caminho fechado tem maior probabilidade de sofrer interferência quântica e de ficar localizado. Na Equação 2.12, o primeiro termo à direita representa a probabilidade clássica, com C_j sendo a amplitude de propagação ao longo do caminho j . O segundo termo à direita está relacionado com as interferências entre os caminhos j e i .

$$P(O \rightarrow O) = \left| \sum_j C_j \right|^2 = \sum_{j=1}^2 |C_j|^2 + \sum_{j \neq i} C_j^* C_i. \quad (2.12)$$

Para o caso em que os dois caminhos são iguais, o termo de interferência se soma ao termo clássico, resultando numa probabilidade que corresponde ao dobro da probabilidade clássica de localização do elétron, como mostra a Equação 2.13. Essa localização aumenta as chances de retroespalhamento dos elétrons, de modo que a resistividade da amostra aumenta. Define-se assim a localização fraca, que corresponde a uma correção negativa na condutividade.

$$P(O \rightarrow O) = 2 \sum_{j=1}^2 |C_j|^2 = 4|C|^2. \quad (2.13)$$

Em materiais com forte acoplamento spin-órbita, os elétrons que seguem pelos caminhos fechados com simetria de reversão temporal possuem fases opostas, produzindo

interferência destrutiva. Com isso, ocorre uma redução na probabilidade de retroespalhamento dos elétrons, levando a uma diminuição da resistividade. Tal efeito é denominado anti-localização fraca e corresponde a uma correção positiva da condutividade da amostra.

2.5.2 Anti-localização fraca e isolantes topológicos

Em isolantes topológicos, o transporte pelos estados de superfície implica numa corrente coerente de spins, de modo que os elétrons apresentam um travamento momento-spin. Ao realizarem um ciclo adiabático por uma trajetória fechada, estes portadores adquirem uma fase π de Berry, que muda as interferências de construtivas para puramente destrutivas, produzindo assim um efeito de anti-localização fraca bem definido (69).

Como discutido previamente na Seção 2.2, os estados de superfície metálicos são topologicamente protegidos contra desordens estruturais e impurezas não-magnéticas. A presença de qualquer impureza magnética abre um *gap* finito nos cones de Dirac, havendo uma diminuição da condutividade daqueles estados de superfície.

Com isso, a assinatura do efeito de anti-localização fraca tende a diminuir em um isolante topológico dopado com impurezas magnéticas. Em medidas de magneto-condutividade, isso se traduz numa diminuição da magneto-condutividade negativa, como observado por exemplo em filmes de $Bi_2Te_3:Fe$ e $Bi_2Se_3:Cr$ (70)(71).

Por fim, outro problema que pode levar à destruição do efeito de anti-localização fraca em isolantes topológicos é a dimensão finita dos estados de superfície. Em um filme ultrafino de isolante topológico, pode haver uma hibridização dos cones de Dirac das superfícies superior e inferior, que resulta em um estado com *gap* finito (69).

2.5.3 Medidas de magnetorresistência

Em medidas de magnetorresistência, um campo magnético externo é aplicado, geralmente perpendicular à superfície da amostra. Com o campo magnético, os pares de caminhos fechados que sustentam os fenômenos de interferência entre os elétrons perdem a simetria de reversão temporal, de modo que é introduzida uma mudança de fase entre eles. Tal variação na fase depende do fluxo do campo magnético que passa pela superfície das trajetórias. Aumentando-se a intensidade do campo magnético, as amplitudes dos efeitos WL e WAL diminuem, e o regime clássico de dependência quadrática em \mathbf{B} é recuperado.

Para a anti-localização fraca, espera-se observar a magnetorresistência positiva para baixos campos, em baixas temperaturas. Neste trabalho, medidas de magnetorresistência foram realizadas nos regimes de escuridão e com luz UV. Como o $SnTe$ é um isolante topológico cristalino, esperava-se observar o efeito de anti-localização fraca. De fato, no escuro, um pequeno pico na resistividade da amostra foi observada em baixos campos.

Contudo, ao incidir luz UV, o efeito foi perdido. No capítulo 4 esses resultados serão discutidos com maiores detalhes e contexto.

3 Materiais e Métodos

Este capítulo descreve os processos de fabricação das amostras utilizadas no trabalho, através da técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE). Descreve-se também a estrutura final da amostra e como esta foi preparada para a caracterização elétrica.

3.1 A técnica de Epitaxia por Feixe Molecular *MBE*

A necessidade de semicondutores com alta qualidade cristalográfica para aplicações em tecnologia e para estudos de suas características fundamentais, do ponto de vista da física básica, faz requerer um método de crescimento de amostras que ofereça controle preciso sobre aspectos como a composição química, taxa de deposição e qualidade de superfícies, por exemplo.

A epitaxia por feixe molecular (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*) é uma técnica versátil e amplamente utilizada para o crescimento de uma variedade de materiais semicondutores, isolantes, metálicos e supercondutores. Uma vez que possibilita o monitoramento em tempo real do processo de crescimento, a alta qualidade cristalográfica é garantida com precisão atômica, resultando em filmes finos ou estruturas tridimensionais que compõem nanoestruturas, homojunções, heteroestruturas, super-redes e multicamadas. Para além das pesquisas em física básica, trata-se de uma poderosa ferramenta para fabricação de dispositivos baseados em heteroestruturas, como optoeletrônicos e sensores infra-vermelho (72)(8)(32).

O princípio de funcionamento da epitaxia por feixe molecular consiste na ejeção de um fluxo de moléculas ou átomos a partir de células de efusão (também denominadas células ideais de Knudsen), direcionado ao substrato monocristalino. As cargas contendo os elementos químicos ou compostos moleculares são carregadas nas células de efusão, que quando aquecidas são monitoradas pelo sistema de controladores PID (proporcional, integral, derivativo). Em condições de ultra-alto vácuo (UHV, *Ultra high vacuum*), os feixes podem progredir de maneira estável até o substrato para a deposição das monocamadas do filme.

Como mostra a Figura 3.1.1, o equipamento é composto de três câmaras principais destinadas ao carregamento, preparação e crescimento da amostra. A câmara de carregamento, Figura 3.1.1 (a), é mantida em condições de alto vácuo e visa facilitar trocas rápidas de porta-amostras, sem que para isso seja necessário comprometer a condição de UHV das outras câmaras. A câmara de preparação, Figura 3.1.1 (b), tem como função principal a análise e limpeza do substrato, que pode conter na sua superfície átomos contaminantes

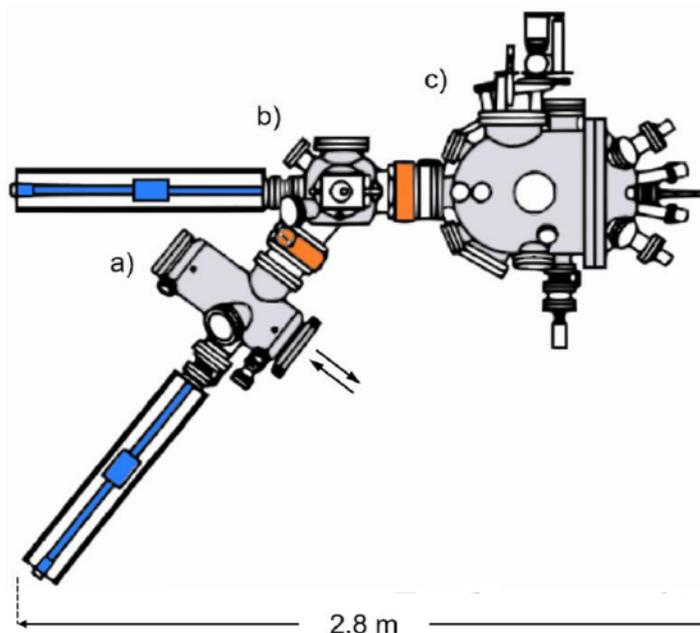


Figura 3.1.1 – **Representação esquemática do sistema de MBE.** (a) Câmara de carregamento, onde é realizada a troca rápida do porta-amostras através da plataforma de carga indicada pelas setas. (b) Câmara de preparação, onde se realiza a limpeza do substrato e análise de superfície. (c) Câmara de crescimento, onde ocorre a deposição das monocamadas dos filmes. Em laranja estão representas as válvulas de UHV, que isolam a pressão entre as câmaras adjacentes. Em azul, estão representadas as hastes que auxiliam na manipulação do porta-amostras.

Fonte: (74).

adsorvidos da atmosfera e que devem ser dissociados via processo de desgaseificação. Finalmente, a câmara de crescimento, Figura 3.1.1 (c), é o compartimento principal onde estão as células de efusão, o porta-amostras rotacional equipado com monitor de fluxo dos feixes, e o sistema de difração de elétrons de alta energia refletidos (RHEED, *Reflection High Energy Electron Diffraction*), que monitora o crescimento da amostra *in situ*.

A condição de ultra-alto vácuo na câmara de crescimento, que é mantida a uma pressão de base de 10^{-11} torr (10^{-9} Pa), é o que confere à atmosfera uma baixíssima densidade de impurezas e permite que o livre caminho médio das partículas nos feixes seja muito maior que a distância entre as fontes e o substrato. Isto facilita o controle sobre os processos que ocorrem na superfície da amostra durante o crescimento, principalmente com respeito a incorporação de átomos constituintes na rede cristalina, sem o perigo de contaminação. As fontes consistem de seis a dez células de efusão para os filmes constituintes ou dopantes aceitadores ou doadores, com temperaturas de operação de até 1400 °C. Por este motivo, são fabricadas a partir de metais refratários não-reativos e com longos cadinhos cônicos de nitreto de boro pirolítico, pBN, que colimam o feixe (73).

Durante o crescimento das amostras, as temperaturas associadas ao substrato e

ao feixe de partículas sublimadas devem estar ajustadas para o processo de epitaxia. O gás de partículas sublimadas possui energia cinética aproximadamente igual à energia térmica das fontes quando atinge a superfície do substrato. Ao fazer contato, portanto, as partículas incidentes encontram um gradiente de temperatura e trocam energia com os átomos próximos.

É importante ressaltar que os átomos da superfície, diferentemente daqueles que se encontram no volume do material, apresentam ligações incompletas, de modo que estão passíveis a incorporarem novos átomos a fim de atingirem o equilíbrio químico. Sendo assim, as partículas incidentes são adsorvidas ao colidirem com o substrato, se mantendo presas nele por meio de ligações fracas do tipo Van der Waals, que caracteriza a adsorção física, ou por meio de ligações fortes que ocorrem mediante transferência ou compartilhamento de elétrons, que caracteriza a adsorção química.

Após o contato e adsorção dos átomos ou moléculas constituintes, alguns outros processos podem ocorrer, como a migração de superfície, dissociação das moléculas adsorvidas, incorporação dos átomos na rede cristalina e dessorção térmica de espécies atômicas ou moléculas não incorporadas na rede (73)(74). O ajuste da temperatura do substrato deve ser realizado procurando uma janela de crescimento em que a temperatura seja baixa o suficiente para manter a taxa de dessorção menor que a de adsorção, porém alta o suficiente para que os átomos tenham energia para migrarem na superfície e se acomodarem nos pontos de equilíbrio da rede.

A Figura 3.1.2 mostra a relação entre a taxa de re-evaporação como função da temperatura do substrato para materiais da família IV-VI crescidos por MBE. É possível notar, na área sombreada, a faixa em que a temperatura do substrato deve ser mantida para que haja equilíbrio nos processos de epitaxia desses compostos. Para o *SnTe* esse intervalo varia desde 310 °C até 380 °C, assumindo um coeficiente de evaporação $\alpha_v = 0,5$.

Para epitaxia de compostos binários IV-VI, os constituintes das camadas são fornecidos usualmente utilizando-se células de efusão carregadas com compostos como *PbTe*, *PbS*, *SnTe*, *SnSe* ou *GeTe*. Essa escolha é feita pois, geralmente, os compostos IV-VI evaporados continuam como moléculas binárias, apresentando também baixo grau de dissociação (75)(76). Para calcogênios de estanho, como é o caso do *SnTe*, o grau de dissociação é maior, de modo que se torna necessário um suplemento no fluxo do composto do grupo VI, *Te*, para controle da estequiometria. Isso pode ser justificado no gráfico da Figura 3.1.2, que mostra a alta taxa de re-evaporação do *Te* ($> 0,01$ MC/s), mesmo à 200 °C. Como consequência, o *SnTe* apresenta maior solubilidade na região rica em *Te*, conferindo seu caráter predominante do tipo-p.

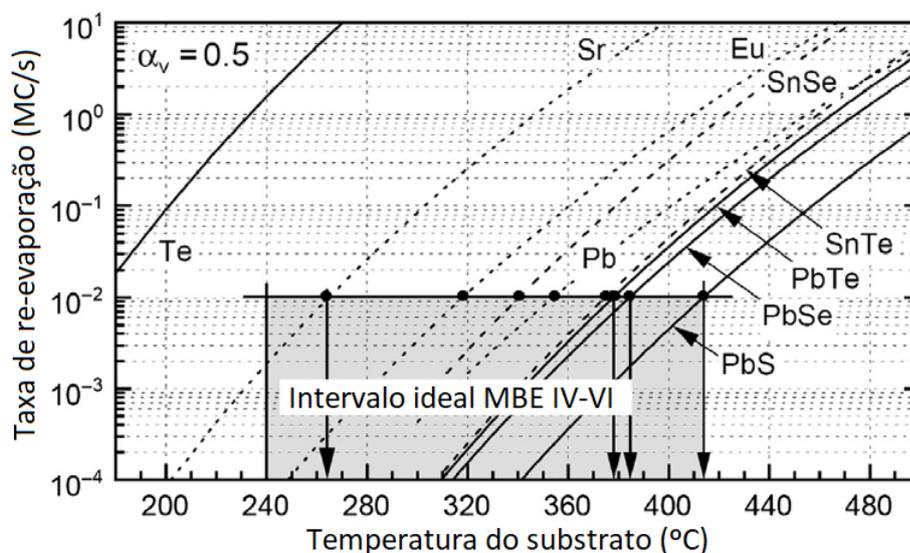


Figura 3.1.2 – Taxas de re-evaporação dos compostos IV-VI como função da temperatura do substrato. A taxa de re-evaporação é dada em monacamadas (MC) por segundo, e o coeficiente de evaporação é de $\alpha_v = 0,5$. Nota-se que para o SnTe, o intervalo de temperaturas ideal para o processo de MBE, levando-se em conta os dados levantados nessa referência, é de 310 °C até 380 °C.

Fonte: (76).

3.1.1 Substratos para compostos IV-VI

O crescimento de semicondutores de *gap* estreito da família IV-VI deve ser realizado sobre o substrato adequado, para evitar problemas de disparidade de redes e de incompatibilidade das estruturas cristalinas. Além disso, os coeficientes de expansão térmica não devem diferir muito entre os materiais do substrato e o composto. Caso esses pontos não sejam levados em consideração, o cristal pode apresentar problemas de degradação estrutural, como tensão, formação de rachaduras e delaminação do filme. Havendo grande diferença nos coeficientes de expansão térmica, o semicondutor será incapaz de resistir às tensões resultantes dos ciclos térmicos durante medições ou até mesmo do resfriamento natural que ocorre quando se finda o crescimento da amostra.

Os melhores tipos de substratos para a epitaxia dessa classe de materiais são os Fluoretos-IIa (alcalinos-terrosos), como BaF_2 (111), pois este apresenta coeficiente térmico similar ao dos compostos IV-VI e seu parâmetro de rede não difere muito daquele do *SnTe*, por exemplo, como mostra a Tabela 3.1.1. Isso resulta em filmes mecanicamente estáveis e resistentes contra expansões ou contrações térmicas. Além disso, por ser altamente isolante e ser transparente numa ampla faixa espectral, o fluoreto de bário facilita medidas de transporte elétrico e óptico (76).

Material	Constante de rede (a) (Å)	Disparidade de Rede $\Delta a/a$ (%)		β_{lin} à 300 K ($10^{-6} K^{-1}$)
		BaF_2	$Pb_{0,9}Eu_{0,1}Te$	
$SnTe$	6,331	2,1	-2,0	21,0
$Pb_{0,9}Eu_{0,1}Te$	6,462	4,2	0,0	< 19,8
BaF_2	6,200	0,0	-4,1	18,8

Tabela 3.1.1 – **Parâmetros estruturais dos constituintes do poço quântico.** Constante de rede, disparidade das estruturas cristalinas e coeficiente de expansão térmica.

Fonte: (8)(10)

3.1.2 Dados de crescimento do poço quântico

O poço quântico estudado neste trabalho, $SnTe/Pb_{0,9}Eu_{0,1}Te$, foi crescido via MBE utilizando-se do sistema da empresa Riber, modelo 32P, no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LABAS/INPE). Foi utilizado o substrato monocristalino de BaF_2 clivado na direção (111). Sobre o substrato foi crescido uma camada do semiconductor $Pb_{0,9}Eu_{0,1}Te$ do tipo-p, com espessura de 1,5 μm , que visa acomodar as tensões de rede decorrentes dos ciclos térmicos e servir de barreira para o poço quântico, como mostra a Figura 3.1.3. Com a dopagem de 10% de Eu, torna-se viável a utilização desse composto para barreira, visto que para concentrações de európio maior que 6% ele passa por uma transição metal-isolante (14)(41).

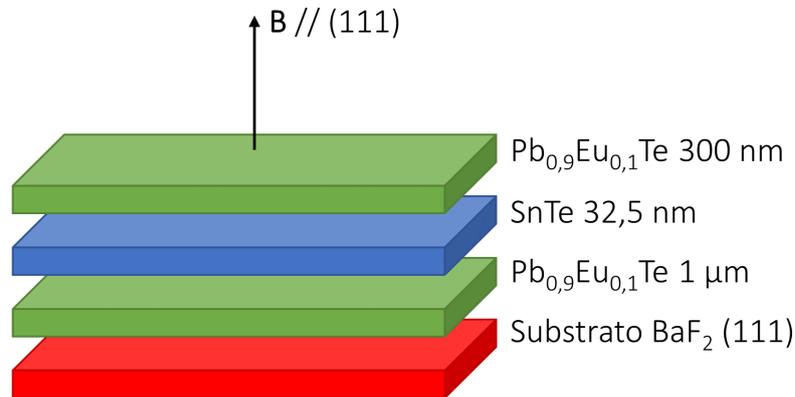


Figura 3.1.3 – **Representação esquemática do sistema de poço quântico crescido para este trabalho.** Em vermelho, o substrato de fluoreto de bário, clivado na direção (111). Em verde, as barreiras de telureto de chumbo e európio, dopados com 10% de Eu. Em azul, o composto binário $SnTe$, com 32,5 nm de espessura, onde os fenômenos de transporte e de fotocondutividade são medidos.

Sobre o *buffer* foi crescida a camada de $SnTe$ do tipo-p com uma taxa de deposição de 2,725 nm/min. O processo de crescimento durou 12 min e resultou no poço com espessura de 32,5 nm. Por fim, o restante da barreira de $Pb_{0,9}Eu_{0,1}Te$ de 300 nm foi crescido para

completar a estrutura do poço quântico, fornecendo duas camadas de telureto de chumbo e európio, dopadas com 10% de európio.

Ambas as amostras utilizadas nesse trabalho, denominadas A1 e A2, foram crescidas pelo mesmo método, apresentam a mesma disposição estrutural e dimensões idênticas das camadas. A diferença entre os sistemas está na maior mobilidade da amostra A2 se comparada com A1, nas distinções da geometria dos contatos e no formato do pedaço.

3.2 Geometria de Van der Pauw

As medidas elétricas e de fotocondução foram feitas utilizando-se da geometria de Van der Pauw para disposição dos contatos. Esse método pode ser utilizado em filmes finos de formatos arbitrários, contanto que tenham espessura determinada e superfície homogênea. Além disso, é necessário que os contatos sejam os menores possíveis, localizados na borda da amostra (77).

Sendo assim, a configuração dos contatos segue como mostra a Figura 3.2.1. Para a resistência longitudinal R_{xx} , a corrente flui entre contatos adjacentes e a tensão é medida no par de contatos opostos. Dessa forma, se a corrente é aplicada entre os pontos 4 e 1, I_{41} , a tensão é medida entre os pontos 2 e 3, V_{23} , de tal forma que a resistência pode ser obtida via Lei de Ohm, $R_{41,23} = V_{23}/I_{41}$.

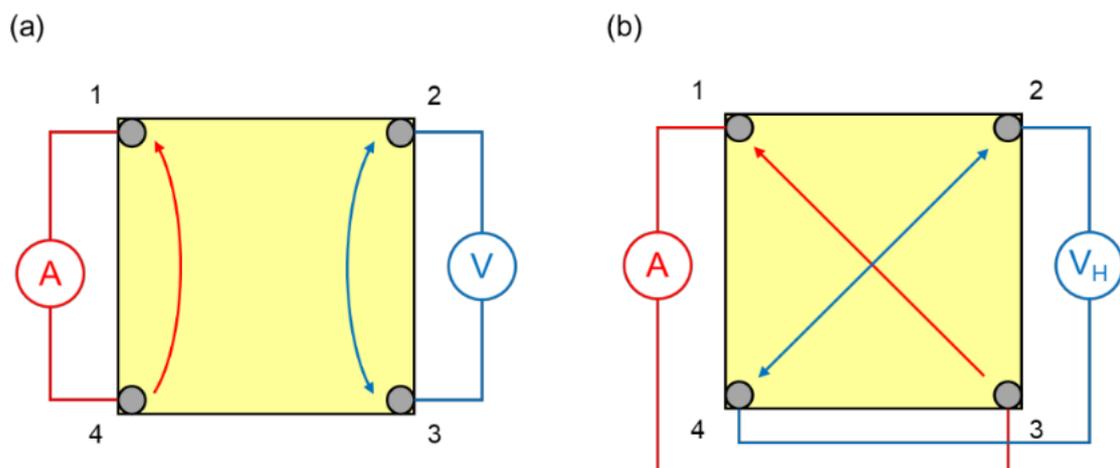


Figura 3.2.1 – **Contatos na geometria de Van der Pauw.** (a) Configuração dos contatos para as medidas da resistência longitudinal R_{xx} , em que a corrente é aplicada através de contatos adjacentes, medindo-se a tensão nos outros dois contatos. (b) Configuração para medidas da resistência transversal R_{xy} , em que a corrente e a tensão são medidos a partir de pares de contatos alternados ao longo do perímetro da amostra.

Fonte: (74).

Para minimizar o erro na medida, a resistividade é calculada como a média entre a polarização direta e inversa da corrente, que passa nas quatro combinações possíveis

de contatos adjacentes na amostra. Assim, reduz-se qualquer erro proveniente de inhomogeneidades entre pares de contato. Considerando a variação no sentido da corrente, a resistividade é dada por (77)(78):

$$\rho = \frac{\pi d}{ln(2)} \frac{1}{8} [(R_{12,34} - R_{21,34} + R_{23,14} - R_{32,14}) f_a + (R_{34,12} - R_{43,12} + R_{41,23} - R_{14,23}) f_b] \quad (3.1)$$

Onde d é a espessura da amostra. Os termos f_a e f_b são fatores geométricos relacionados com a disposição dos contatos e que, para contatos ôhmicos, são aproximadamente iguais a 1 (77).

Para as medidas Hall, a corrente é aplicada em pontos diametralmente opostos, e a tensão transversal é medida nos outros dois pontos remanescentes. Com a aplicação do campo magnético perpendicular sobre a amostra, a tensão transversal corresponde à tensão Hall. Como mostra a Figura 3.2.1 (b), considerando o campo magnético perpendicular à superfície da amostra, a corrente flui pelos contatos 1 e 3, I_{13} , e a tensão é medida nos pontos 2 e 4, V_{24} para o sentido do campo positivo. Invertendo-se o sentido da corrente para 3 e 1, mede-se a tensão V_{42} também para o campo positivo. Esse procedimento segue para todas as combinações com os sentidos do campo magnético positivo e negativo. A partir disso, obtém-se o fator Hall, como mostra a Equação 3.2.

$$R_H = \frac{d}{B} \frac{1}{8} [R_{ij,kl}(B+) - R_{ji,lk}(B+) + R_{ij,kl}(B-) - R_{ji,lk}(B-)] \quad (3.2)$$

O fator Hall é calculado como a média das resistências obtidas a partir das permutações com campo positivo e com campo negativo. Os termos $R_{ij,kl}$ correspondem às resistências para correntes com polarização direta, e.g, $R_{13,24}$ e $R_{24,13}$, enquanto que os termos $R_{ji,lk}$ correspondem à corrente oposta, e.g, $R_{31,42}$ e $R_{42,31}$. Para um dado sentido do campo, esses termos são subtraídos dois a dois.

A condutividade da amostra pode ser expressa como:

$$\sigma = ne\mu \quad (3.3)$$

Onde n é a concentração de portadores, e a carga fundamental do elétron e μ a mobilidade. Resolvendo para μ e considerando que o fator Hall pode ser escrito como $R_H = 1/ne$, a mobilidade da amostra pode ser calculada.

$$\mu = \frac{R_H}{\rho} \quad (3.4)$$

3.3 Configuração para Medidas de Fotocondutividade

As medidas de fotocondutividade foram realizadas em dois poços quânticos de 30 nm de $Pb_{0,9}Eu_{0,1}Te/SnTe/Pb_{0,9}Eu_{0,1}Te$, com a geometria dos contatos seguindo a configuração de van der Pauw, utilizando-se contatos de índio e fios de ouro. A preparação dos contatos é realizada dispendo sobre a superfície da amostra pequenas pelotas do elemento índio, de modo que elas estejam espaçadas ao máximo umas das outras. Em seguida, a amostra é colocada sobre uma placa que é aquecida até a temperatura de fusão do Índio, $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, para que ele se difunda através das camadas das barreiras e do poço. Após esse processo, os fios de ouro são soldados nos 4 contatos de índio e conectados ao porta-amostras.

Para a iluminação da amostra, o LED foi posicionado diretamente acima do material, de forma que a radiação eletromagnética incidisse perpendicularmente e de maneira homogênea sobre a superfície da amostra. A Figura 3.3.1 mostra uma visão de cima do porta-amostras montado sobre a plataforma de testes, com o LED posicionado acima da amostra. Foram utilizados LEDs com comprimentos de onda específicos na faixa espectral do infravermelho (IV) até o ultravioleta (UV). Os comprimentos de onda foram medidos a partir da luz vermelha utilizando-se um espectrômetro digital LD da marca 3B Scientific, cuja faixa de medição espectral não contempla o IV. A Tabela 3.3.1 mostra a relação entre os comprimentos de onda medidos e as respectivas potências de cada LED.



Figura 3.3.1 – **Porta-amostras** (no centro) sobre a plataforma de testes (user bridge), com o LED posicionado acima da amostra.

LED	Intensidade (kW/m^2)	λ (nm)
Infravermelho	-	940
Vermelho	8,8	634
Amarelo	10,2	591
Verde	10,1	568
Azul	35,1	449
Ultravioleta	93,8	398

Tabela 3.3.1 – **Comprimentos de onda e intensidade dos LEDs utilizados neste trabalho.** Medidas realizadas no espectrômetro LD, 3B Scientific.

Depois da montagem descrita, o conjunto do porta-amostras é então colocado dentro do Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (PPMS - *Physical Properties Measurement System*), da Quantum Design, ilustrado na Figura 3.3.2. O equipamento apresenta um avançado sistema de controle de temperatura, podendo operar na faixa de temperaturas desde 1,9 até 400 K. Além disso, uma bobina supercondutora resfriada com hélio líquido possibilita a aplicação de um campo magnético com intensidade de até 9 T.



Figura 3.3.2 – **Equipamento PPMS.** *Sistema de medição de propriedades físicas utilizado para as medidas elétricas e de fotocondução.*

A câmara de medição é composta de um reservatório de hélio líquido, bomba de vácuo, sensores de temperatura, aquecedor, bobina supercondutora e um compartimento para encaixe e inserção do porta-amostra. O controle é feito remotamente através do *software LabView*, desenvolvido pela Quantum Design.

O PPMS opera as medidas com circuito fechado de hélio e com uma linha de recuperação interna. As baixas temperaturas são atingidas mediante ciclos sucessivos de resfriamento, com pistões que trabalham para comprimir e expandir o gás até que este atinja a temperatura de liquefação, por volta de 4,2 K. O hélio líquido é então transportado por uma tubulação que o coloca em contato térmico com a câmara onde se encontra a amostra, resfriando-a.

Durante as medições de fotocondutividade e magnetorresistência deste trabalho, a faixa de operação do PPMS foi de 1,9 até 300 K para a temperatura e de 0 até 9 T para o campo magnético.

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados referentes à caracterização elétrica e medidas de fotocondução do sistema de poço quântico de $Pb_{0,9}Eu_{0,1}Te/SnTe/Pb_{0,9}Eu_{0,1}Te$, em amostras denominadas A1 e A2. Na amostra A1 foram utilizados LEDs IV e UV, onde identificou-se os efeitos de fotocondutividade persistente e de fotocondutividade negativa. Uma investigação dos defeitos e dos parâmetros de mobilidade e concentração de portadores permitiu a descrição desses fenômenos. A segunda amostra se trata de um novo pedaço da mesma estrutura, com mobilidade maior, e nela foram realizados estudos da fotocondução para radiações no espectro IV-visível-UV. Para A2, investigou-se como os efeitos anômalos evoluem como função da energia da radiação eletromagnética.

4.1 Fotocondutividade com radiações IV e UV

A Figura 4.1.1 (a) mostra a condutividade normalizada na amostra A1 (σ_0 é a condutividade no escuro) como função do tempo para a iluminação infravermelha, em temperaturas que variam desde 100 até 3 K. As setas indicam os instantes em que a iluminação foi ligada ou desligada. O efeito de fotocondutividade positiva está presente, indicando que a luz no espectro do infravermelho de fato contribui para a condutividade do material, com a amplitude da resposta aumentando à medida em que a temperatura diminui até 10 K. A partir disto, a amplitude da fotorresposta diminui até 3 K. Conforme pode ser visto na Figura 4.1.1 (c) da amplitude máxima da condutividade normalizada como função da temperatura, ocorre a predominância da fotocondutividade positiva e uma saturação do efeito para as temperaturas mais baixas.

A Figura 4.1.1 (b) mostra a dependência temporal da fotocondutividade normalizada para o LED UV, entre as temperaturas de 100 K e 1,9 K. Com a radiação eletromagnética de maior energia, observa-se que o perfil da fotocondutividade positiva tende a se manter para temperaturas maiores que 6 K, porém com amplitudes menores se comparadas ao comportamento sob luz IV. Em seguida, ao diminuir a temperatura abaixo de 6 K, uma transição para o efeito de fotocondutividade negativa acontece e, a partir de 3,2 K já é possível constatar que o efeito aumenta até que, em 3 K, observa-se um mínimo da condutividade. Este perfil de transição fica melhor evidenciado na Figura 4.1.1 (d), que mostra as amplitudes máximas como função da temperatura, onde se destaca a presença do efeito negativo no intervalo entre 1,9 e 4 K.

Nota-se que tanto para a radiação IV quanto para a UV, ao retirar-se a iluminação da amostra, a condutividade não retorna imediatamente para o valor no escuro, o que caracteriza a fotocondutividade persistente. A presença do efeito persistente fornece

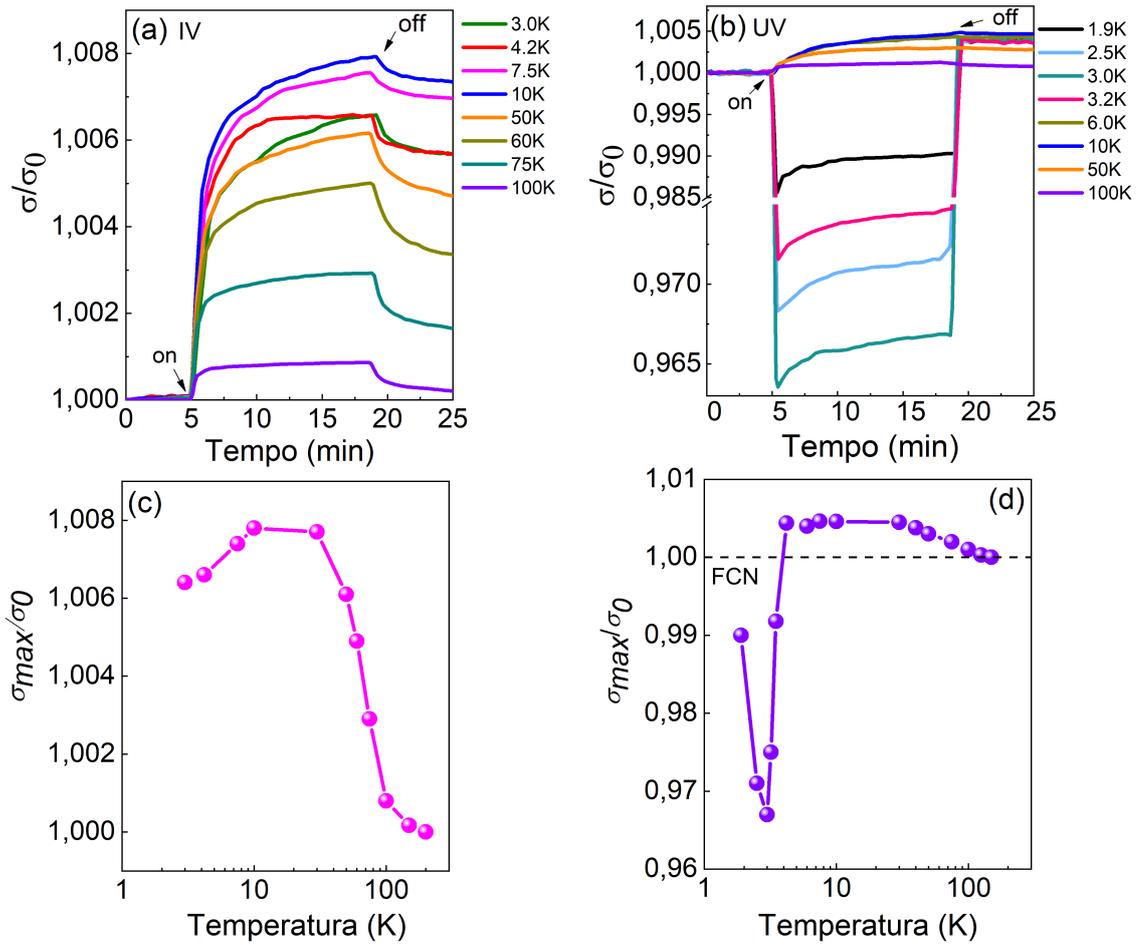


Figura 4.1.1 – Medidas de fotocondutividade na amostra A1. (a)-(b): Dependência temporal da fotocondutividade normalizada para os LEDs infravermelho e ultravioleta, respectivamente. Observa-se claramente efeitos anômalos como fotocondutividade persistente e fotocondutividade negativa. (c)-(d): Amplitudes máximas de fotorresposta da amostra sob iluminação infravermelha e ultravioleta, respectivamente.

indícios da presença de níveis de defeito na estrutura de bandas do $SnTe$, responsáveis pelo aprisionamento de portadores de carga e o impedimento do processo de recombinação. Isto será tratado com mais detalhes a seguir.

4.1.1 Análise dos tempos de recombinação

Os melhores ajustes para as curvas de decaimento da fotocondutividade foram feitas com uma combinação de exponenciais reais, como mostra a Equação 4.1, com cada tempo (τ_1 e τ_2) associado a um nível de defeito (79).

$$\sigma = \sigma_{01} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \sigma_{02} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (4.1)$$

As Figuras 4.1.2 (a) e (b) mostram a relação de Arrhenius do logaritmo natural

dos tempos de recombinação como função do inverso da energia térmica, $1/k_B T$. A partir desta análise, é possível extrair os valores referentes às energias de ativação dos níveis de defeito a partir da relação expressa na Equação 4.2:

$$\tau = \tau_0 e^{\varepsilon_a/k_B T} \quad (4.2)$$

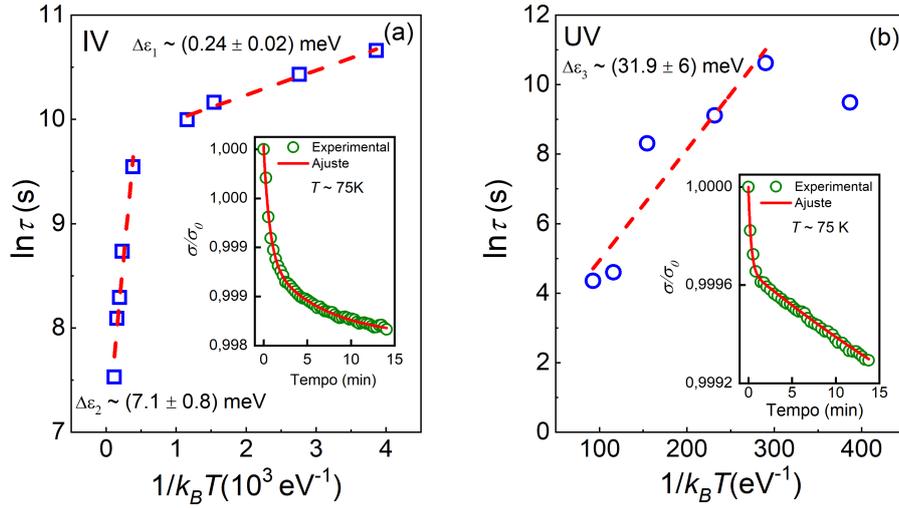


Figura 4.1.2 – Gráfico de Arrhenius para análise das energias de ativação dos defeitos, utilizando o tempo τ_2 . (a) LED IV e (b) LED UV. Os insets mostram, como exemplo, o ajuste das curvas de decaimento da condutividade normalizada à 75 K.

A aplicação do logaritmo natural em 4.2 fornece uma relação linear entre os tempos de recombinação e as energias de ativação (ver Equação 2.10). Dos ajustes realizados com a combinação de exponenciais da Equação 4.1, observou-se que os tempos τ_1 são mais curtos, estando assim relacionados a níveis de defeitos mais rasos, enquanto que τ_2 resulta em tempos mais longos e, portanto, relacionado a níveis mais profundos. A Figura 4.1.2 (a) mostra o gráfico de Arrhenius para o tempo τ_2 com o LED IV, onde é possível notar duas regiões distintas que são ajustadas por retas cujos respectivos coeficientes angulares fornecem as energias de ativação. O inset mostra a curva de decaimento da fotocondutividade normalizada para a temperatura de 75 K, junto do ajuste exponencial (em vermelho). Para temperaturas mais altas, obtém-se uma energia $\Delta\varepsilon_1 = (7,1 \pm 0,8)$ meV, enquanto que para temperaturas mais baixas o valor de $\Delta\varepsilon_2 = (0,24 \pm 0,02)$ meV é obtido. É importante notar que a primeira energia de 7,1 meV corresponde à energia térmica para uma temperatura de aproximadamente 81,2 K, enquanto que a segunda energia de 0,24 meV corresponde à uma temperatura de 2,8 K. Isto indica que, quando o sistema está abaixo dessas temperaturas, os portadores deixam de ter energia térmica suficiente para superar a barreira de potencial dos respectivos níveis de armadilha, tornando-os mais eficientes para a captura dos portadores.

Na Figura 4.1.2 (b), para o LED UV, apenas no regime de temperaturas mais altas é possível fazer o ajuste linear, de onde a energia de ativação é estimada em $\Delta\varepsilon_3 = (32 \pm 6)$ meV. O *inset* também mostra o ajuste exponencial feito na curva de decaimento da fotocondutividade normalizada à 75 K. O alto valor da energia do nível de armadilha, ativado pelo LED UV, mostra uma barreira de potencial cuja energia térmica corresponde a uma temperatura de 371 K, que impõe maior dificuldade para que os portadores aprisionados voltem a ser gerados e/ou recombinados. Como consequência, o efeito de persistência tende a ser mais pronunciado se comparado com radiações menos energéticas. A Figura 4.1.3 corrobora essa suposição, pois fica claro que, à uma temperatura fixa de 100 K, o decaimento da fotocorrente quando a luz é desligada acontece bem mais lentamente quando a amostra é iluminada pelo LED UV. Em outras palavras, um alto valor da energia de ativação tem como consequência uma maior eficácia do nível de armadilha em aprisionar portadores a temperaturas mais altas, e isto se reflete na presença de efeitos anômalos mais intensos nas curvas de fotocondutividade.

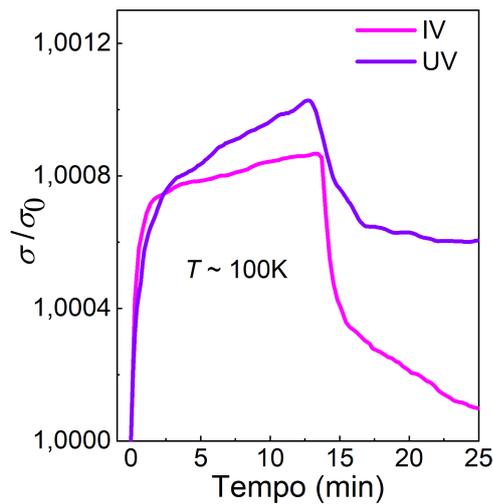


Figura 4.1.3 – **Comparação entre as curvas de fotocondutividade à 100 K.** *Nota-se que o efeito de fotocondutividade persistente para o LED UV é mais intenso que para o LED IV, refletindo que para a radiação de maior energia, um nível de defeito mais profundo é ativado.*

Há, portanto, diferentes níveis de defeito acessados para cada LED, sendo estes níveis funções da energia da radiação, como é possível notar para o caso de $\Delta\varepsilon_3$, que só foi observado sob iluminação UV. Como a luz de maior energia faz incidir fótons que penetram mais nas bandas de energia do material, níveis de defeito mais profundos são ativados e participam da dinâmica de transporte nas bandas. Isto indica que $\Delta\varepsilon_3$ deve estar localizado no interior da banda de valência, acima do vale de 2 eV no ponto *L* da estrutura de bandas do *SnTe*.

A Figura 4.1.4 mostra uma representação do sistema do poço quântico quando

submetido à iluminação IV (a) e UV (b), junto dos processos que descrevem a dinâmica dos portadores entre as bandas de valência e de condução. Para o IV, a incidência da radiação sobre os elétrons que se encontram na BV faz com que estes sejam excitados para a BC (processo 1), deixando um excesso de buracos na BV. Nesse momento, observa-se o aumento na condutividade da amostra. Na banda de condução, esses portadores se difundem e perdem energia a partir de eventos de espalhamento com outros elétrons (processo 2). Depois disso, os elétrons se recombinam para o nível de defeito $\Delta\varepsilon_2$ (processo 3), localizado no gap de energia. Note que o nível de defeito atrasa a recombinação dos elétrons com os estados na banda de valência, de modo que durante um intervalo de tempo, o excesso de buracos na BV é mantido. Esse processo causa o efeito de fotocondutividade persistente observado na amostra após a retirada da iluminação, que dura até que os portadores dos níveis de defeito voltem a se recombinar com a banda de valência (processo 4).

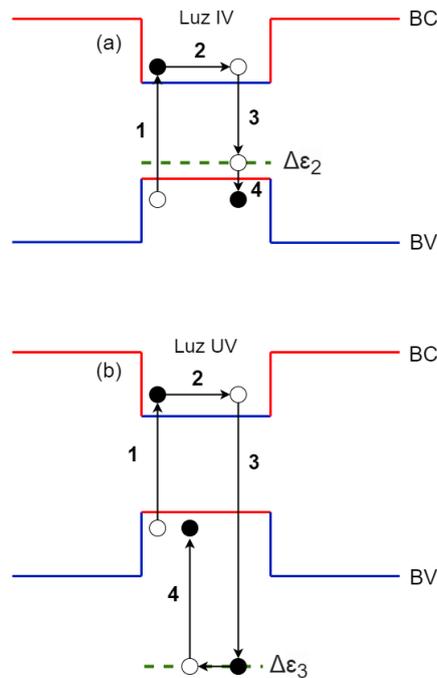


Figura 4.1.4 – **Representação do poço quântico e da dinâmica dos portadores sob iluminação.** (a) Luz IV e (b) luz UV. Os elétrons são representados por círculos cheios e os buracos por círculos vazados. As cores trocadas nas bandas de condução e valência do poço representam a inversão de bandas. O efeito de fotocondutividade persistente é explicado pela ativação dos níveis de defeito $\Delta\varepsilon_2$ e $\Delta\varepsilon_3$.

Para a luz UV, os elétrons passam pelos mesmos processos de fotoexcitação e de difusão pela banda de condução (processos 1 e 2). Após um certo tempo, eles se recombinam com o nível de defeito $\Delta\varepsilon_3$ (processo 3), localizado dentro da banda de valência, de modo que o efeito persistente pode ser explicado pelo aprisionamento dos portadores nesse nível quando a amostra está iluminada pela luz UV. Após um tempo, os elétrons retornam

aos estados na borda da BV (processo 4), reestabelecendo a condutividade original do material.

Essa dinâmica dos portadores de carga com a estrutura de bandas gera processos que ora favorecem o aumento da condutividade e a fotocondutividade positiva, ora atrapalham por atrasar os processos de recombinação quando cessa a iluminação. Uma maneira de visualizar os efeitos desses processos é pelas medidas elétricas de efeito Hall, onde se calculam a concentração e mobilidade dos buracos da amostra.

4.2 Efeito Hall e modelo para fotocondutividade

A Figura 4.2.1 mostra a resistência normalizada como função da temperatura, desde 300 até 1,9 K, nos regimes de escuridão (linha sólida em preto) e com luz UV (círculos roxos vazados). Fica evidente o caráter metálico da amostra, indicando que o transporte elétrico ocorre majoritariamente pelo poço de $SnTe$, independentemente da amostra estar iluminada ou não. O *inset* mostra a configuração dos contatos elétricos da amostra, seguindo a geometria de van der Pauw, para as medidas de transporte elétrico. As medidas de efeito Hall seguem para complementar a discussão acerca do comportamento da fotocondutividade do poço quântico, através da análise dos parâmetros de mobilidade e concentração de portadores.

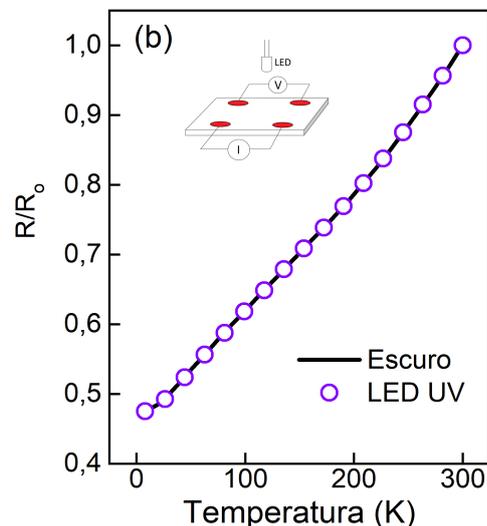


Figura 4.2.1 – **Resistência normalizada como função da temperatura, nos regimes de escuridão e com luz UV.** Nota-se que a amostra apresenta um caráter metálico de condutividade, sem mudanças entre os regimes com ou sem luz. O *inset* mostra a configuração dos contatos elétricos para as medidas de efeito Hall.

A Figura 4.2.2 (a) mostra a concentração de portadores como função da temperatura, sob as condições de escuridão e iluminação com LED UV. Nota-se que as curvas não se

diferenciam muito em altas temperaturas, pois, devido à alta taxa de recombinação, as vibrações térmicas da rede não são desprezíveis, de modo que aumenta-se a probabilidade de os portadores de carga sofrerem espalhamento inelástico via interação com fônons. Com isso, o número de portadores fotogerados é da ordem dos portadores sendo recombinados devido aos eventos de espalhamento, sobrando apenas a contribuição para a concentração de portadores excitados termicamente. Por volta de 100 K, o número de fônons se torna desprezível devido ao resfriamento do sistema. Com isso, a concentração de portadores no escuro passa a diminuir a partir de 100 K, seguindo para uma estabilização em temperaturas menores que se reflete na diminuição dos elétrons termicamente excitados. Por outro lado, sob iluminação do LED UV, a concentração de portadores aumenta para a mesma faixa de temperaturas devido ao excesso de portadores fotogerados. Em primeira análise, o aumento de portadores fotoexcitados em baixas temperaturas contribui para o aparecimento do efeito de fotocondutividade positiva, uma vez que a geração para canais de condução superaria os processos de recombinação.

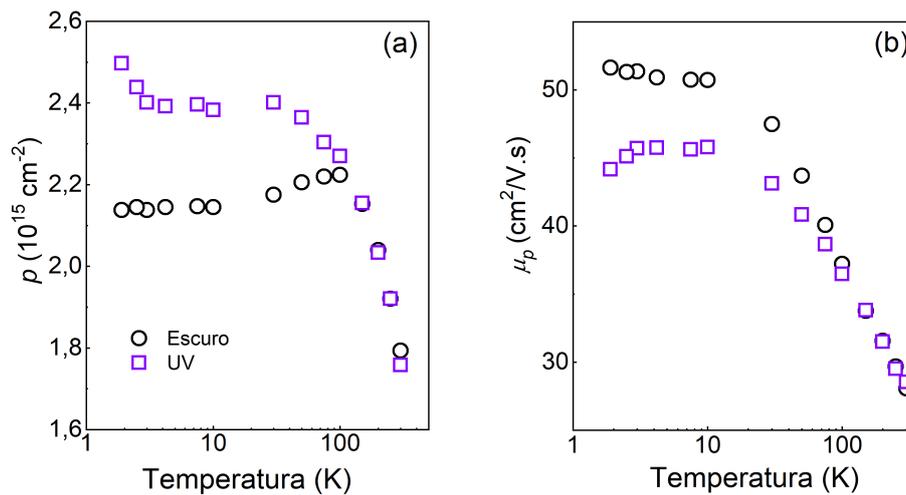


Figura 4.2.2 – **Concentração e mobilidade de portadores na amostra A1.** (a) Concentração de portadores como função da temperatura para as condições de iluminação (quadrados vazados) e no escuro (círculos vazados). (b) Mobilidade dos portadores de carga como função da temperatura sob iluminação e no escuro.

Na Figura 4.2.2 (b), é observado um aumento na mobilidade dos portadores tanto no escuro quanto sob iluminação à medida que a temperatura é reduzida, como é esperado devido à diminuição das vibrações térmicas da rede. A diferença, novamente, se evidencia a partir de temperaturas menores que 100 K, em que a mobilidade sob iluminação é menor que os valores no escuro. Uma diminuição da mobilidade pode ser causada pelo decorrente aumento da densidade de portadores que ocorre nesse regime de temperaturas para a amostra iluminada, o que pode indicar um mecanismo de espalhamento devido à interação elétron-elétron ou buraco-buraco, no caso do semiconductor do tipo-p. Do ponto de vista da fotocondutividade, a mobilidade estaria contribuindo para o efeito de fotocondutividade

negativa, enquanto que a concentração de portadores para o efeito positivo, com esses mecanismos competindo como função da temperatura.

Assim, para melhor descrever o mecanismo responsável pelo efeito de fotocondutividade negativa, e investigar até que ponto é possível associar a presença do efeito negativo à fenômenos clássicos relacionados à mobilidade e concentração de portadores, é utilizado o modelo simples em que a radiação modifica a condutividade como uma função de mudanças incrementais na concentração de buracos ($\Delta p = p_{luz} - p_0$) e na mobilidade ($\Delta\mu = \mu_{luz} - \mu_0$), onde p_0 e μ_0 representam a concentração e mobilidade dos buracos no escuro. Esse modelo está expressado na Equação 4.3:

$$\Delta\sigma = q\mu_0\Delta p + (p_0 + \Delta p)q\Delta\mu \quad (4.3)$$

Na Figura 4.2.3, os dados experimentais da condutividade $\Delta\sigma$ como função da temperatura, sob iluminação com LEDs IV (a) e UV (b), são dispostos com o ajuste do modelo teórico, calculado a partir dos resultados das medidas Hall da Figura 4.2.2. O resultado mostra que as mudanças da concentração e mobilidade são fatores que fornecem boa previsão da fotocondutividade para temperaturas mais altas (maiores que 10 K). Para baixas temperaturas, menores que 10 K, o modelo fornece boa previsão para o aparecimento da fotocondutividade negativa sob luz UV.

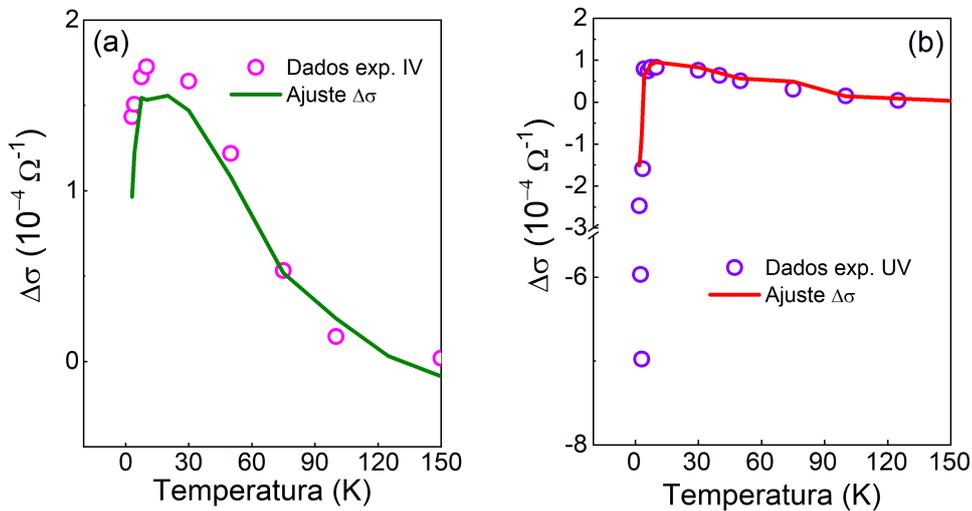


Figura 4.2.3 – **Ajustes do modelo para fotocondutividade.** Os valores de $\Delta\sigma$ para os LEDs IV (a) e UV (b), juntamente com os ajustes do modelo teórico. Nota-se que o comportamento da fotocondutividade é bem explicado pelo modelo, com algumas discrepâncias a baixas temperaturas. Para o UV, o modelo é capaz de prever a fotocondutividade negativa por volta de 4,2 K.

Contudo, nota-se que o ajuste não acompanha a amplitude do efeito negativo, havendo uma discrepância que pode ser um indicativo de que o modelo não equaciona todos os fenômenos físicos que podem influenciar no transporte do sistema a temperaturas

menores que 4 K como, por exemplo, efeitos de localização e anti-localização. Além disso, o fato de o *SnTe* ser um isolante topológico cristalino pode indicar que ocorra transporte via estados de superfície. A seguir, serão descritas as análises que visaram investigar a presença de efeitos quânticos no poço, bem como um estudo da ação do campo magnético sobre a fotocondutividade da amostra.

4.3 Fotocondutividade e campo magnético

Para investigar possíveis efeitos quânticos na amostra, medidas de magnetorresistência foram realizadas em condições de escuridão e sob iluminação com o LED UV. A Figura 4.3.1 (a) mostra a resistência longitudinal R_{xx} como função do campo magnético, aplicado perpendicularmente à superfície da amostra, com intensidade variando desde 0 até 9 T e medido na temperatura fixa de 3 K. Na condição de escuridão, a resistência aumenta mais rapidamente até aproximadamente 0,7 T, com um perfil característico do efeito de antilocalização fraca. Este está associado com a interferência destrutiva das funções de onda de elétrons que transitam em um determinado caminho na rede cristalina, sendo observável apenas em baixas temperaturas e em sistemas desordenados (veja a Seção 2.5).

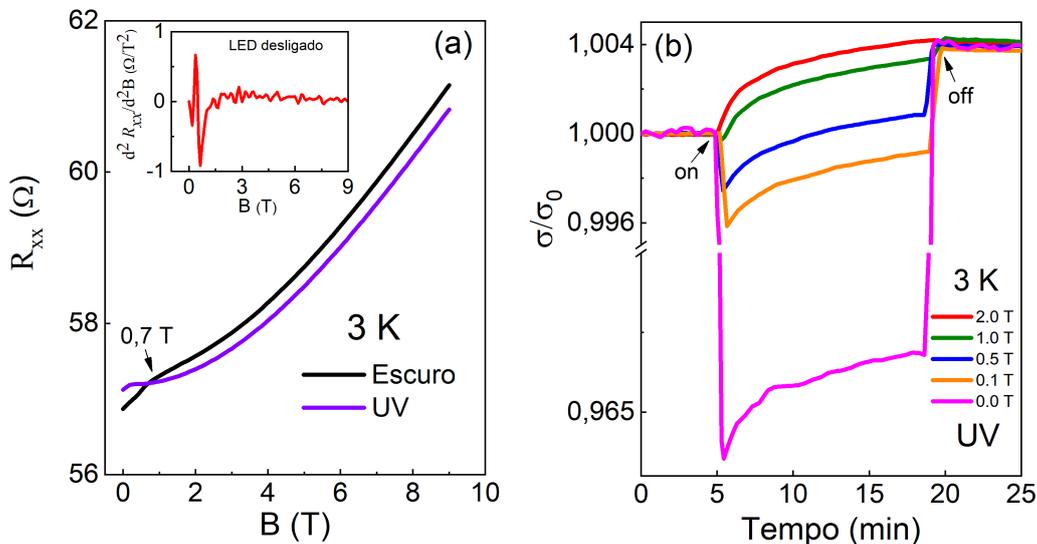


Figura 4.3.1 – **Magnetorresistência e medidas de fotocondutividade com campo magnético.** (a) Resistência longitudinal como função do campo magnético, nas condições de escuro e iluminado com LED UV. Nota-se o efeito de antilocalização fraca por volta de 0,7 T para a curva no escuro, que não é observado para a amostra iluminada com luz UV. O inset mostra a segunda derivada de R_{xx} com respeito ao campo magnético. (b) Fotocondutividade normalizada como função do tempo e de um campo magnético externo, até 2 T.

Para apurar se, de fato, o efeito de magnetorresistência positiva observado está associado ao transporte pelos estados de superfície, a segunda derivada da resistência

longitudinal é tomada com respeito ao campo magnético no *inset* da Figura 4.3.1 (a). O *inset* mostra que, apesar de haver oscilações distinguíveis, não se observa nenhum padrão de batimento que se relacione aos estados de superfície metálicos. Aliado a isto, o desaparecimento do efeito de antilocalização fraca quando a amostra está iluminada pelo LED UV indica que não existe contribuição destes estados para o efeito de fotocondutividade negativa.

A Figura 4.3.1 (b) procede com a análise do efeito do campo magnético sobre a fotocondutividade da amostra. A dependência temporal da fotocondutividade normalizada à 3 K é posta como função também do campo magnético externo e, nesse caso, é notável a supressão do efeito negativo mesmo com a aplicação de um campo magnético de baixa intensidade. Uma transição do efeito de fotocondutividade negativa para positiva ocorre a partir de 0,5 T e, com 1 T, a amostra já apresenta apenas a fotocondutividade positiva e persistente.

O efeito do campo magnético sobre a mobilidade dos portadores pode estar por trás do mecanismo de supressão do efeito de fotocondutividade negativa observado. Particularmente, foi verificado que em sistemas com impurezas magnéticas ou ionizadas, um aumento da mobilidade sob a influência de um campo magnético externo está associado com uma redução no espalhamento por inversão de *spin* (em inglês, "*spin-flip scattering*"), que ocorre devido ao tempo de relaxação do *spin* se tornar comparável ou maior que o tempo de recombinação. Uma vez que a taxa de recombinação deve diminuir mediante um aumento da mobilidade causado por um campo magnético mais intenso, uma redução do efeito de fotocondutividade negativa é justificado, como observado na Figura 4.3.1 (b).

Tendo em vista as análises das medidas elétricas e de fotocondução realizadas para o sistema A1, fica claro que a concentração de portadores e a mobilidade têm papéis centrais para a observação da fotocondutividade negativa, uma vez que o transporte por estados de superfície não foi constatado. Além disso, a energia da radiação eletromagnética tem grande influência na dinâmica dos portadores e suas interações com os estados de armadilha. Isto ocorre devido à complexidade da estrutura de bandas do *SnTe* nas vizinhanças do ponto *L*, que apresenta um vale acima de 2 eV que participa do transporte elétrico.

Para uma análise mais completa, faz-se necessária a reprodução das mesmas medidas em uma nova amostra, denominada A2, com mobilidade ligeiramente maior se comparada à A1 ($\mu_1 = 51,4 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ e $\mu_2 = 56,9 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, à $T = 3 \text{ K}$). Este novo pedaço apresenta as mesmas características composicionais e morfológicas da amostra A1, mudando apenas o formato do pedaço e a simetria dos contatos.

4.4 Fotocondutividade para um espectro maior da radiação

Para o procedimento das medidas de fotocondutividade na amostra A2, foram utilizados diodos emissores de luz com energias que variavam desde 1,3 eV (IV) até 3,4 eV (UV)¹. As temperaturas foram varridas desde 300 até 1,9 K, sendo o procedimento realizado no equipamento *PPMS*. Em relação às temperaturas mais altas, i.e $T > 200$ K, o sinal da fotorresposta foi da ordem do ruído e, devido a isto, os resultados nesse intervalo de temperaturas não serão discutidos.

A Figura 4.4.1 mostra os resultados de fotocondutividade para A2. Em (a), a amplitude máxima da fotorresposta, para todos os LEDs, como função da temperatura mostra, como esperado, que a condutividade do material aumenta enquanto se diminui a temperatura. Em particular, observa-se uma resposta distinguível da fotocondutividade positiva a partir de $T < 150$ K e um máximo do efeito por volta de 30 K. O efeito da fotocondutividade na segunda amostra segue o padrão observado na primeira, com um incremento da condutividade do material a temperaturas maiores que 10 K, induzido com maior intensidade nos LEDs de menor energia. O efeito negativo segue distinguível apenas para temperaturas no intervalo entre 3 e 4 K, ao se utilizar de LEDs com comprimentos de onda a partir da luz amarela.

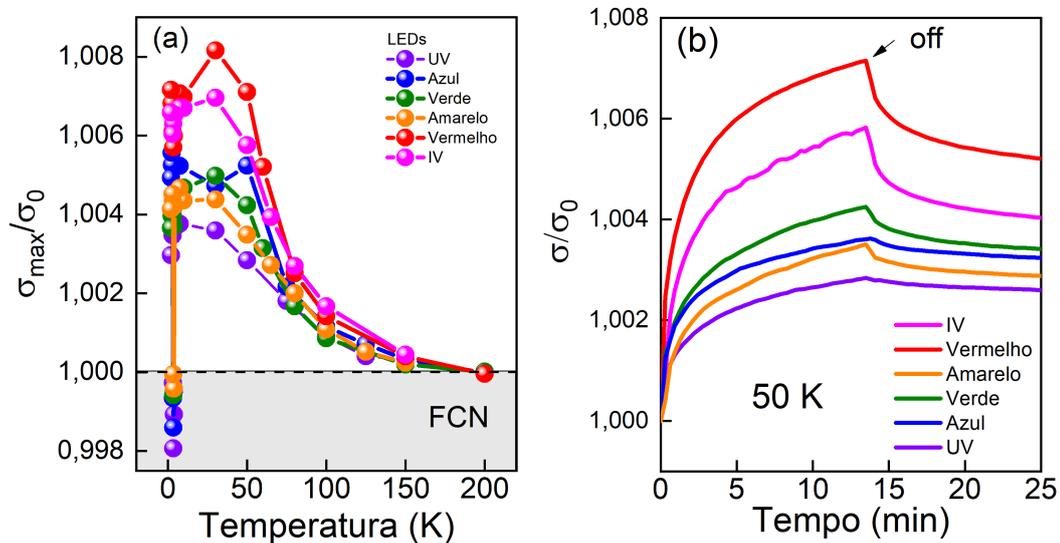


Figura 4.4.1 – **Amplitude máxima do efeito de fotocondutividade na amostra A2 e perfil da fotocondutividade à 50 K.** (a) *Observa-se um aumento da amplitude da fotocondutividade como função da temperatura até 30 K. A dependência do efeito com relação à energia da radiação fica bem explicitada.* (b) *Fotocondutividade positiva e efeito de fotocondutividade persistente à 50 K, como função da radiação eletromagnética e do tempo.*

A Figura 4.4.1 (b) mostra a dependência temporal da fotocondutividade normalizada à temperatura de 50 K, para todos os LEDs. Como citado anteriormente, a

¹ Comprimentos de onda: 950 nm, 634 nm, 591 nm, 568 nm, 449 nm e 398 nm.

predominância da fotocondutividade positiva acontece para temperaturas maiores que 10 K, e dessa análise para um espectro maior de radiações fica claro que a fotorresposta é maior para comprimentos de onda maiores, como o da luz IV e vermelha. Nota-se que o efeito anômalo da persistência da condutividade ao se retirar a iluminação está presente para todas as curvas de condutividade, indicando que, assim como a primeira amostra, este segundo pedaço também contém defeitos localizados na sua estrutura de bandas, que são responsáveis por aprisionar uma parcela dos portadores fotoexcitados.

A Figura 4.4.2 mostra a dependência temporal da condutividade normalizada à 3,5 K, onde se observa a dependência da amplitude do efeito negativo com a iluminação utilizada. Para as radiações de menor energia, a fotocondutividade positiva segue dominando os processos de fotocondução, seguida por um efeito de persistência. Para radiações mais energéticas, a partir do amarelo, observou-se o efeito negativo. Nota-se na Figura 4.4.2 que o efeito de FCN tem um caráter transiente, ou seja, que se deprecia no tempo, de modo que ocorre uma transição para fotocondutividade positiva nos primeiros 5 minutos de iluminação.

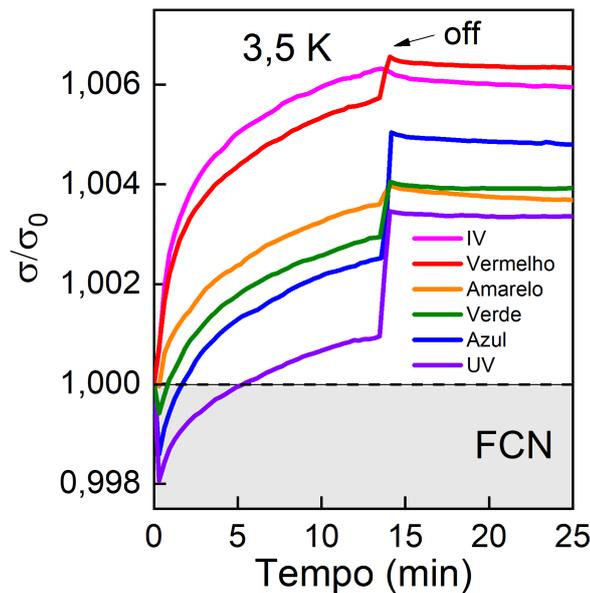


Figura 4.4.2 – **Fotocondutividade negativa à 3,5 K.** (a) Fotocondutividade normalizada como função do tempo à temperatura de 3,5 K, apresentando o efeito de fotocondutividade negativa com caráter transiente e dependente da energia da radiação eletromagnética.

Como discutido na Seção 2.3, a fotocondutividade negativa ocorre pela variação dos parâmetros de mobilidade e concentração de portadores, e podem também estar associados a níveis de defeito que despopulam os canais de condução, aprisionando portadores fotoexcitados. Esse efeito transiente observado indica que, nos primeiros minutos de iluminação, a interação dos fótons da radiação com os elétrons da estrutura de bandas do *SnTe* é tal que diminui-se o número de buracos no extremo da banda de valência, pois

elétrons que antes estavam localizados no *bulk* são excitados e passam a ocupar estados tanto na borda da BV quanto na BC. Com o passar do tempo, os elétrons na borda da BV voltam a se recombinar nas suas bandas de origem, aumentando o número de buracos na BV e favorecendo a fotocondutividade positiva.

Como o efeito de FCN é observado a partir da luz amarela, que emite fótons com energia de 2,1 eV, e observando-se a relação de dispersão do *SnTe* disposta na Figura 4.4.3 em torno do ponto *L*, pode-se inferir que a banda localizada acima de 2 eV tem um papel fundamental para o aparecimento do efeito negativo a baixas temperaturas e para LEDs de maior energia, uma vez que estes incidem fótons com energia suficiente para alcançar os elétrons nessa banda.

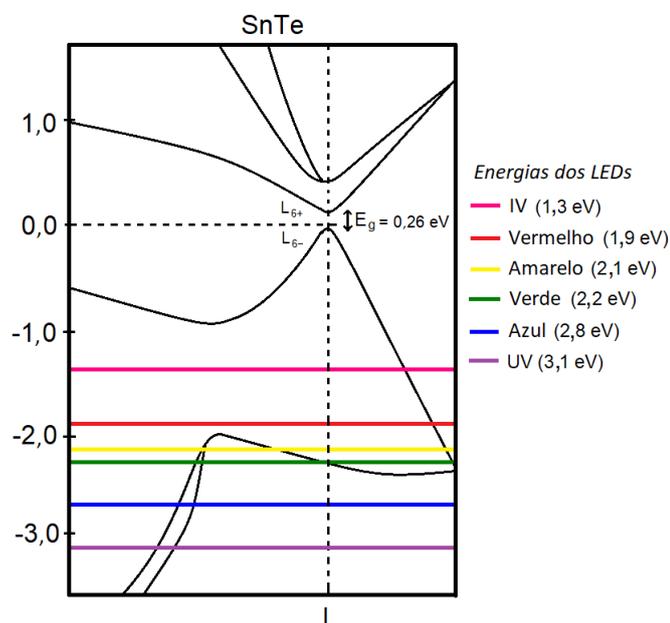


Figura 4.4.3 – Relação de dispersão do *SnTe* em torno do ponto *L* com as energias dos LEDs. As linhas coloridas se relacionam com as respectivas energias de radiação dos LEDs utilizados nas medidas de fotocondução. Nota-se que os fótons da luz amarela em diante já são capazes de interagir com a banda acima de 2 eV.

As diferentes radiações utilizadas alteram a dinâmica dos portadores de carga pela estrutura de bandas, e além do efeito negativo, é observado também o efeito persistente que, como na primeira amostra, indica a presença de defeitos. Para investigar esse efeito, a seguir serão analisados os tempos de recombinação na segunda amostra.

4.4.1 Tempos de recombinação na segunda amostra

O processo de análise dos tempos de recombinação seguiu os mesmos passos discutidos na Seção 4.1.1, apenas ampliando o procedimento para todos os LEDs utilizados na amostra A2, visando observar como evoluem os defeitos como função da energia de

radiação. Novamente, o melhor ajuste das curvas de decaimento foi possível usando uma combinação de duas exponenciais reais, Equação 4.1, como mostra o *inset* da Figura 4.4.4 (a). Dessa análise foram extraídos dois tempos de recombinação, τ_1 e τ_2 , associados a níveis de defeito mais rasos e mais profundos, respectivamente.

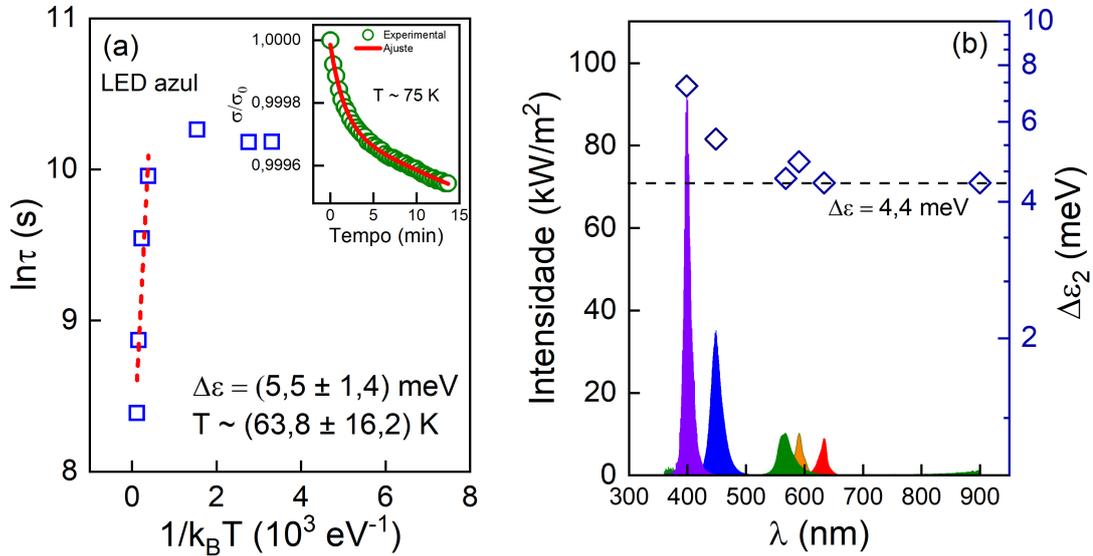


Figura 4.4.4 – **Energias de ativação e espectroscopia para a amostra A2.** (a) Gráfico de Arrhenius para o LED azul, cujo ajuste linear resultou na energia de ativação do nível de defeito. O inset mostra a curva de decaimento normalizada como função do tempo, para a temperatura de 75K. (b) Energias de ativação como função do comprimento de onda da radiação incidente, juntamente das intensidades medidas para os LEDs via espectroscopia.

Como é possível observar no gráfico de Arrhenius para o LED azul, Figura 4.4.4 (a), os tempos seguiram o esperado, aumentando à medida em que se diminui a temperatura, ou seja, com menos energia térmica, os portadores de carga ficaram aprisionados nas armadilhas por mais tempo. Logo se observa uma saturação dos tempos de recombinação para temperaturas mais baixas, padrão observado na análise para todos os LEDs. O ajuste linear foi possível em temperaturas mais altas e, para o azul, a energia de ativação encontrada foi de 5,5 meV, que corresponde à energia térmica para uma temperatura de 63,8 K. A Tabela 4.4.1 mostra a relação de todas as energias de ativação encontradas para cada um dos LEDs, e suas respectivas temperaturas em termos de energia térmica.

A Figura 4.4.4 (b) mostra os resultados obtidos da espectroscopia realizada para os LEDs deste trabalho. Junto dessa análise, está disposta a relação das energias de ativação com os comprimentos de onda obtidos. Observando o padrão das energias de ativação sobre a intensidade da iluminação para cada LED, fica evidente a dependência dos defeitos com a energia da radiação incidente sobre a amostra. As maiores intensidades das luzes azul e ultravioleta parecem ter influenciado a localização de defeitos com energia de ativação maior. Neste segundo pedaço, os níveis de defeito para todas as radiações são da mesma ordem, variando desde 4,4 meV até 7,2 meV, que é aproximadamente um nível comum

LEDs	λ (nm)	$\Delta\varepsilon$ (meV)	T (K)
IV	950	$4,4 \pm 0,6$	$51,0 \pm 6,9$
Vermelho	634	$4,4 \pm 0,4$	$51,0 \pm 4,6$
Amarelo	591	$4,9 \pm 0,7$	$56,8 \pm 8,1$
Verde	568	$4,5 \pm 0,7$	$52,2 \pm 8,1$
Azul	449	$5,5 \pm 1,4$	$63,8 \pm 16,2$
UV	398	$7,2 \pm 2,5$	$83,5 \pm 29,0$

Tabela 4.4.1 – **Energia de ativação dos defeitos e suas respectivas energias térmicas.** *Relação entre os LEDs de diferentes comprimentos de onda com as energias de ativação dos níveis de defeito e suas respectivas temperaturas em termos de energia térmica.*

ao encontrado para a amostra A1 iluminada com luz IV, de 7,1 meV. O nível de defeito associado à energia de ativação de 32 meV não foi observado na segunda amostra iluminada com luz UV, possivelmente porque essa energia é resultado de uma combinação de níveis de defeito na primeira amostra.

Defeitos também podem surgir dos ciclos térmicos de resfriamento e aquecimento e da separação física do novo pedaço. Contudo, as medidas de fotocondução apontam para os mesmo efeitos encontrados na primeira amostra, com apenas diferenças nas amplitudes, que era esperado para um pedaço com mobilidade ligeiramente maior.

4.5 Efeito Hall para um espectro maior da radiação

A Figura 4.5.1 mostra os resultados obtidos a partir da análise do efeito Hall na amostra A2. Em (a), a concentração de portadores como função da temperatura evidencia novamente que, para $T > 100$ K, não há nenhuma distinção entre os regimes de escuridão e iluminação. Como discutido na seção 4.2 para a amostra A1, esse comportamento é esperado visto que, nessa faixa de temperaturas, as vibrações térmicas da rede cristalina são mais intensas e geram, por consequência, eventos de espalhamento entre fônons e buracos. Com isto, na média, a taxa de geração é igual à taxa de recombinação para os portadores fotoexcitados, de modo que o aumento na concentração observado ao se diminuir a temperatura é devido principalmente aos portadores termicamente excitados e à diminuição do *gap* de energia. Para temperaturas menores que 100 K, fica evidente a contribuição da iluminação para o aumento da concentração de portadores. No escuro, observa-se uma diminuição da concentração de portadores até ocorrer uma saturação a baixas temperaturas, enquanto que sob iluminação, a densidade de portadores ainda cresce no intervalo entre 30 e 100 K devido aos elétrons fotogerados. Esse comportamento é igual ao observado na amostra A1, com a diferença que na amostra A2 a concentração de portadores é ligeiramente maior, tanto no escuro quanto sob iluminação.

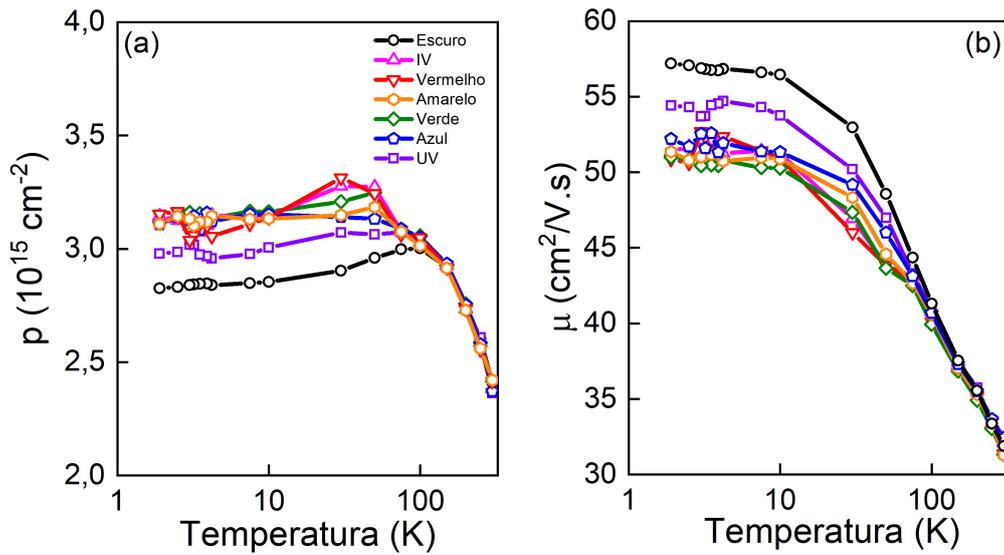


Figura 4.5.1 – **Medidas Hall para a amostra A2.** (a) A concentração de portadores como função da temperatura mostra a dependência que a amostra tem em relação à radiação incidente, que causa um aumento da densidade de portadores. (b) Para a mobilidade como função da temperatura, nota-se que esse parâmetro diminui como função da energia das radiações incidentes.

Entre os LEDs utilizados, a amostra apresenta menor incremento na concentração de portadores para a luz UV. Também nota-se que, para temperaturas entre 10 e 100 K, as radiações menos energéticas foram a que mais contribuíram para o aumento da concentração de portadores. Essa pequena diferença se reflete na menor amplitude da fotocondutividade positiva observada para os LEDs mais energéticos nesse intervalo de temperaturas, como foi exemplificado na Figura 4.4.1 (b) a 50 K.

A Figura 4.5.1 (b) mostra a mobilidade dos portadores como função da temperatura. Novamente, há poucas diferenças no regime de temperaturas maiores que 100 K, como esperado. Sem luz, a mobilidade cresce até baixas temperaturas, efeito da menor concentração de portadores no escuro, que acaba diminuindo os eventos de espalhamento. Com iluminação, nota-se que, para a luz UV, a queda na mobilidade é menor se comparado com os outros LEDs. Apesar disso, o padrão de variação da concentração e mobilidade dos portadores com iluminação segue o que foi observado na amostra A1, com o comprimento de onda da radiação interferindo para o aumento da concentração de portadores e diminuição da mobilidade em temperaturas abaixo de 100 K.

As medidas de efeito Hall corroboram, portanto, com o que foi encontrado para a primeira amostra. Sob iluminação, ocorre uma variação na concentração de portadores e na mobilidade, de modo a modificar a dinâmica dos portadores com a estrutura de bandas. Observando o perfil da fotocondutividade negativa e o comportamento dos parâmetros de mobilidade em A2, o efeito negativo possivelmente surge das variações negativas da mobilidade, assim como em A1. Contudo, diferentemente da primeira amostra, na segunda

não foi possível reproduzir o ajuste com o modelo de fotocondutividade, apresentado na Seção 4.2. Na primeira amostra, tomou-se o cuidado de realizar várias medidas Hall no escuro e com a iluminação UV, sem a necessidade de retirar a amostra para troca de LEDs. Como a variação entre concentração de portadores e mobilidade é muito pequena entre os regimes de iluminação, esse método assegurou que nenhum fator externo perturbasse o sistema durante uma manipulação da amostra entre medidas.

Em suma, a fotocondutividade e o efeito Hall para a amostra A2 mostraram mais claramente como evoluem os efeitos anômalos de fotocondutividade persistente e de fotocondutividade negativa, como funções da energia da radiação eletromagnética incidente sobre a amostra. Assim como na primeira amostra, observou-se o efeito negativo em baixas temperaturas, entre 3 e 4 K, e para os LEDs mais energéticos, como o ultravioleta. Notou-se que o efeito FCN surge para as luzes com energia a partir de 2,1 eV, que corresponde ao amarelo. Observando-se a relação de dispersão do *SnTe* (Figura 4.4.3), ficou claro que isso está relacionado com a banda acima de 2 eV, que é alcançada por essas luzes de comprimento de onda menor. Os elétrons excitados dessa banda modificam a concentração de portadores e a mobilidade nos estados próximos ao nível de Fermi na BV, contribuindo para o efeito negativo.

5 Conclusão

Neste trabalho, medidas elétricas e de fotocondução foram feitas em amostras do poço quântico de $SnTe/Pb_{0,9}Eu_{0,1}Te$ do tipo-p. Buscou-se investigar o transporte elétrico em diferentes regimes de temperatura, desde 200 até 1,9 K, sob estímulo da radiação eletromagnética de diferentes comprimentos de onda, partindo do IV até o UV. As amostras foram nomeadas A1 e A2, e correspondem a diferentes pedaços da mesma estrutura, com a diferença apenas que A2 apresenta uma mobilidade ligeiramente maior que A1.

A partir da investigação da fotocondutividade, foi possível entender a dinâmica dos portadores de carga através das bandas de energia do material, como eles interagem entre si e com os defeitos presentes na rede cristalina. O conhecimento dos processos básicos de fotocondutividade no $SnTe$, envolvido na estrutura de poço quântico, é algo pouco explorado na literatura, de modo que este trabalho se propôs a explicar como eles ocorrem e se poderiam ser usados na engenharia de novos dispositivos eletrônicos e sensores. Além disso, como o $SnTe$ é um isolante topológico cristalino, o estudo da fotocondutividade nessa amostra resultaria num melhor entendimento de como os estados de superfície influenciam no transporte elétrico de portadores fotogerados.

As medidas de fotocondução na amostra A1 foram realizadas utilizando-se de iluminação IV e UV, em temperaturas que variavam desde 100 até 1,9 K. Para ambos os LEDs, as curvas de condutividade normalizada como função do tempo mostraram uma fotorresposta positiva, com a amplitude aumentando com a diminuição da temperatura entre 100 e 10 K. Abaixo de 10 K, observou-se uma estabilização para a luz IV, enquanto que para a luz UV houve uma transição de fotocondutividade positiva para negativa em 3,2 K. O efeito de fotocondutividade persistente ao se retirar a luz se manifestou para as duas iluminações, se tornando mais intenso com a diminuição da temperatura. Este comportamento é o esperado, visto que o efeito persistente é causado por níveis de armadilha que aprisionam os portadores e se tornam mais eficientes com a diminuição da temperatura.

Para investigar o efeito persistente, foram calculados os tempos de recombinação dos buracos a partir das curvas de decaimento da condutividade, e utilizando-se da relação linear entre o logaritmo natural dos tempos e o inverso da energia térmica, foi possível calcular as energias de ativação associadas aos níveis de defeito para cada LED. Para o LED IV, foram calculadas duas energias em diferentes regimes de temperatura. A primeira energia, $\Delta\varepsilon_1 = 7,1$ meV, está associada a um defeito ativado em altas temperaturas, localizado dentro do *gap* de energia, e cuja energia térmica corresponde à temperatura de 81,2 K. A segunda energia, $\Delta\varepsilon_2 = 0,24$ meV, já deriva de um defeito mais raso cuja

energia térmica corresponde à temperatura de 2,8 K. Assim, à medida que os fótons de luz IV incidem sobre a superfície da amostra, os portadores são gerados para a BC, onde se difundem até perderem a energia e se recombinarem. Como existem estados disponíveis no nível de defeito dentro do *gap*, os portadores são aprisionados, retardando o processo de recombinação, que resulta no lento decaimento da condutividade observada ao se retirar a iluminação da amostra.

Analogamente, para a luz UV, foi identificado um nível de defeito com energia de $\Delta\varepsilon_3 = 32$ meV, que corresponde a uma energia térmica de 371 K. Isto indica que a intensidade dos efeitos de persistência na amostra iluminada com LED UV é maior, pois a barreira de potencial que caracteriza o defeito é mais difícil de ser superada pelos portadores. Como este nível de defeito só é observado sob luz UV, ele deve estar localizado mais a fundo na estrutura de bandas do *SnTe*, especificamente, acima da banda de 2 eV.

Seguindo a análise, medidas elétricas de efeito Hall mostraram o caráter metálico da condutividade do poço, em que a resistência diminui como função da temperatura, independentemente se há iluminação ou não. Do cálculo dos parâmetros de mobilidade e concentração de buracos, notou-se que estes variam de acordo com a iluminação incidente. Quando submetida à luz UV, a concentração de buracos aumenta ligeiramente abaixo dos 100 K, indicando que a perturbação da luz gerou fotoelétrons para os canais de condução, contribuindo positivamente para a fotocorrente. Contudo, para a mobilidade, houve uma diminuição desta no regime de iluminação UV, refletindo que o aumento da concentração de portadores aumentou também os espalhamentos entre portadores nos canais de condução, forçando os processos de recombinação e contribuindo negativamente para a condutividade.

Desta competição entre os dois mecanismos sob iluminação UV, foi realizado um ajuste que levou em consideração as variações na concentração (Δp) e mobilidade ($\Delta\mu$) dos buracos entre os regimes de luz e no escuro. Observou-se que a contribuição da variação da mobilidade (com $\Delta\mu < 0$) supera a da concentração de portadores entre 4 e 1,9 K, justamente a faixa de temperaturas em que foi observado o efeito negativo. Conclui-se que a fotocondutividade negativa surge na estrutura como resultado de um mecanismo clássico de mobilidade, dependente da temperatura e da energia da radiação. A dinâmica dos portadores neste caso envolve a geração de elétrons de níveis mais profundos, localizados acima da banda de 2 eV, para a borda da BV, diminuindo assim a concentração de buracos e, portanto, a condutividade da amostra.

Em seguida, investigou-se a possibilidade de transporte por estados topológicos de superfície no *SnTe*, a partir de medidas de magnetorresistência. Observou-se o efeito de anti-localização fraca (WAL) com a amostra no escuro através da magnetorresistência positiva, que é um indicativo da presença dos estados de superfície. Contudo, com a iluminação, a anti-localização fraca não foi mais observada, indicando que a perturbação

da luz quebrou a coerência de fases que leva ao efeito WAL. Era esperado que com a luz, o efeito de anti-localização fraca se mantivesse ou até aumentasse de intensidade. Sendo assim, pode-se atribuir os efeitos de fotocondutividade aos mecanismos clássicos de transporte, caracterizados pela interação com defeitos e variações da mobilidade.

Por fim, na amostra A1, foi investigado o efeito de um campo magnético externo na FCN. Na temperatura de 3 K, o aumento da intensidade do campo magnético levou a uma supressão da FCN. Como este efeito está relacionado principalmente com variações de mobilidade, o campo magnético então age de modo a aumentar a mobilidade da amostra e diminuir os processos de recombinação que levam ao aparecimento do efeito negativo. Tal mecanismo de aumento da mobilidade é explicado pela redução do espalhamento por inversão de spin (em inglês, *spin-flip scattering*), induzido pelo campo magnético.

Na segunda amostra, A2, buscou-se reproduzir as medidas de fotocondução, verificando numa amostra de maior mobilidade, e num maior espectro da radiação eletromagnética, os resultados obtidos na amostra A1. A fotocondutividade mostrou os mesmos resultados da primeira amostra, com fotocondutividade positiva entre 100 e 10 K, aumento da amplitude da fotorresposta com a diminuição da temperatura, além dos efeitos anômalos de fotocondutividade persistente e fotocondutividade negativa. A fotorresposta como função dos LEDs mostrou que, para as luzes de maior comprimento de onda, a fotocondutividade positiva tem maior amplitude entre 10 e 100 K. Para as radiações eletromagnéticas de maior energia, partindo do amarelo, houve a transição para a fotocondutividade negativa a baixas temperaturas, com a intensidade do efeito maior à medida que a energia crescia em direção ao UV.

Ampliando o espectro da radiação eletromagnética nas medidas de fotocondução, foi possível confirmar que um dos fatores principais para que se manifeste a fotocondutividade negativa é a participação das bandas acima de 2 eV. A geração de elétrons a partir de estados de bulk para a borda da BV é o que contribui para que a FCN surja para temperaturas abaixo de 4 K, para os LEDs de maior energia.

Nessa segunda amostra, a FCN apresentou também um caráter transiente, em que o efeito negativo perdura por alguns minutos até ocorrer uma transição para a fotocondutividade positiva. O efeito de FCN surge com o aumento dos elétrons fotogerados na BV, que diminui o número de buracos. Em A2, esses portadores gerados passam menos tempo ocupando os estados na borda da BV, recombinao de volta a suas bandas de origem ou para níveis de defeito nos primeiros minutos de iluminação. Também nota-se que a amplitude do efeito negativo em A2 é menor se comparado com A1, como era esperado devido a sua maior mobilidade.

Nas medidas de efeito Hall, a concentração de portadores aumentou mais para os LEDs de menor energia, e a mobilidade também diminuiu proporcionalmente. Apesar de o modelo de mobilidade não ter sido aplicado para a segunda amostra, as variações desses

parâmetros são muito parecidas com as da primeira amostra. Portanto, com respeito à FCN, a amostra A2 evidencia a dependência com a energia da radiação eletromagnética, havendo a participação das bandas acima de 2 eV na dinâmica dos portadores de carga, e com a mobilidade, a partir da diminuição da amplitude do efeito negativo para o pedaço de maior mobilidade.

Para os tempos de recombinação, as energias calculadas das barreiras de potencial que aprisionam os portadores são muito próximas, para todos os LEDs, indicando que ou se trata de um nível de defeito comum, ou níveis distintos porém muito próximos em termos de energia. Apesar de haver uma dependência com a intensidade do feixe de luz, as energias dos defeitos calculados são praticamente iguais, dentro da faixa de erro. Isso pode ocorrer por ser um novo pedaço, submetido a diversas trocas de LED e ciclos térmicos sucessivos, que podem introduzir novos tipos de defeitos na estrutura de bandas. De todo modo, as medidas de fotocondução mostram que o efeito de persistência segue o mesmo padrão de dependência com a temperatura e com a radiação observado em A1.

Este trabalho tratou da descrição completa dos fenômenos de transporte elétrico no poço quântico de $SnTe/Pb_{0,9}Eu_{0,1}Te$, através de medidas de fotocondução. O efeito de fotocondutividade persistente surge de níveis de defeito que alteram a dinâmica das taxas de recombinação. O efeito de fotocondutividade negativa não depende dos estados topológicos de superfície, mas está relacionado com a redução da mobilidade dos portadores e com a energia dos fótons da radiação, uma vez que depende das bandas acima de 2 eV na relação de dispersão do $SnTe$.

Referências

- 1 CHEN, X.; PARKER, D.; SINGH, D. J. Importance of non-parabolic band effects in the thermoelectric properties of semiconductors. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 3, n. 1, p. 1–6, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 6.
- 2 TANAKA, Y. et al. Experimental realization of a topological crystalline insulator in snte. *Nature Physics*, Springer Science and Business Media LLC, v. 8, n. 11, p. 800–803, Sep 2012. ISSN 1745-2481. Citado 4 vezes nas páginas 1, 4, 12 e 13.
- 3 XU, S.-Y. et al. Observation of a topological crystalline insulator phase and topological phase transition in pb1-xsnxte. *Nature communications*, v. 3, p. 1192, 11 2012. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 5.
- 4 DZIAWA, P. et al. Topological crystalline insulator states in pb1-xsnxse. *Nature materials*, v. 11, 09 2012. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 5.
- 5 GU, S. et al. Self-driven, broadband and ultrafast photovoltaic detectors based on topological crystalline insulator snte/si heterostructures. *J. Mater. Chem. A*, The Royal Society of Chemistry, v. 5, p. 11171–11178, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 1, 2 e 14.
- 6 RAPPL, P. et al. Molecular beam epitaxial growth of high quality pb1- xsnxte layers with 0 x 1. *Journal of crystal growth*, Elsevier, v. 191, n. 3, p. 466–471, 1998. Citado na página 1.
- 7 ABRAMOF, E. et al. Strain determination in pbeute/pbte multi-quantum wells. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 88, n. 2, p. 725–729, 2000. Citado na página 1.
- 8 MENGUI, U. et al. Characterization of snte films grown by molecular beam epitaxy. *Brazilian Journal of physics*, SciELO Brasil, v. 36, n. 2A, p. 324–327, 2006. Citado 3 vezes nas páginas 1, 5 e 27.
- 9 SPRINGHOLZ, G.; BAUER, G. Molecular beam epitaxy of iv–vi semiconductor hetero-and nano-structures. *physica status solidi (b)*, Wiley Online Library, v. 244, n. 8, p. 2752–2767, 2007. Citado na página 2.
- 10 UETA, A. et al. Iv-vi compound heterostructures grown by molecular beam epitaxy. *Microelectronics journal*, Elsevier, v. 33, n. 4, p. 331–335, 2002. Citado na página 2.
- 11 FOUQUET, J.; SIEGMAN, A. Room-temperature photoluminescence times in a gaas/al x ga1- x as molecular beam epitaxy multiple quantum well structure. *Applied physics letters*, American Institute of Physics, v. 46, n. 3, p. 280–282, 1985. Citado na página 2.
- 12 CHITTA, V. et al. Multivalley transport and the integer quantum hall effect in a pbte quantum well. *Physical Review B*, APS, v. 72, n. 19, p. 195326, 2005. Citado na página 2.
- 13 PENA, F. et al. Fast photoresponse and high parallel transport in n-type pbte/pbeute quantum wells. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing LLC, v. 111, n. 19, p. 192105, 2017. Citado na página 2.

- 14 PERES, M. L. et al. Conduction mechanisms in p-type $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ alloys in the insulator regime. *Journal of Applied Physics*, v. 111, n. 12, p. 123708–123708–3, jun. 2012. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 31.
- 15 CASTRO, S. de et al. Room temperature persistent photoconductivity in p-pbte and p-pbte: Baf₂. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing LLC, v. 105, n. 16, p. 162105, 2014. Citado na página 2.
- 16 BARTOLOMEO, A. D. et al. Electrical transport and persistent photoconductivity in monolayer mos₂ phototransistors. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 28, n. 21, p. 214002, 2017. Citado na página 2.
- 17 SUZUKI, H. et al. Highly stable persistent photoconductivity with suspended graphene nanoribbons. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 8, n. 1, p. 1–9, 2018. Citado na página 2.
- 18 TAVARES, M. et al. Investigation of negative photoconductivity in p-type pb 1-x sn x te film. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing LLC, v. 110, n. 4, p. 042102, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 18.
- 19 ZHANG, H.; MAN, B.; ZHANG, Q. Topological crystalline insulator snte/si vertical heterostructure photodetectors for high-performance near-infrared detection. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 9, n. 16, p. 14067–14077, 2017. PMID: 28398029. Citado 3 vezes nas páginas 2, 5 e 14.
- 20 JIANG, T. et al. Broadband high-responsivity photodetectors based on large-scale topological crystalline insulator snte ultrathin film grown by molecular beam epitaxy. *Advanced Optical Materials*, v. 5, n. 5, p. 1600727, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 2, 5 e 14.
- 21 ZHANG, H. et al. Anomalous photoelectric effect of a polycrystalline topological insulator film. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 4, n. 1, p. 1–5, 2014. Citado na página 2.
- 22 PIRRALHO, M. et al. Transition from negative to positive photoconductivity in p-type p b 1- x e u x te films. *Physical Review B*, APS, v. 95, n. 7, p. 075202, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 3, 8 e 18.
- 23 CHU, J.; SHER, A. Physics and properties of narrow gap semiconductors. *Physics and Properties of Narrow Gap Semiconductors*, by Junhao Chu and Arden Sher. Berlin: Springer, 2008. ISBN 978-0-387-74743-9, 01 2007. Citado na página 4.
- 24 CHEN, Y. L. et al. Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, bi₂te₃. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 325, n. 5937, p. 178–181, 2009. ISSN 0036-8075. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 12.
- 25 DE CASTRO, S. et al. Systematic study of transport via surface and bulk states in Bi₂Te₃ topological insulator. *Materials Research Express*, v. 3, n. 7, p. 075905, jul. 2016. Citado na página 4.
- 26 HE, L. et al. Epitaxial growth of bi₂se₃ topological insulator thin films on si (111). *Journal of Applied Physics*, v. 109, n. 10, p. 103702, 2011. Citado na página 4.

- 27 ASSAF, B. et al. Quantum coherent transport in snte topological crystalline insulator thin films. *Applied Physics Letters*, v. 105, p. 102108, 09 2014. Citado 3 vezes nas páginas 4, 6 e 14.
- 28 AKIYAMA, R. et al. Two-dimensional quantum transport of multivalley (111) surface state in topological crystalline insulator snte thin films. *Nano Research*, v. 9, 08 2015. Citado na página 4.
- 29 AKIYAMA, R. et al. Weak antilocalization in (111) thin films of a topological crystalline insulator snte. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 568, 08 2014. Citado 3 vezes nas páginas 4, 14 e 22.
- 30 OKAZAKI, A. K. et al. Shubnikov–de haas oscillations in topological crystalline insulator snte(111) epitaxial films. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 98, p. 195136, Nov 2018. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 6.
- 31 ZHANG, Y. et al. Lead-free snte-based compounds as advanced thermoelectrics. *Materials Today Physics*, v. 19, p. 100405, 2021. ISSN 2542-5293. Citado na página 5.
- 32 SPRINGHOLZ, G.; BAUER, G. Semiconductors, iv–vi. *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*, Wiley Online Library, p. 1–16, 1999. Citado 3 vezes nas páginas 5, 7 e 27.
- 33 ROGACHEVA, E.; NASHCHEKINA, O. Non-stoichiometry and properties of snte semiconducting phase of variable composition. *physica status solidi (a)*, Wiley Online Library, v. 203, n. 11, p. 2856–2860, 2006. Citado na página 6.
- 34 LITTLEWOOD, P. et al. Band structure of snte studied by photoemission spectroscopy. *Physical review letters*, APS, v. 105, n. 8, p. 086404, 2010. Citado na página 6.
- 35 TSU, R.; HOWARD, W. E.; ESAKI, L. Optical and electrical properties and band structure of gete and snte. *Physical Review*, APS, v. 172, n. 3, p. 779, 1968. Citado 2 vezes nas páginas 6 e 7.
- 36 WANG, J. et al. Electronic properties of snte-class topological crystalline insulator materials. *Chinese Physics B*, IOP Publishing, v. 25, n. 11, p. 117313, Nov 2016. ISSN 1674-1056. Citado na página 6.
- 37 BERNICK, R.; KLEINMAN, L. Energy bands, effective masses and g-factors of the lead salts and snte. *Solid State Communications*, Elsevier, v. 8, n. 7, p. 569–575, 1970. Citado na página 7.
- 38 MENGUI, U. et al. Electrical properties of pbte doped with baf 2. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 105, n. 4, p. 043709, 2009. Citado na página 8.
- 39 KRENN, H. et al. Interband faraday and kerr rotation and magnetization of pb 1- x eu x te in the concentration range $0 < x < 1$. *Physical Review B*, APS, v. 60, n. 11, p. 8117, 1999. Citado na página 8.
- 40 YUAN, S. et al. Magnetorefectivity of pb 1- x eu x te epilayers and pbte/pb 1- x eu x te multiple quantum wells. *Physical Review B*, APS, v. 55, n. 7, p. 4607, 1997. Citado na página 8.

- 41 PIRRALHO, M. de J. P. *Propriedades de fotocondutividade e transporte elétrico em filmes de PbEuTe e Bi₂Te₃*. Tese (Doutorado) — UNIFEI, Itajubá, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 8, 18 e 31.
- 42 PERES, M. L. et al. Antilocalization of hole carriers in pb_{1-x}eu_xte alloys in the metallic regime. *Physical Review B*, APS, v. 79, n. 8, p. 085309, 2009. Citado na página 8.
- 43 COAQUIRA, J. et al. Electrical characterization of p-type pb 1- x eu x te. *Journal of superconductivity*, Springer, v. 16, n. 1, p. 115–118, 2003. Citado na página 8.
- 44 MOORE, J. The birth of topological insulators. *Nature*, v. 464, p. 194–198, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 12.
- 45 KOSTERLITZ, J. M.; THOULESS, D. J. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, IOP Publishing, v. 6, n. 7, p. 1181–1203, apr 1973. Citado na página 9.
- 46 THOULESS, D. J. et al. Quantized hall conductance in a two-dimensional periodic potential. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 49, p. 405–408, Aug 1982. Citado na página 9.
- 47 HALDANE, F. D. M. Model for a quantum hall effect without landau levels: Condensed-matter realization of the "parity anomaly". *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 61, p. 2015–2018, Oct 1988. Citado na página 9.
- 48 BERNEVIG, B. A.; HUGHES, T. L.; ZHANG, S.-C. Quantum spin hall effect and topological phase transition in hgte quantum wells. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 314, n. 5806, p. 1757–1761, Dec 2006. ISSN 1095-9203. Citado na página 11.
- 49 HSIEH, D. et al. *A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase (experimental realization of a 3D Topological Insulator)*. 2009. Citado na página 11.
- 50 XIA, Y. et al. Observation of a large-gap topological-insulator class with a single dirac cone on the surface. *Nature Physics*, Springer Science and Business Media LLC, v. 5, n. 6, p. 398–402, May 2009. ISSN 1745-2481. Citado na página 12.
- 51 HSIEH, D. et al. *Observation of topologically protected Dirac spin-textures and π Berry's phase in pure Antimony (Sb) and topological insulator BiSb*. 2009. Citado na página 12.
- 52 HSIEH, T. H. et al. Topological crystalline insulators in the snite material class. *Nature Communications*, Springer Science and Business Media LLC, v. 3, n. 1, Jan 2012. ISSN 2041-1723. Citado na página 12.
- 53 ANDO, Y.; FU, L. Topological crystalline insulators and topological superconductors: From concepts to materials. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, v. 6, n. 1, p. 361–381, 2015. Citado na página 14.
- 54 LUI, C. H. et al. Trion-induced negative photoconductivity in monolayer mos₂. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 113, p. 166801, Oct 2014. Citado na página 17.
- 55 SREEKUMAR, R. et al. Anomalous photoconductivity in gamma in₂se₃. *Journal of Applied Physics*, v. 100, n. 3, p. 033707, 2006. Citado na página 17.

- 56 TAILOR, N. et al. Dark self-healing-mediated negative photoconductivity of a lead-free $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ perovskite single crystal. *Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 12, p. 2286–2292, 03 2021. Citado na página 17.
- 57 BURDANOVA, M. et al. Giant negative terahertz photoconductivity in controllably doped carbon nanotube networks. *ACS Photonics*, 03 2019. Citado na página 17.
- 58 W.ZHANG Z. CHEN, Z. W. Humidity sensor and ultraviolet photodetector based on carrier trapping effect and negative photoconductivity in graphene quantum dots. *Science China Physics, Mechanics Astronomy*, v. 61, 11 2017. Citado na página 17.
- 59 XINZHE, W. et al. High-performance room-temperature uv-ir photodetector based on the inas nanosheet and its wavelength- and intensity-dependent negative photoconductivity. *ACS Applied Materials Interfaces*, v. 13, 05 2021. Citado na página 17.
- 60 YANG, Y. et al. Hot carrier trapping induced negative photoconductance in inas nanowires toward novel nonvolatile memory. *Nano letters*, v. 15, 07 2015. Citado na página 17.
- 61 CHOU, M. J.; TSUI, D. C.; WEIMANN, G. Negative photoconductivity of two-dimensional holes in gaas/algaas heterojunctions. *Applied Physics Letters*, v. 47, n. 6, p. 609–611, 1985. Citado na página 17.
- 62 AKIMOV, B. A. et al. Experimental study of negative photoconductivity in n-pbte(ga) epitaxial films. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 61, p. 16045–16051, Jun 2000. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 18.
- 63 TAVARES, M. A. B. *Estudo das propriedades de transporte elétrico em nanoestruturas de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$* . Tese (Doutorado) — UNIFEI, Itajubá, 2016. Citado na página 17.
- 64 NIMTZ, G. Recombination in narrow-gap semiconductors. *Physics Reports*, v. 63, n. 5, p. 265–300, 1980. ISSN 0370-1573. Citado na página 19.
- 65 SCHLICHT, B. et al. Life time measurements in pbte and pbsnte. *Solid-State Electronics*, v. 21, n. 11, p. 1481–1485, 1978. ISSN 0038-1101. Citado na página 19.
- 66 BASTARD, G.; FERREIRA, R. Spin-flip scattering times in semiconductor quantum wells. *Surface science*, Elsevier, v. 267, n. 1-3, p. 335–341, 1992. Citado na página 21.
- 67 FERREIRA, R.; BASTARD, G. “spin”-flip scattering of holes in semiconductor quantum wells. *Physical Review B*, APS, v. 43, n. 12, p. 9687, 1991. Citado na página 21.
- 68 LU, H.-Z.; SHEN, S.-Q. Weak localization of bulk channels in topological insulator thin films. *Physical Review B*, APS, v. 84, n. 12, p. 125138, 2011. Citado na página 22.
- 69 LU, H.-Z.; SHEN, S.-Q. Weak localization and weak anti-localization in topological insulators. v. 9167, p. 91672E, 2014. Citado na página 25.
- 70 HE, H.-T. et al. Impurity effect on weak antilocalization in the topological insulator Bi_2Te_3 . *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 106, p. 166805, Apr 2011. Citado na página 25.

- 71 LIU, M. et al. Crossover between weak antilocalization and weak localization in a magnetically doped topological insulator. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 108, p. 036805, Jan 2012. Citado na página 25.
- 72 JACKSON, A. W. et al. In situ monitoring and control for mbe growth of optoelectronic devices. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, IEEE, v. 3, n. 3, p. 836–844, 1997. Citado na página 27.
- 73 BAUER, G.; SPRINGHOLZ, G. Molecular beam epitaxy—aspects and applications. *Vacuum*, v. 43, n. 5-7, p. 357–365, maio 1992. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.
- 74 OKAZAKI, A. K. *Investigação das propriedades de magnetotransporte no isolante topológico cristalino Telureto de Chumbo e Estanho*. Tese (Doutorado) — INPE, São José dos Campos, 2019. Citado na página 29.
- 75 SPRINGHOLZ, G.; KHOKHLOV, D. Molecular beam epitaxy of iv-vi heterostructures and superlattices. *Lead Chalcogenides: Physics and Applications*, Taylor & Francis New York, p. 123–207, 2003. Citado na página 29.
- 76 SPRINGHOLZ, G. Molecular beam epitaxy of iv–vi semiconductors: Fundamentals, low-dimensional structures, and device applications. In: *Molecular Beam Epitaxy*. [S.l.]: Elsevier, 2018. p. 211–276. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 30.
- 77 PAUW, L. J. A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Res. Rep*, v. 13, n. 1, p. 1–9, 1958. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 33.
- 78 HORKSTRA, B. J.; PAUW, L. Van der; PHILIPS, N. Measurement of the resistivity constants of anisotropic conductors by means of plane-parallel discs of arbitrary shape. *International Journal of Electronics*, Taylor & Francis, v. 7, n. 2, p. 169–171, 1959. Citado na página 33.
- 79 KUMAR, N.; SRIVASTAVA, A. Faster photoresponse, enhanced photosensitivity and photoluminescence in nanocrystalline zno films suitably doped by cd. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 706, p. 438–446, 2017. ISSN 0925-8388. Citado na página 37.