



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

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

MARIANA ANDRADE BOENSE TAVARES

*Estudo das propriedades de transporte elétrico em
nanoestruturas de $Pb_{(1-x)}Sn_{(x)}Te$*

Itajubá, Setembro de 2016



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

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

MARIANA ANDRADE BOENSE TAVARES

*Estudo das propriedades de transporte elétrico em
nanoestruturas de $Pb_{(1-x)}Sn_{(x)}Te$*

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

*Área de Concentração: Matéria Condensada
Linha de Pesquisa: Semicondutores*

*Orientador: Dr. Marcelos Lima Peres
Coorientador: Dr. Paulo Henrique de O. Rappl*

Itajubá, Setembro de 2016



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

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

MARIANA ANDRADE BOENSE TAVARES

*Estudo das propriedades de transporte elétrico em
nanoestruturas de $Pb_{(1-x)}Sn_{(x)}Te$*

*Dissertação aprovada por banca examinadora em 23
de setembro de 2016, conferindo à autora o título de
Mestre em Ciências em Física.*

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marcelos Lima Peres (Orientador)

Prof. Dr. Paulo Henrique de O. Rappl (Coorientador)

Prof. Dr. Demétrio Artur Werner Soares

Prof. Dr. Eduardo Abramof

*À Hilda M. de Paiva Andrade;
Marília L. de Paiva Andrade;
José Diniz Boense Tavares;
Marina Andrade Boense Tavares.*

Agradecimentos

Agradeço ao professor Marcelos Lima Peres por toda dedicação em me orientar e por todas as discussões acadêmicas, políticas e nerds.

Ao professor Paulo Rappl pela orientação. Agradeço por se fazer tão presente e solícito mesmo com nossa limitação de distância física.

Ao professor Demétrio Soares por ter cedido seu laboratório para a realização deste trabalho, pelo zelo com o nosso grupo e por sempre me lembrar do meu Corinthians.

Aos colegas de laboratório, Marília Pirralho, Fernando Pena, Matheus Silva e Luis Vargas, pela convivência, paciência, conversas e inúmeros cafés. À Paula Braga por todas as discussões em todos os assuntos e por todo suporte durante esse tempo.

Aos colaboradores do INPE, professor Eduardo Abramof, Anderson Okazaki e Celso Fornari pela excelente recepção e disposição em me ajudar.

Aos mestres do Departamento de Física pelos ensinamentos transmitidos.

À minha “turma” de mestrado, Janaína Madruga, por dividir os perrengues e os êxitos nessa caminhada.

À Universidade Federal de Itajubá e à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais pelos auxílios e suporte financeiros.

“Sinto lhe informar senhores, mas eu estou bem. Mesmo sob todo ódio eu estou bem”.

(Katrina)

RESUMO

TAVARES, M. A. B. *Estudo das propriedades de transporte elétrico em nanoestruturas de $Pb_{(1-x)}Sn_{(x)}Te$* . Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2016.

Neste trabalho, são apresentadas as caracterizações estruturais e elétricas dos filmes semicondutores de p - $Pb_{1-x}Sn_xTe$, com espessuras variando de $1\mu m$ a $10nm$ e com concentrações de estanho próximas de 40%. Essa concentração foi escolhida por ser a concentração próxima da região de inversão de bandase por ter revelado uma série de efeitos interessantes em investigações prévias realizadas pelo grupo. O crescimento dos filmes foi realizado por epitaxia de feixe molecular (MBE), cujo sistema está instalado no LAS/INPE. O acompanhamento do crescimento dos filmes foi feito pela técnica, *in situ*, de difração de elétrons de alta energia, refletidos (RHEED). As imagens obtidas por RHEED foram comparadas com as imagens obtidas por microscopia de força atômica (AFM) e foi confirmado que o crescimento dos filmes ocorre inicialmente em ilhas que posteriormente coalescem, formando camadas. Para a liga de $10nm$, entretanto, não foi possível o coalescimento das ilhas. Foram feitas medições de difração de raios X de alta resolução (HRXRD) nas quais se observou o alargamento da largura de meia altura dos espectros com o decréscimo da espessura dos filmes. Através dos espectros de HRXRD, foram obtidos os parâmetros de rede dos filmes e suas respectivas concentrações reais de estanho. A fim de obter uma descrição da dinâmica de transporte elétrico, foram realizadas medições de efeito Hall, com e sem iluminação, e fotocondutividade na amostra 15079, com espessura de $1\mu m$. Assim como era esperado, foi observado que a introdução de estanho na liga de $PbTe$ altera o comportamento das curvas de resistividade, mobilidade e concentração de portadores para baixas temperaturas. Essas medições preveem a existência de um nível de defeitos, indicado pela observação de espalhamento coulombiano. Ademais, as medições de efeito Hall com luz não apresentaram mudanças significativas comparadas às medições sem luz. Foram realizadas medições de fotocondutividade para temperaturas entre 85 e $300K$, com radiações azul e infravermelha, a fim de se verificar a presença do possível nível de defeito e a dinâmica de portadores da amostra 15079. Surpreendentemente, foi observado o feito anômalo de fotocondutividade negativa, onde a condutividade elétrica diminui sob iluminação. Das medições com luz azul, foram extraídos os tempos de recombinação relativos a cada temperatura. A partir deste dado, foi obtida a energia de ativação e foi então possível descrever a dinâmica dos portadores. Os resultados obtidos das medições com luz infravermelha concordam com os resultados obtidos com luz azul. Por fim, através dos cálculos das taxas de geração e recombinação dos portadores, foi possível explicar o fenômeno de fotocondutividade negativa observado nessa amostra. A explicação baseou-se na análise dos valores de saturação das curvas de fotocondutividade.

Palavras-chave: $Pb_{(1-x)}Sn_{(x)}Te$, fotocondutividade negativa, semicondutor de *gap* estreito.

ABSTRACT

TAVARES, M. A. B. *Study of electrical transport properties in the $Pb_{(1-x)}Sn_xTe$ nanostructures.* Dissertation (Master Degree in Physics) – Federal University of Itajubá, Itajubá, 2016.

In this work we present the structural and electrical characterization of p - $Pb_{1-x}Sn_xTe$ semiconductor films whose thicknesses vary between $1\mu m$ to $10nm$ and with tin concentration about 40%. This concentration was chosen because it is close to the region of band inversion and also because at such concentration the system presents very interesting properties observed in previous investigations performed by the group. The growth of the semiconductor films was carried out by molecular beam epitaxy (MBE) system which is installed on LAS/INPE. The growth of the films was monitored using reflection high-energy electron diffraction (RHEED) technique *in situ*. The images obtained by RHEED were compared with those obtained by an atomic force microscopy (AFM) and it was ratified that the film growth occurs initially in islands and subsequently coalesce, forming layers. For the $10nm$ alloy, however, it was not possible to observe the coalescence of the islands. Measurements were made by high-resolution x-ray diffraction (HRXRD) in which we observed the extension of the spectra half-width as the thickness of the alloy decreases. Through HRXRD spectra it was also obtained the lattice parameters of the films and their tin actual concentrations. In order to obtain a description of the electric transportation dynamics, Hall effect measurements were performed with and without light, and photoconductivity measurements were carried out to the 15079 sample, with $1\mu m$ thickness. As expected, it was observed that the introduction of tin in the $PbTe$ alloy changes the behavior of the resistivity, mobility and carrier concentration curves to lower temperatures. These measurements predict the existence of a defect level, as indicated by the Coulomb scattering. Moreover, the Hall effect measurements with light showed no significant changes compared to measurements without light. Photoconductivity measurements were carried out to temperatures from 85 to $300K$, with blue and infrared radiations in order to verify the presence of possible defect levels and the carrier dynamics of the 15079 sample. Surprisingly, it was observed the presence of negative photoconductivity effect (NPC), *i.e.*, the electrical conductivity diminishes under illumination. From the photoconductivity measurements, using a blue LED, we obtained the recombination times for each temperature and, from these, the ionization energy related to blue LED was calculated, and hence the carriers dynamics description was obtained. The results of measurements with infrared LED agree with the results obtained with the blue LED. Finally, through the calculation of carrier generation and recombination rates, it was possible to explain the negative photoconductivity phenomenon observed in this sample. The explanation was strengthened by the analysis of the saturation values of the photoconductivity curves.

Keywords: $Pb_{(1-x)}Sn_xTe$, negative photoconductivity, narrow gap semiconductors

Lista de Figuras

Figura 1.1: Imagem, em 3D, obtida por AFM para a amostra 15082, com espessura de 10nm.	3
Figura 1.2: Curvas de (a) resistividade; (b) mobilidade e (c) concentração de portadores para a amostra 15079, com espessura de 1 μm .	4
Figura 1.3: Curvas de fotocondutividade para as radiações (a) azul e (b) infravermelha.	4
Figura 2.1: Representação esquemática: (a) da estrutura cristalina do tipo NaCl; (b) da primeira zona de Brillouin.	9
Figura 2.2: Representação esquemática da absorção de fóton por um elétron da banda de valência (a); o elétron que absorveu o fóton é excitado, ganhando energia suficiente para ir para a banda de condução, deixando um buraco eletrônico na banda de valência (b).	11
Figura 2.3: Representação esquemática dos mecanismos de recombinação. Em (a) é ilustrada a recombinação de Shockley-Read; em (b) a recombinação radiativa e em (c) a recombinação Auger. Fonte: Silva, 2015.	16
Figura 2.4: Representação esquemática dos contatos elétricos feitos em uma amostra, usando a geometria de van der Pauw. Fonte: Peres, 2008.	20
Figura 2.5: Gráfico da Equação 2.5.5. Fonte: Okazaki, 2015.	21
Figura 3.1: Esquema do sistema MBE, vista superior: (1) Câmara de carregamento; (2) Câmara de preparação; (3) Câmara de crescimento.	24
Figura 3.2: Esquema da câmara de crescimento. Fonte: Adaptado do fabricante.	26
Figura 3.3: Ilustração dos processos superficiais que podem ocorrer durante o crescimento dos filmes. Fonte: adaptado de Herman (1996).	30
Figura 3.4: Representação esquemática de possíveis modos de crescimento de filmes epitaxiais: (a) crescimento em ilha (Volmer-Weber); (b) crescimento em camadas (Frank-van der Marwe) e (c) crescimento camada mais ilha (Stranski-Krastanov). Fonte: Okazaki (2015)	30
Figura 3.5: Representação da construção da esfera de Ewald, de raio ki . A intersecção de um bastão da rede recíproca com a casca esférica dá origem a um máximo de interferência que pode ser observada na tela de fósforo, como pontos alongados ou linhas perpendiculares à região de sombra. Fonte: Okazaki, 2015.	32
Figura 3.6: Ilustração dos tipos de superfícies cristalinas, à esquerda, e seus respectivos padrões de RHEED observados na tela, à direita. a) superfície plana; b) superfície	

policristalina; c) superfície rugosa e d) superfície plana, com degraus. Fonte: Boschetti, 2002.	33
Figura 3.7: Ilustração esquemática da origem das oscilações de RHEED durante o modo de crescimento camada a camada. a) Evolução da morfologia da superfície; b) intensidade difratada. Fonte: Okazaki, 2015.	34
Figura 3.8: Esquema do funcionamento do microscópio de força atômica. Fonte: Hermann <i>et al.</i> , 2012.	35
Figura 3.9: Relação das forças em função da distância entre a agulha e a amostra, com os respectivos modos de operação do AFM. Fonte: Hermann <i>et al.</i> , 2012.	36
Figura 3.10: Representação esquemática de um difratômetro de raios X de alta resolução na configuração de detector aberto. Fonte: Adaptado de Okazaki.	38
Figura 3.11: Representação esquemática do sistema preparado para medições de fotocondutividade, utilizando o método de van der Pauw. Fonte: Silva, 2015.	39
Figura 3.12: Representação esquemática dos contatos feitos, utilizando-se o método de van der Pauw, para medidas de efeito Hall. Fonte: adaptada de Okazaki, 2015.	41
Figura 3.13: Equipamento de medição de propriedades físicas da Quantum Design. Fonte: fabricante.	42
Figura 4.1: Representação esquemática do padrão de RHEED observado na tela de fósforo. Fonte: Okazaki, 2015.	44
Figura 4.2: Imagens dos padrões de RHEED obtidos durante o crescimento da amostra 15079 em: (a) 18 minutos e (b) 118 minutos.	45
Figura 4.3: Imagens dos padrões de RHEED do final do crescimento da amostra: (a) 15080 – 100nm; (b) 15081 – 50nm; (c) 15082 – 10nm e (d) 15083 – 30nm.	47
Figura 4.4: Imagens de AFM obtidas para as amostras: (a) 15079 – 1 μ m; (b) 15080 – 100nm; (c) 15081 – 50nm; (d) 15082 – 10nm e (e) 15083 – 30nm.	49
Figura 4.5: Imagens em 3D obtidas pelo AFM das amostras: (a) 15079 – 1 μ m e (b) 15082 – 10nm.	50
Figura 4.6: Gráfico da varredura $\omega/2\theta$ em torno do pico de Bragg (2 2 2) dos filmes de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ variando a espessura.	51
Figura 4.7: Foto do arranjo experimental utilizado para as medições de efeito Hall e fotocondutividade.	53
Figura 4.8: Curva de resistividade da amostra de $Pb_{0,56}Sn_{0,44}Te$, obtidas por medições de efeito Hall, o <i>inset</i> dessa figura indica a região onde há mudança no comportamento da curva, devido a inversão de bandas.	54

Figura 4.9: <i>Gap</i> de energia, conforme a Equação 4.2.1, para $x = 0,4$.	55
Figura 4.10: Curvas da mobilidade em função da temperatura da amostra 15079. A seta em (a) indica a região onde ocorre a inversão das bandas de valência e condução. Em (b) observa-se a mudança na inclinação da curva de mobilidade para temperaturas entre 190K e 350K.	56
Figura 4.11: Curva da concentração de portadores em função do tempo da amostra 15079.	57
Figura 4.12: Espectro do LED azul.	58
Figura 4.13: Curvas de (a) resistividade; (b) mobilidade e (c) concentração de portadores, nas condições de iluminação (indicado por triângulos) e sem iluminação (indicado por círculos).	58
Figura 4.14: Curvas de fotocondutividade da amostra 15079, p-Pb _{0,56} Sn _{0,44} Te, para as temperaturas de 300 e 310K. Em (a) são apresentadas as curvas completas da fotocondutividade, indicando os momentos em que o LED foi ligado e desligado. Em (b) e (c) estão indicados os momentos em que o LED foi ligado e desligado, respectivamente.	60
Figura 4.15: Em (a) são apresentadas as curvas de fotocondutividade normalizada em função do tempo, quando a amostra é iluminada. A inserção mostra as curvas da σ_N para 300 e 100K, onde as setas indicam o momento em que o LED foi apagado. Em (b) são apresentadas as curvas de resistividade normalizada ($\rho_N = I/\sigma_N$) do momento em que a iluminação é retirada da amostra.	61
Figura 4.16: Curva do $\ln(\tau)$ em função de $1/k_B T$.	64
Figura 4.17: Valores para os quais a amplitude da fotocondutividade negativa satura. σ_{min} apresenta uma visível queda para temperaturas menores que 200K, indicando um aprimoramento do efeito.	65
Figura 4.18: (a) Curvas de fotocondutividade normalizada em função do tempo, quando a amostra é iluminada. (b) Curvas de resistividade normalizada ($\rho_N = 1/\sigma_N$) do momento em que a iluminação é retirada da amostra.	65
Figura 4.19: Comparação entre as amplitudes da fotocondutividade para os LEDs azul e infravermelho, para as temperaturas de (a) 100K e (b) 250K.	66
Figura 4.20: Valores para os quais a amplitude da fotocondutividade negativa satura.	67
Figura 4.21: Gráfico comparativo das energias de ionização, ΔE , térmica, $k_B T$, e o <i>gap</i> de energia, E_g .	68
Figura 4.22: Representação esquemática das transições eletrônicas, (a) na ausência e (b) na presença de luz, onde ϵ_d indica o nível, em energia, da armadilha.	69
Figura 4.23: Curvas de magnetorresistência linear para amostra de Pb _{0,6} Sn _{0,4} Te à 4,2K. A linha pontilhada em (b) indica o ajuste linear feito.	71

Figura 4.24: Curvas das taxas de geração e recombinação entre: (a) a banda de valência e o nível (g_{vd} e r_{dv}) e (b) o nível e a banda de condução (g_{dc} e r_{cd}), em função da temperatura.71

Figura 4.25: Curva da resistência elétrica em função da temperatura da amostra p - $\text{Pb}_{0,56}\text{Sn}_{0,44}\text{Te}$. A inserção na figura indica duas regiões onde ocorrem mudanças no comportamento da amostra.....72

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Constantes físicas à 300K de alguns compostos semicondutores, onde E_g é o <i>gap</i> de energia; a_0 é o parâmetro de rede; β_{lin} é o coeficiente de dilatação térmica linear; ρ é a massa específica e T_M é a temperatura de fusão (S): sólido, (L): líquido.	9
Tabela 3.1: Parâmetros de rede, a_0 , e coeficientes de expansão térmica linear, β_{lin} , à 300K. ..	27
Tabela 3.2: Temperaturas e fluxo das células de efusão para cada amostra.	28
Tabela 3.3: Espessuras e tempos de crescimento, Δt , dos filmes.	29
Tabela 4.1: Dados da espessura (e); largura a meia altura (FWHM); posição angular do pico do filme (θ_{filme}), parâmetro de rede (a) e concentração mais provável de estanho (x) para várias amostras.	52
Tabela 4.2: Tabela dos tempos de recombinação relativos a cada temperatura, extraídos das curvas da Figura 4.15(b).	63

Lista de Abreviaturas

AES – *Auger Electron Spectroscopy*

AFM – Atomic Force Microscope

BEP – *Beam Equivalent Pressure*

HDXRD – *High Resolution X-Ray Diffraction*

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

IR – *Infrared*

LAS – Laboratório Associados de Sensores e Materiais;

LED – *Light Emitting Diode*

LMR – *Linear Magnetoresistance*

LPE – *Liquid Phase Epitaxy*

MBE – *Molecular Beam Epitaxy*

MOCVD – *Metalorganic Chemical Vapour*

NPC – *Negative Photoconductivity*

PPC – *Persistent Photoconductivity*

PPMS – *Physical Property Measurement System*

QD – *Quantum Dots*

QMS – *Quadrupole Mass Spectrometer*

RHEED – *Reflection High Energy Electron Diffraction*

STM – *Scanning Tunneling Microscopy*

TCI – *Topological Crystalline Insulators*

UHV – *Ultra-High Vacuum*

UNIFEI – Universidade Federal de Itajubá

SUMÁRIO

Agradecimentos	V
RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
Lista de Figuras	IX
Lista de Tabelas	XIII
Lista de Abreviaturas	XIV
SUMÁRIO	XV
1. CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
2. CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 Semicondutores de <i>gap</i> estreito	6
2.2 Propriedades do $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$	8
2.3 Fotocondutividade	10
2.3.1 Tempo e Mecanismos de Recombinação	13
2.3.2 Fotocondutividade Negativa	16
2.4 Efeito Hall	17
2.5 Método de Van Der Pauw	20
3. CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 Epitaxia por Feixe Molecular	23
3.1.1 O equipamento de crescimento epitaxial	24
3.1.2 Preparação das amostras	27
3.1.3 Processos de crescimento	29
3.2 Difração de Elétrons de Alta Energia, Refletidos	31
3.3 Microscopia de Força Atômica	35
3.4 Difração de Raios X de Alta Resolução	37
3.5 Fotocondutividade	39

3.6	Efeito Hall	40
3.7	Medições de Resistência Elétrica via PPMS	41
4.	CAPÍTULO4: RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1	Caracterização Estrutural	43
4.1.1	Difração de Elétrons de Alta Energia, Refletidos.....	43
4.1.2	Microscopia de Força Atômica.....	47
4.1.3	Difração de Raios X de Alta Resolução	50
4.2	Caracterização Elétrica	52
4.2.1	Efeito Hall	53
4.2.2	Fotocondutividade	59
4.2.3	Medições de Resistência Elétrica via PPMS	72
5.	CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES	74
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Neste capítulo, são apresentados de forma resumida os procedimentos, análises e resultados discutidos ao longo do texto dessa dissertação. Discute-se brevemente o conteúdo exposto em cada capítulo para introduzir a noção de sequência. O objetivo é deixar claro como cada passo no processo de investigação teve sua contribuição para a compreensão dos efeitos observados ao longo do projeto.

Compostos de PbTe têm potencialidade para o desenvolvimento tecnológico de fotodetectores de infravermelho e *lasers* diodos há décadas [1, 2]. Além das aplicações tecnológicas, as estruturas baseadas nas ligas de PbTe são sistemas ricos para pesquisas em física básica. Foi verificada a existência de um forte acoplamento *spin*-órbita presente nos filmes e nanoestruturas, o que indica que esses materiais são bons candidatos para o desenvolvimento de dispositivos de spintrônica [3]. A introdução de átomos de estanho na liga de PbTe torna esse material ainda mais interessante para aplicações práticas. De acordo com o modelo de inversão de bandas, proposto por Dimmock *et al.*, o *gap* de energia do $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ decresce com o acréscimo da concentração de estanho na liga e desaparece para uma composição intermediária [4]. A temperatura onde ocorre a inversão das bandas de valência e condução depende da concentração de estanho. Para uma concentração de aproximadamente 40% de estanho, as bandas são invertidas à aproximadamente 60K.

Foi descoberto recentemente que na região de inversão de bandas o material sofre uma transição de um semicondutor para um isolante topológico cristalino (TCI) [5], que é uma nova classe da matéria condensada descoberta na primeira década do século XXI. Medições de transporte elétrico e medições ópticas têm sido amplamente empregadas para aprofundar o conhecimento a cerca das novas propriedades deste material. Entretanto, no que diz respeito às medições de fotocondutividade, pouco material pode ser encontrado atualmente na literatura. Além disso, conforme é detalhado neste trabalho, foi observado o efeito de fotocondutividade negativa, *i.e.*, diminuição da condutividade elétrica quando a amostra é iluminada. Surpreendentemente, esse efeito é visível mesmo em temperatura ambiente, indicando que a estrutura do PbSnTe pode revelar novos efeitos além dos previstos pela teoria dos isolantes topológicos.

Apesar de medições de fotocondutividade terem sido realizadas em vários materiais semicondutores de *gap* estreito ao longo dos anos, o efeito fotocondutivo negativo (NPC –

negative photoconductivity) tem atraído a atenção devido à sua potencial aplicação em fotodetectores e memórias não voláteis [6].

De fato, a busca por tal fenômeno à temperatura ambiente tem sido o objetivo principal de diferentes grupos de pesquisa e diversos materiais são investigados hoje em dia com potencial aplicação prática. No que se refere à fabricação de dispositivos fotovoltaicos, as amostras que apresentam alto grau de cristalinidade e fotocondutividade com baixa resistência são desejáveis, o que torna os filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ bons candidatos para essa proposta.

Dessa forma, a proposta deste trabalho é investigar detalhadamente os processos de transporte elétrico em filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ do tipo *p*, com espessuras compreendidas entre 1 μm e 10nm. Estes filmes foram crescidos no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), cujo sistema utilizado é descrito no Capítulo 3. A técnica utilizada para o crescimento dos filmes foi a epitaxia por feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy – MBE*). Os filmes obtidos foram investigados quanto às características estruturais e elétricas.

Algumas discussões preliminares sobre a liga de PbSnTe são apresentadas no Capítulo 2, assim como a evolução das investigações dos materiais semicondutores de *gap* estreito e seu contexto histórico. Neste capítulo, são apresentadas também as definições teóricas do efeito Hall, da fotocondutividade, do efeito fotocondutivo negativo e alguns dos processos de recombinação, além da descrição do método de van der Pauw, utilizado para as medições de caracterização elétrica.

Juntamente com a descrição da técnica de MBE, são apresentadas as demais técnicas utilizadas para a realização deste trabalho, quais sejam: difração de elétrons de alta energia, refletidos (RHEED); microscopia de força atômica (AFM); difração de raios X de alta resolução (HDXRD); efeito Hall e fotocondutividade. As descrições das técnicas, bem como dos sistemas utilizados para realização das análises feitas estão contidas no Capítulo 3.

No capítulo 4, os resultados obtidos das medições experimentais são expostos juntamente com suas respectivas análises, com base nas discussões feitas no capítulo de revisão bibliográfica. São apresentados, inicialmente, os padrões de RHEED observados durante o crescimento das amostras. Em seguida, esses padrões são comparados com as imagens obtidas pelo AFM. As imagens do AFM revelam a presença de defeitos (vazios), devido à pouca espessura dos filmes. Em particular, para a amostra de 10nm o que se obteve do crescimento foram pontos quânticos, como mostra a Figura 1.1.

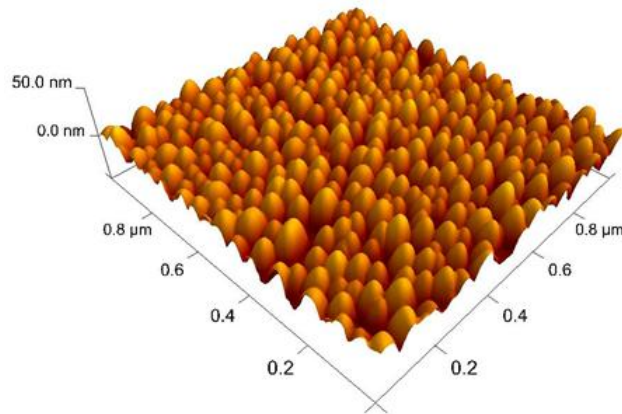


Figura 1.1: Imagem, em 3D, obtida por AFM para a amostra 15082, com espessura de 10nm.

Para os demais filmes, foi possível observar que o crescimento inicial ocorre em ilhas que, posteriormente, coalescem formando camadas, como é esperado para esse tipo de filme [7].

Em seguida, são apresentados os resultados da HDXRD, os espectros obtidos mostram um alargamento da largura de meia altura, indicando que há um maior nível de desordem nos filmes mais finos. As análises de difração de raios X permitiram encontrar os parâmetros de rede e as concentrações mais prováveis de estanho para cada amostra.

Ainda no Capítulo 4, são apresentados os resultados das medições experimentais da caracterização elétrica da amostra 15079, com espessura de 1 μ m, que apresentou os melhores contatos elétricos para essas medições. Inicia-se com os resultados obtidos pelas medições de efeito Hall, com e sem radiação incidente na amostra, onde foi possível observar mudanças no comportamento da amostra para determinadas faixas de temperatura. Como pode ser observado na Figura 1.2, a presença da radiação não alterou o comportamento observado anteriormente, na ausência de luz. Para a curva de resistividade, Figura 1.2(a), é possível notar que a amostra apresenta um comportamento metálico até, aproximadamente, 60K. Abaixo dessa temperatura, há uma mudança no comportamento da amostra que se supõe estar relacionada com a inversão das bandas do material. Das curvas de mobilidade, μ , Figura 1.2(b), é possível observar a presença de duas regiões caracterizadas por diferentes inclinações, que indicam qual o mecanismo de espalhamento que ocorre na amostra. Através da relação $\mu = AT^{-\alpha}$, onde A é uma constante e α é o valor que indica o mecanismo de espalhamento no material, foi possível verificar que para temperaturas maiores que 270K o mecanismo de espalhamento dominante é via fônons ópticos e, para temperaturas abaixo de 270K, o espalhamento ocorre majoritariamente por fônons acústicos que prevalece até a região de inversão das bandas ($T \sim 60$ K). Através da curva de concentração de portadores,

Figura 1.2(c), verifica-se que para temperaturas abaixo de 200K há um aumento na concentração de portadores, indicando o aprisionamento dos portadores de carga em uma região dentro do *gap*.

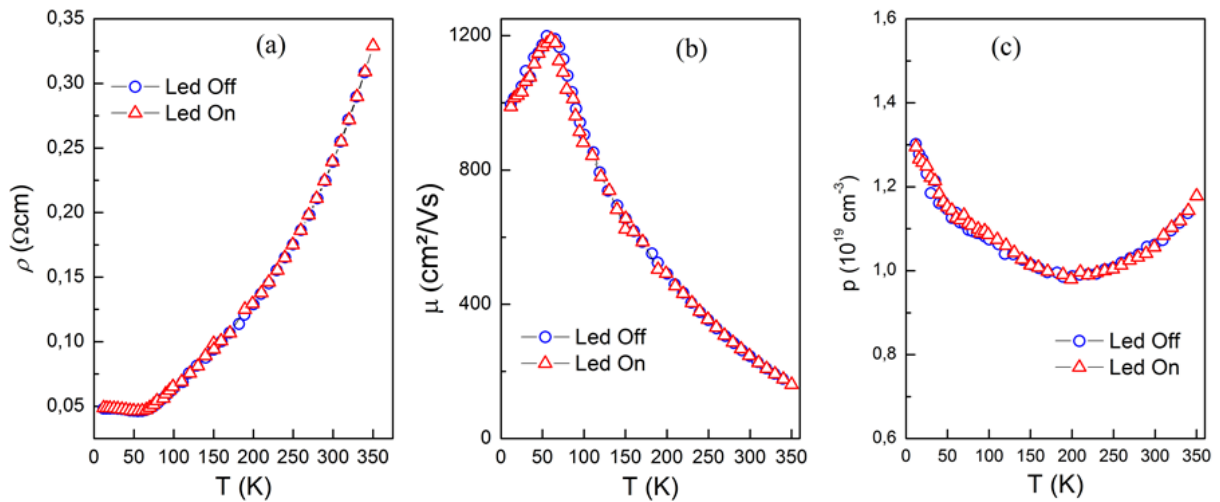


Figura 1.2: Curvas de (a) resistividade; (b) mobilidade e (c) concentração de portadores para a amostra 15079, com espessura de 1 μm .

A fim de investigar a dinâmica dos portadores nesse material, foram realizadas medições de fotocondutividade com radiações azul e infravermelha, cujos resultados obtidos podem ser observados na Figura 1.3.

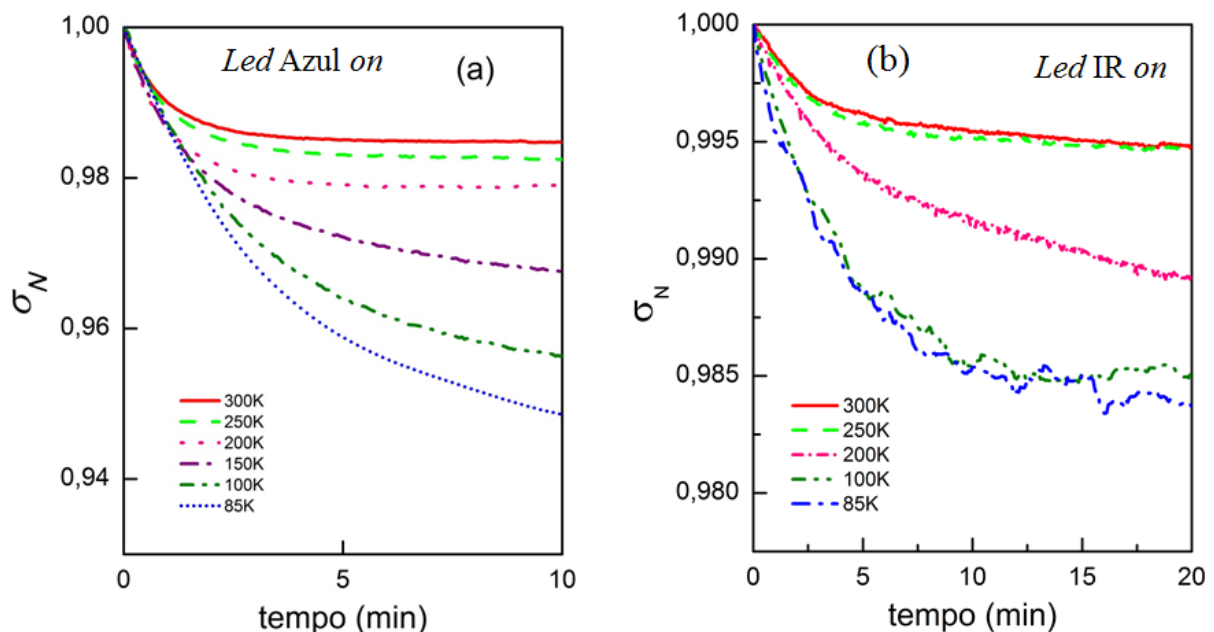


Figura 1.3: Curvas de fotocondutividade para as radiações (a) azul e (b) infravermelha.

Nessa figura, são apresentadas as curvas de fotocondutividade normalizada ($\sigma_N = \sigma_{\text{luz}}/\sigma_{\text{escuro}}$) para as radiações azul, em (a), e infravermelha, em (b), em função do tempo, para as diferentes temperaturas, do momento em que o LED é aceso. É possível observar que

a amplitude das curvas em (a) são maiores que as das curvas em (b), isso pode estar relacionado ao fato que a radiação infravermelha tem uma energia menor do que a radiação azul. Nessa figura, o efeito fotocondutivo persistente no filme é estudado. Devido à mudança na concentração de portadores livres induzida pela luz que permanece por certo período de tempo, mesmo depois de retirada a iluminação. Assim como os resultados obtidos para a concentração de portadores, esse efeito indica a presença de um nível de impureza dentro da banda proibida.

Através das curvas de resistividade, no momento em que o LED é desligado, pode-se obter os tempos de recombinação para cada temperatura e, usando algumas das relações apresentadas no Capítulo 4, é possível determinar as energias de ionização dos níveis gerados pela adição de estanho na liga de PbTe. Esses níveis atuam como armadilhas (*traps*) para os portadores de carga, influenciando diretamente na dinâmica de portadores do material.

De fato, foi encontrado um nível de impureza de aproximadamente 17meV. Este valor corresponde à profundidade da armadilha. Em concordância com o que foi observado para a curva de concentração de portadores, a esse valor de energia térmica corresponde uma temperatura de 200K. Dessa forma, para temperaturas abaixo de 200K, a persistência devido à energia térmica se torna menos efetiva. As medições de fotocondutividade com radiação infravermelha apresentaram curvas com comportamento semelhante às com a radiação azul. Também no Capítulo 4, são apresentados os cálculos das taxas de geração e recombinação dos portadores. Através desta análise, é possível explicar o fenômeno de fotocondutividade negativa considerando-se os valores de saturação das curvas de fotocondutividade.

De forma geral, o modelo proposto neste trabalho prevê que exista uma temperatura de transição que delimite duas regiões: em uma, a contribuição principal para o efeito de fotocondutividade negativa vem da banda de valência e na outra, a contribuição principal vem da banda de condução. Mostra-se que esta previsão está de acordo com o modelo proposto e com a análise dos dados experimentais.

Por fim, no Capítulo 5, são apresentadas as conclusões sobre as investigações realizadas ao longo deste projeto de dissertação bem como as questões que ainda se encontram em aberto.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo apresenta-se a revisão bibliográfica do conteúdo pertinente para um melhor entendimento das propriedades físicas e estruturais dos filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. Essa revisão começa com a definição de semicondutores de *gap* estreito, suas aplicações e o desenvolvimento do conhecimento destes materiais ao longo dos anos. Em seguida, são apresentadas as propriedades do $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ bem como de seus compostos binários (PbTe e SnTe). Por último, são descritos alguns formalismos necessários para o estudo das propriedades de transporte elétrico.

2.1 Semicondutores de *gap* estreito

Semicondutores de *gap* estreito são membros da família dos semicondutores que apresentam valores do *gap* de energia menores que 0,5eV ou, equivalentemente, uma largura de banda proibida correspondente a uma absorção no infravermelho com comprimento de onda equivalente a $2\mu\text{m}$ [8]. Em geral, estes materiais apresentam uma pequena massa efetiva dos portadores de carga, alta mobilidade eletrônica e um longo tempo médio de vida.

Uma importante aplicação de semicondutores de *gap* estreito está na construção de dispositivos de infravermelho. Em detectores intrínsecos, de infravermelho, a radiação excita elétrons de estados permitidos, próximos ao máximo, da banda de valência do semicondutor para estados eletrônicos no fundo da banda de condução. Isto resulta em um estado de não equilíbrio entre populações de elétrons e buracos, o que resulta em mudanças das propriedades de transporte elétrico do material. Em dispositivos fotocondutivos, ocorre um acréscimo na condutividade, enquanto em dispositivos fotovoltaicos, uma fotovoltagem é gerada em resposta ao fluxo de fótons incidentes.

O desenvolvimento da física de semicondutores de *gap* estreito passou por três estágios. O primeiro estágio começou na década de 40, quando detectores de PbS, PbSe e PbTe eram os principais materiais detectores de infravermelho. Nos anos 1950, apareceram os primeiros compostos de InSb, InAs e Ge dopado com Hg (Ge:Hg). Experimentalmente, diversos avanços foram feitos na preparação e pesquisa sobre as propriedades do InSb. E. O. Kane, por exemplo, calculou a estrutura das bandas de energia do InSb, utilizando a soma dos produtos $k_i \cdot P_i$, conhecida como modelo de Dimmock [9]. Este trabalho foi pioneiro na compreensão das bandas de energia dos materiais semicondutores de *gap* estreito, que serve como base para a descrição de vários processos, tais como o transporte de portadores e a

excitação fotoelétrica [8]. O primeiro período ficou marcado principalmente pelo estabelecimento da teoria de bandas de energia desses materiais.

O segundo período começou na década de 60 e foi marcado pela busca de aplicações para diferentes sistemas impulsionando pesquisas mais abrangentes nesse sentido. Em específico, ligas de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ e $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ formaram as bases dos detectores e *lasers* na região de espectro do infravermelho, de 3 a $30\mu\text{m}$ [10]. Graças às investigações dessas ligas, descobriu-se que a banda proibida pode ser alterada por mudança nas suas composições, o que permitiu um estudo detalhado da variação do *gap* devido aos processos de transporte, propriedades ópticas, efeitos magneto-ópticos, características de vibração da rede, entre outros [8].

O terceiro estágio do desenvolvimento em física dos semicondutores de *gap* estreito começou entre anos 70 e 80 com o aprimoramento das técnicas de crescimento de filmes finos, como a epitaxia de fase líquida (LPE, sigla em inglês), epitaxia por feixe molecular (MBE), deposição química de vapores organometálicos (MOCVD), entre outros. O avanço dessas técnicas garantiu um alto grau de qualidade cristalina dos materiais semicondutores, através do controle preciso da espessura, composição e dopagem. Além disso, essas técnicas permitiram o estudo e o desenvolvimento de novos materiais semicondutores.

Dos anos 1990 até o presente momento, investigações em semicondutores de *gap* estreito têm evoluído rapidamente como resultado do desenvolvimento geral dos semicondutores e das exigências cada vez mais rigorosas colocadas em dispositivos de infravermelho [8]. Muitas dessas pesquisas são baseadas nas propriedades físicas fundamentais desses materiais, como o crescimento do cristal, a estrutura das bandas de energia, as constantes ópticas, as vibrações da rede, a excitação e o transporte dos portadores de carga, os defeitos de impurezas, as propriedades ópticas não lineares, os estados de superfície, entre outras. Através destas investigações, é possível obter informações necessárias para fabricação de materiais cada vez mais eficientes, conforme suas respectivas demandas.

Os compostos pseudobinários mais comumente usados como semicondutores de *gap* estreito são os dos grupos IV-VI ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$) e os dos grupos II-VI ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$) da tabela periódica. Suas principais aplicações, descritas anteriormente, são devidas à alta eficiência quântica (relação entre os fótons que contribuem para o aumento de portadores na banda de condução e o total de fótons que incidem no material) e a facilidade de sintonia no comprimento de onda de corte do dispositivo [11]. As propriedades desses compostos pseudobinários advêm das propriedades dos seus compostos binários, PbTe e SnTe ; HgTe e CdTe .

Apesar das características optoeletrônicas dos compostos, como: PbSe, PbTe e PbSnTe, serem conhecidas e estudadas há muito tempo, estes compostos possuem grande potencial para o desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas. Dentre elas, destaca-se o uso de câmaras imagiadoras, por exemplo, em satélites; detectores em mísseis teleguiados; lasers de pontos quânticos em sistemas de comunicação, entre outras.

Neste trabalho, filmes finos epitaxiais de $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$, com concentração de estanho próxima de 40% e espessuras distintas, entre 1 μm e 10nm, foram objetos de investigações, com ênfase na caracterização elétrica. Algumas propriedades desse composto são descritas a seguir, bem como de seus compostos binários, PbTe e SnTe.

2.2 Propriedades do $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$

Os compostos binários PbTe e SnTe são semicondutores do grupo IV-VI que solidificam-se na estrutura cristalina do NaCl, isto é, duas redes monocristalinas cúbicas de face centrada sobrepostas. Estes compostos são completamente miscíveis [12] e, ao formar a liga pseudobinária de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, os átomos de estanho difundem-se na rede cristalina ocupando o lugar dos átomos de chumbo. Os átomos metálicos (Pb/Sn) ocupam a posição (0 0 0) e o átomo do calcogênio (Te) a posição (1/2 0 0) do cristal, como ilustra a Figura 2.1(a). A primeira zona de Brillouin de uma rede cúbica de face centrada é um octaedro truncado, como mostra a Figura 2.1(b). Nos compostos que possuem *gap* direto, os extremos das bandas de valência e condução estão localizados no ponto *L* da primeira zona de Brillouin, com as superfícies de energia constantes dadas por elipsoides alongados e o eixo principal na direção $\langle 111 \rangle$.

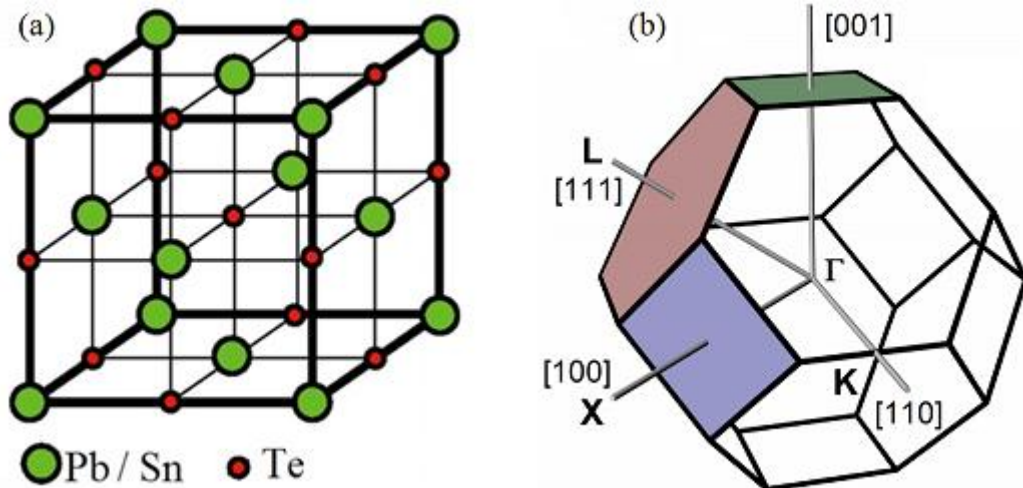


Figura 2.1: Representação esquemática: (a) da estrutura cristalina do tipo NaCl; (b) da primeira zona de Brillouin.

As constantes físicas da liga de $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{Te}$ assumem valores intermediários aos dos compostos binários PbTe e SnTe. Alguns destes valores estão indicados na Tabela 2.1, bem como os valores do BaF_2 , usado como substrato no crescimento dos filmes deste trabalho devido à proximidade dos valores das suas constantes com os valores dos compostos binários da liga, e do Si, para efeito de comparação. O caráter p ou n da liga é dado pelo balanço estequiométrico da mesma. Se houver excesso de telúrio, o semiconductor é do tipo p , se houver um excesso de chumbo, tipo n [1].

Do ponto de vista da pesquisa em física básica, esse material apresenta propriedades muito particulares como, por exemplo, o alto valor da constante dielétrica ($\epsilon \sim 1400$ em $T \sim 4\text{K}$). Esta característica favorece uma blindagem efetiva contra impurezas ionizadas, permitindo a alta mobilidade de portadores de carga [13].

Tabela 2.1: Constantes físicas à 300K de alguns compostos semicondutores, onde E_g é o *gap* de energia; a_0 é o parâmetro de rede; β_{lin} é o coeficiente de dilatação térmica linear; ρ é a massa específica e T_M é a temperatura de fusão (S): sólido, (L): líquido.

Composto	E_g (eV)	a_0 (Å)	β_{lin} (10^{-6}K^{-1})	ρ (g cm^{-3})	T_M (°C)
PbTe	0.319	6.462	19.8	8.16	930
SnTe	0.180	6.327	21.0	6.45	806
$\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$	0.20	6.432	20	7.91	895(S)–905(L)
BaF_2	> 5	6.200	18.8	4.89	1277
Si	1.12	5.431	2.6	2.33	1420

O valor do *gap* de energia varia conforme a composição e a temperatura dos compostos de PbTe e SnTe. Para uma composição de $x=0,40$ a, aproximadamente 60K, por exemplo, os *gaps* de energia para o PbTe e o SnTe são 0,22eV e 0,27eV, respectivamente [10]. Para esses valores de concentração e temperatura, a liga pseudobinária, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$,

possui um *gap* de energia nulo. Essa propriedade é causada por uma inversão das bandas de energia dos compostos binários.

De acordo com o modelo de inversão de bandas [4], o *gap* de energia diminui com o aumento da concentração de estanho na liga, desaparecendo para uma temperatura intermediária dependente da composição ($x \approx 0,35 - 0,65$ para $T \approx 4 - 300\text{K}$). Nessa situação, a banda de valência é invertida com a banda de condução, alterando as propriedades elétricas [14]. Recentemente, foi descoberto que na região de inversão de banda o material sofre uma transição de um semicondutor para um isolante topológico cristalino [15].

Isolante topológico é uma nova classe da matéria condensada que foi descoberto a pouco mais de cinco anos e tem atraído a atenção de vários pesquisadores ao redor do mundo [16 -18]. Nesta classe, o forte efeito de acoplamento *spin*-órbita, originado da interação dos elétrons com os átomos, dá origem aos estados eletrônicos metálicos de *gap* nulo na superfície do material, enquanto o *bulk* permanece isolante e com *gap* finito. Os estados de superfície transportam uma corrente de *spin* pura e estão protegidos topologicamente desde que a simetria de inversão temporal esteja preservada, ou seja, mesmo grandes perturbações no hamiltoniano do isolante topológico não podem destruir os estados metálicos da superfície. Por serem fortes candidatos a isolantes topológicos, a investigação das ligas de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ torna-se ainda interessante do ponto de vista de pesquisa em física básica. Medições do efeito de fotocondução em função da temperatura auxiliam no entendimento dos processos de recombinação desse material. Os resultados devem levar a um caminho de como este material poderá ser utilizado no desenvolvimento de dispositivos spintrônicos.

2.3 Fotocondutividade

As propriedades de transporte de estruturas semicondutoras têm sido amplamente investigadas devido a sua importância para a tecnologia de dispositivos optoeletrônicos e eletrônicos [19]. Um dos fenômenos que tem despertado o interesse dos pesquisadores está relacionado com as modificações da resistividade destes sistemas quando sujeitos à ação de radiação eletromagnética, isto é, o efeito da fotocondutividade [20].

Ao absorver fótons, os elétrons da banda de valência ocupam estados, com maior energia, na banda de condução, deixando estados vazios, ou buracos, na banda de valência. Quanto maior o número de elétrons na banda de condução, maior a condutividade elétrica do material, Figura 2.2.

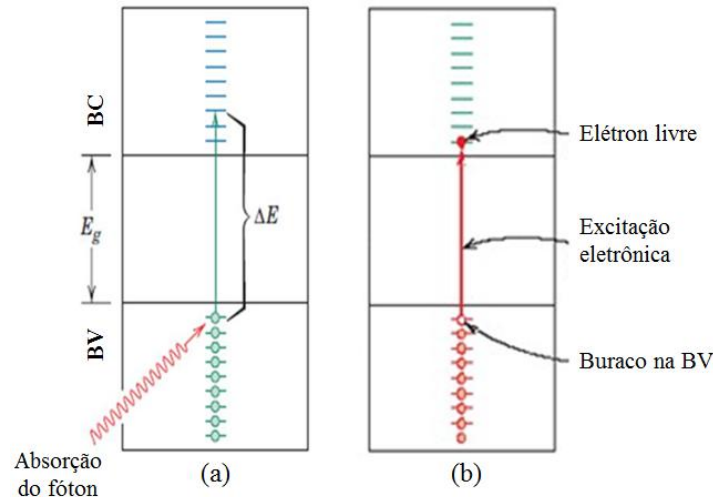


Figura 2.2: Representação esquemática da absorção de fóton por um elétron da banda de valência (a); o elétron que absorveu o fóton é excitado, ganhando energia suficiente para ir para a banda de condução, deixando um buraco eletrônico na banda de valência (b).

O processo básico de fotocondutividade é a produção de portadores de cargas "livres" em um semicondutor por excitação óptica [21]. No caso mais simples, para um semicondutor intrínseco, a excitação óptica eleva elétrons para a banda de condução, onde eles estão livres para conduzir, e, ao mesmo tempo, deixa buracos na banda de valência, o que aumenta ainda mais a condutividade. Em um semicondutor extrínseco, em adição ao efeito intrínseco presente, é possível excitar elétrons a partir de um estado ligado dos níveis doadores para a banda de condução. Em um semicondutor do tipo- p os elétrons podem ser excitados da banda de valência para centros aceitadores, deixando buracos.

Supondo que quando um semicondutor está no escuro suas concentrações de elétrons e buracos sejam n_0 e p_0 , respectivamente, a condutividade elétrica pode ser expressa por [22]:

$$\sigma_0 = q(n_0\mu_{n0} + p_0\mu_{p0}), \quad (2.3.1)$$

onde μ_{n0} e μ_{p0} são as mobilidades dos elétrons e dos buracos, respectivamente, no escuro e q a carga do portador. Quando submetidos à radiação eletromagnética, essa condição muda e a condutividade ganha um termo aditivo, $\Delta\sigma$:

$$\sigma_L = \sigma_0 + \Delta\sigma. \quad (2.3.2)$$

Supondo que a condutividade seja devida apenas a um tipo de portador no escuro a Equação 2.3.1 reduz-se a:

$$\sigma_0 = qn_0\mu_0. \quad (2.3.3)$$

Dessa forma, na presença de luz, tem-se:

$$\sigma_0 + \Delta\sigma = (n_0 + \Delta n)q(\mu_0 + \Delta\mu). \quad (2.3.4)$$

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

$$\Delta\sigma = q\mu_0\Delta n + (n_0 + \Delta n)q\Delta\mu. \quad (2.3.5)$$

Seja g a taxa de geração dos portadores, dada em $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$, e τ_n , em segundo, é o tempo que os portadores levam para se recombinarem; pode-se escrever a mudança na concentração de portadores como sendo $\Delta n = g\tau_n$. Dessa forma, Equação 2.3.5 torna-se:

$$\Delta\sigma = q\mu_0g\tau_n + nq\Delta\mu; \quad (2.3.6)$$

onde $n = n_0 + \Delta n$.

O tempo de recombinação, entretanto, pode não ser uma constante e sim uma função da taxa de geração, $\tau_n(g)$. Dessa forma, ao analisar a Equação 2.3.6, pode-se verificar três efeitos diferentes quando o material é iluminado:

- i. A densidade de portadores aumenta e τ_n é constante:

$$\Delta\sigma = q\mu_0g\tau_n \quad (2.3.7)$$

- ii. A densidade de portadores aumenta, mas τ_n é uma função da taxa de geração:

$$\Delta\sigma = q\mu_0g\tau_n(g) \quad (2.3.8)$$

- iii. A mobilidade aumenta:

$$\Delta\sigma = nq\Delta\mu \quad (2.3.9)$$

No caso de materiais monocristalinos, como o deste trabalho, esse comportamento pode ocorrer devido à mudança da densidade de cargas causada pela fotoexcitação, o que acarreta mudança no tempo de espalhamento. A fotoexcitação pode ainda promover portadores de uma banda, caracterizada por uma dada mobilidade, para outra banda com mobilidade diferente.

Depois da excitação, a fotocondutividade persiste apenas até os portadores excitados recombinarem, isto é, durante o tempo de vida dos portadores [21]. Assim, a dependência do tempo dos fotoefeitos depende dos mecanismos de recombinação. O estudo destes

mecanismos fornece a forma mais importante de obter informações sobre a recombinação. A seguir, são discutidos: o cálculo dos tempos e os mecanismos de recombinação.

2.3.1 Tempo e Mecanismos de Recombinação

Os elétrons podem ser promovidos da banda de valência para a banda de condução por uma série de mecanismos diferentes [10]. Eles podem ser termicamente excitados e, neste caso, a rede proporciona a energia de ionização. Na linguagem de *quasi*-partículas, o elétron é excitado para a banda de condução por absorção de fótons. Este processo é importante para aplicações de dispositivos. O processo contrário, isto é, a emissão de um fóton por um elétron que sai da banda de condução para a banda de valência, é chamado de recombinação radiativa.

Um elétron pode também ser levado para a banda de condução por ionização, quando submetido a campos elétricos fortes. No campo, os elétrons são acelerados até uma energia cinética que exceda a energia do *gap*. Estes elétrons podem ser promovidos da banda de valência para a banda de condução via impacto entre os mesmos. Em alguns dispositivos eletrônicos, como em diodos de junção *pn* ou em transístores bipolares, os portadores em excesso são gerados através da injeção de portadores minoritários.

Os tempos de vida dos portadores podem ser definidos de diferentes maneiras como, por exemplo, pelo tempo que os mesmos ocupam a banda de condução, ou o tempo necessário para voltar para a banda de valência. Em geral, observa-se que os tempos de vida τ são fortemente dependentes do material e da temperatura. Na ausência de níveis de armadilhas (*traps*), a dependência temporal da densidade de portadores na banda de condução pode ser dada simplificada por [22]:

$$\frac{dn}{dt} = g - r, \quad (2.3.10)$$

onde r é a taxa de recombinação.

Para a taxa de decaimento de elétrons, que corresponde à taxa de recombinação, se elétrons e buracos tiverem o mesmo tempo de vida, considera-se frequentemente uma dependência linear na densidade de portadores. Dessa forma:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau} + g, \quad (2.3.11)$$

onde $r = n/\tau$. Uma equação análoga é válida para buracos. Existem diferentes tipos de mecanismos de recombinação que podem apresentar um processo de relaxação não tão simples. Nestes casos, o tempo de vida se torna uma função do número de portadores em excesso.

Se houver a presença de impurezas no cristal, a desordem pode dar origem a estados localizados que podem atuar como armadilhas dos portadores de carga. A captura dos portadores de carga por imperfeições pode ocorrer de duas formas: recombinação com um portador do tipo oposto ou o portador é excitado para uma banda de energia mais próxima antes de recombinar-se [22]. Neste último caso, a imperfeição é caracterizada por uma armadilha (*trap*) na banda proibida.

De forma geral, as taxas de geração e recombinação indicam como a condutividade do material varia com tempo. Em particular, o tempo de recombinação pode fornecer informações sobre como ocorrem os processos de recombinação. Através do seu valor é possível saber, por exemplo, se há níveis de impurezas no *gap* do material.

As curvas de fotocondutividade fornecem como resposta o comportamento de um material quando ele é submetido à radiação eletromagnética e como se dá o seu retorno após a retirada da radiação, até o seu estado de equilíbrio. Uma boa aproximação do comportamento das curvas de resposta do material quando se retira a luz incidente é uma exponencial simples [22], como segue:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (2.3.12)$$

onde τ é uma constante independente do tempo. Se neste processo os elétrons presos nos *traps* conseguirem sair para a banda de condução, tem-se:

$$\frac{1}{\tau} = N_c \beta_n \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (2.3.13)$$

onde N_c é a densidade de estados na banda de condução, β_n é o coeficiente de captura dos elétrons pelos *traps* e ΔE é a energia de ionização do *trap*.

Por meio das curvas de fotocondutividade, é possível extrair o tempo de recombinação dos portadores fazendo-se o gráfico de $\ln(\sigma(t))$ em função do tempo, para diferentes temperaturas de medições. Através do gráfico de $\ln(\tau(t))$ em função de $1/k_B T$, é possível obter uma reta com inclinação igual a ΔE .

Os processos de recombinação mais comuns em semicondutores de *gap* estreito são [10]: recombinação de Shockley-Read; recombinação radiativa e recombinação Auger. Os quais serão descritos a seguir.

- Recombinação de Shockley-Read:

Defeitos de rede, causadas por vacâncias, interstícios ou impurezas, podem gerar estados eletrônicos com níveis de energia na região da banda proibida, chamados de armadilhas (*traps*). As recombinações deste mecanismo ocorrem em duas etapas: primeiramente, os elétrons da banda de condução recombinam-se com os buracos das armadilhas; posteriormente, os elétrons que ocupam as armadilhas recombinam-se com os buracos da banda de valência, como ilustra a Figura 2.3(a).

Em amostras dos compostos IV-VI foi observado por Schlicht *et al.* que há um domínio deste mecanismo de recombinação, em baixas temperaturas ($T < 150\text{K}$) [23]. Neste caso, os valores do tempo de vida e o aumento da mobilidade dos filmes epitaxiais podem ser explicados assumindo o mecanismo de Shockley-Read [10].

- Recombinação Radiativa:

Neste mecanismo o elétron livre da banda de condução recombina-se com o buraco na banda de valência, emitindo um fóton de energia, Figura 2.3(b). Este mecanismo é comum em materiais semicondutores de *gap* direto, como os dispositivos emissores de luz (LEDs).

A recombinação radiativa pode ocorrer em qualquer semicondutor que tenha um *gap* direto, o que significa que o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência devem estar situados no mesmo valor K na zona de Brillouin [10]. No caso dos semicondutores de *gap* estreito, tem-se que a emissão não é espontânea, mas sim estimulada. Neste caso, a taxa de recombinação radiativa é reforçada pelo campo de radiação no dispositivo semicondutor.

- Recombinação Auger:

A recombinação Auger em um semicondutor é baseada nas interações colombianas dos portadores livres. A energia da recombinação elétron-buraco fornece energia a uma terceira partícula, seja um elétron (transição elétron-elétron) ou a um buraco (transição buraco-buraco). O portador livre absorve a energia da recombinação e é “empurrado” para um

estado excitado na banda de condução, no caso dos elétrons, ou para a banda de valência, no caso dos buracos, Figura 2.3(c).

No efeito Auger pode ocorrer uma transição direta entre as bandas de condução e valência, mas também pode ser em parte um processo de Shockley-Read, isto é, pode haver uma transição de uma das bandas para um nível localizado na região do *gap*.

A teoria básica do efeito Auger em semicondutores foi desenvolvida por Beattie e Landsberg em 1959. Os autores consideraram que o efeito desempenhava um papel menor no comportamento de recombinação dos semicondutores [24]. Posteriormente, com estudos direcionados a processos de recombinação em semicondutores de *gap* estreito, verificou-se que este mecanismo é o principal nesta classe de semicondutores [10].

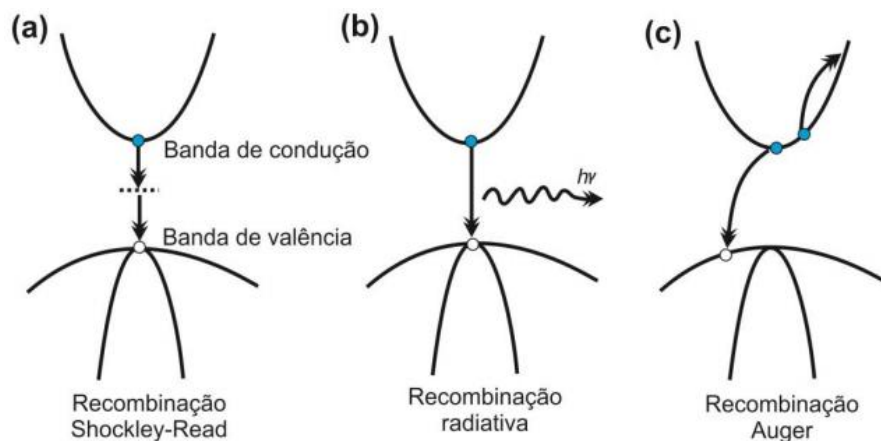


Figura 2.3: Representação esquemática dos mecanismos de recombinação. Em (a) é ilustrada a recombinação de Shockley-Read; em (b) a recombinação radiativa e em (c) a recombinação Auger.

Fonte: Silva, 2015.

2.3.2 Fotocondutividade Negativa

O fenômeno de fotocondutividade negativa é caracterizado pela diminuição da condutividade do material quando ele é submetido à radiação eletromagnética. Em semicondutores de *gap* estreito, este fenômeno ocorre quando os materiais são iluminados com energia maior ou da ordem do *gap*. Esse efeito pode ocorrer devido à redução da mobilidade de portadores (elétrons, em materiais do tipo *n*) na banda de condução e, simultaneamente, a aniquilação de portadores minoritários na banda de valência [25].

O efeito fotocondutivo negativo foi observado em alguns materiais semicondutores, como: nanotubos de carbono do tipo *p* [26]; nanofios do tipo *p* de ZnSe dopados com bismuto [27]; filmes finos de InN, do tipo *n* [28]; nanofios de InAs [6]; monocamadas de MoS₂ [29];

filmes de In_2Se_3 [25], entre outros. Esse efeito tem atraído a atenção dos pesquisadores devido ao potencial de aplicação em fotodetectores e memórias não voláteis [6].

Para materiais baseados no PbTe , é conhecido que os estados de defeitos, ou impurezas, são localizados dentro da banda proibida e são originários da desordem intrínseca introduzida durante o crescimento da amostra e, quando estes materiais são iluminados, apresentam fotocondutividade positiva [30]. A introdução de átomos de estanho muda a posição do nível de defeito em relação ao máximo da banda de valência e altera as taxas de geração e recombinação quando as amostras são iluminadas.

A amostra de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, do tipo p , investigada neste trabalho, apresentou um comportamento fotocondutivo negativo quando submetida às radiações azul e infravermelha. Observou-se que este comportamento repetiu-se para diferentes temperaturas e a amplitude da fotocondução aumenta com o decréscimo da temperatura, tanto para o LED azul quanto para o infravermelho. Estes resultados são discutidos no Capítulo 3.

2.4 Efeito Hall

Descoberto por Edwin H. Hall, em 1879, o efeito Hall é um fenômeno extremamente importante no estudo de transporte elétrico de materiais. Ao fluir uma corrente elétrica em um condutor sob um campo magnético perpendicular, Hall observou o surgimento de uma diferença de potencial perpendicular ao campo e à corrente. Tal diferença de potencial é resultado da deflexão dos elétrons em movimento, devido à força magnética atuante.

Na presença de campos elétricos e magnéticos, a força líquida sobre uma carga q é dada pela força de Lorentz,

$$\vec{F} = q [\vec{E} + (\vec{v} \times \vec{B})], \quad (2.4.1)$$

onde \vec{E} e \vec{B} são os campos elétrico e magnético, respectivamente, e \vec{v} é a velocidade da carga.

A aplicação de campos elétrico e magnético em um material faz com que as suas cargas adquiram momento linear \vec{p} . O equilíbrio entre este momento adquirido e sua dissipação devido aos espalhamentos implica na condução eletrônica no material [31]. Seja a taxa de perda de momento dada por \vec{p}/τ_e , onde τ_e é o tempo de espalhamento, e m_0 a massa do elétron, o equilíbrio pode ser descrito pela força de Lorentz, como segue:

$$m_0 \frac{d\vec{v}}{dt} = -e [\vec{E} + (\vec{v} \times \vec{B})] - \frac{\vec{p}}{\tau_e}. \quad (2.4.2)$$

Tomando as direções do campo elétrico \vec{E} no plano xy e aplicando o campo magnético \vec{B} na direção z , pode-se escrever:

$$\vec{E} = E_x \hat{i} + E_y \hat{j} \quad (2.4.3)$$

$$\vec{B} = B_z \hat{k}. \quad (2.4.4)$$

Levando-se em conta que na condição de equilíbrio a aceleração das cargas deve ser zero e substituindo as Equações 2.4.3 e 2.4.4 na Equação 2.4.2, tem-se, na forma matricial:

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_0/(-e\tau) & -B \\ B & m_0/(-e\tau) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \end{pmatrix}. \quad (2.4.5)$$

Sendo a densidade de corrente dos elétrons definida por $\vec{j} = n(-e) \vec{v}$, o vetor velocidade pode ser representado como segue:

$$\begin{pmatrix} v_x \\ v_y \end{pmatrix} = -\frac{1}{ne} \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix}. \quad (2.4.6)$$

Dessa forma:

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_0 & B/ne \\ -B/ne & \rho_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix}, \quad (2.4.7)$$

ou, ainda:

$$\vec{E} = \rho \vec{j}, \quad (2.4.8)$$

onde $\rho_0 = m_0/ne^2\tau$ e ρ é a resistividade. E o seu inverso é a condutividade. Assim,

$$\sigma = \rho^{-1}, \quad (2.4.9)$$

$$\sigma = \frac{ne^2}{m_0} \begin{pmatrix} \tau/(1 + \omega_c^2 \tau^2) & -\omega_c \tau^2/(1 + \omega_c^2 \tau^2) \\ \omega_c \tau^2/(1 + \omega_c^2 \tau^2) & \tau/(1 + \omega_c^2 \tau^2) \end{pmatrix} \quad (2.4.10)$$

onde $\omega_c = eB/m_0$ é a frequência ciclotron. Se o campo magnético \vec{B} for zero, então a condutividade será:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_0}. \quad (2.4.11)$$

Para determinar a constante Hall, primeiramente, é preciso que as características geométricas das amostras sejam bem conhecidas. Considera-se, então, uma densidade de correntes estabelecida na direção x , um campo magnético aplicado na direção z e a inexistência de fluxo na direção y . Dessa forma, pode-se escrever a Equação 2.4.8 da seguinte forma:

$$\vec{J} = \rho^{-1}\vec{E} = \sigma\vec{E}, \quad (2.4.12)$$

ou

$$\begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & -\sigma_{xy} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{xx} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}, \quad (2.4.13)$$

onde

$$\sigma_{xx} = \frac{ne^2\tau/m^*}{1+\omega_c^2\tau^2}, \quad (2.4.14)$$

e

$$\sigma_{xy} = \frac{ne^2\omega_c\tau^2/m^*}{1+\omega_c^2\tau^2}. \quad (2.4.15)$$

Se $J_y = 0$, tem-se:

$$E_y = -\frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}}E_x \quad (2.4.16)$$

e

$$J_x = \frac{E_x}{\sigma_{xx}}(\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2). \quad (2.4.17)$$

Dessa forma, a constante Hall é definida como:

$$R_H = \frac{E_y}{BJ_x}. \quad (2.4.18)$$

Substituindo as Equações 2.4.16 e 2.4.17 na Equação 2.4.18, obtém-se:

$$R_H = -\frac{1}{ne}. \quad (2.4.19)$$

O sinal de R_H depende do tipo de condução no material. A condução por buracos resulta num sinal positivo da constante, enquanto a condução por elétrons um sinal negativo. Para que se

mantenha a coerência física, quando a condução for por buracos troca-se o n por p na Equação 2.4.19. Dessa forma, a partir da constante Hall, é possível determinar a concentração de portadores do material estudado.

Ademais, conhecendo-se o coeficiente Hall e a resistividade é possível determinar a mobilidade do material, como segue:

$$\mu = \frac{R_H}{\rho}. \quad (2.4.20)$$

2.5 Método de Van Der Pauw

O método de van der Pauw é, atualmente, uma das técnicas mais utilizadas para medidas de resistividade [31]. Em 1958, van der Pauw mostrou que a resistividade de uma amostra com um formato arbitrário, Figura 2.4, pode ser mensurada obedecendo às seguintes condições [32]:

- Os contatos devem estar nas bordas da amostra;
- Os contatos devem ser tão pequenos quanto possível;
- A amostra deve ter uma espessura homogênea;
- A superfície da amostra deve estar livre de buracos.

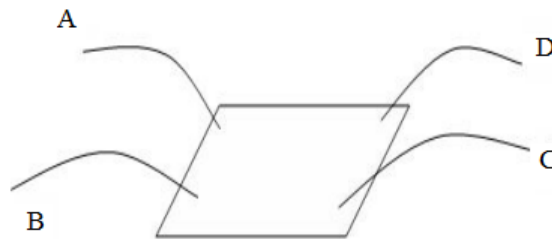


Figura 2.4: Representação esquemática dos contatos elétricos feitos em uma amostra, usando a geometria de van der Pauw.

Fonte: Peres, 2008.

A técnica pode ser explicada considerando, por exemplo, um filme fino que possua uma geometria qualquer com contatos sucessivos A, B, C e D fixados em posições arbitrárias, Figura 2.4, seguindo as condições (a)-(d) anteriormente citadas. Definiu-se a resistência $R_{AB,CD}$ como a diferença de potencial $V_C - V_D$ entre os contatos D e C por unidade de corrente que flui através dos contatos A e B:

$$R_{AB,CD} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}}. \quad (2.5.1)$$

Sendo d a espessura da amostra, o cálculo da resistividade pode ser feito como uma média da permutação entre os contatos e invertendo-se a corrente para todas as correntes [31], como segue:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} \frac{1}{8} \left[(R_{BA,CD} - R_{AB,CD} + R_{CB,DA} - R_{BC,DA})f_1 + (R_{DC,AB} - R_{CD,AB} + R_{AD,BC} - R_{DA,BC})f_2 \right]. \quad (2.5.2)$$

onde os parâmetros f_1 e f_2 são fatores geométricos baseados na simetria dos contatos da amostra, relacionados com as razões de resistência Q_1 e Q_2 :

$$Q_1 = \frac{R_{BA,CD} - R_{AB,CD}}{R_{CB,DA} - R_{BC,DA}} \quad (2.5.3)$$

e

$$Q_2 = \frac{R_{DC,AB} - R_{CD,AB}}{R_{AD,BC} - R_{DA,BC}}. \quad (2.5.4)$$

Dessa forma, $Q_{(\text{genérico})}$ relaciona-se com $f_{(\text{genérico})}$ da seguinte maneira [32]:

$$\frac{Q-1}{Q+1} = \frac{f}{\ln 2} \operatorname{arccosh} \left(\frac{e^{\ln 2 / f}}{2} \right). \quad (2.5.5)$$

Uma representação gráfica desta função é mostrada na Figura 2.5, na qual o valor de f pode ser encontrado calculando-se Q .

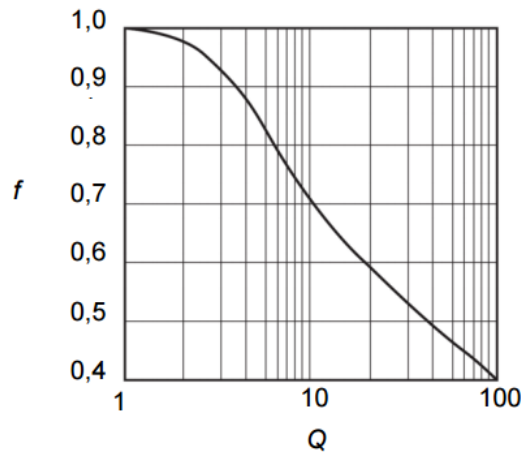


Figura 2.5: Gráfico da Equação 2.5.5.
Fonte: Okazaki, 2015.

O método de van der Pauw pode ser utilizado para calcular a constante Hall, cruzando os contatos da corrente e da tensão. A expressão para R_H é dada por:

$$R_H = \frac{d}{B} \frac{1}{8} \left[\begin{array}{l} R_{CA,DB}(+B) - R_{AC,DB}(+B) + R_{DB,AC}(+B) - \\ R_{BD,AC}(+B) + R_{AC,DB}(-B) - R_{CA,DB}(-B) + \\ R_{BD,AC}(-B) - R_{DB,AC}(-B) \end{array} \right]. \quad (2.5.6)$$

O coeficiente Hall é obtido através de uma média dos quocientes de $R_{AB,CD}$, com permutações que correspondem: (i) nos quatro primeiros termos do colchete o campo magnético é mantido num dado sentido e, os sentidos das correntes elétricas aplicadas, são opostos dos a dois; (ii) o sentido do campo magnético é invertido nos quatro últimos termos e os sentidos da corrente elétrica são opostos dois a dois.

Dessa forma, fazendo uso do método de van der Pauw é possível determinar o valor do seu coeficiente e, a partir dele, obter os parâmetros de efeito Hall e fotocondutividade das amostras investigadas neste trabalho. As medições desses efeitos foram feitas em função da temperatura para uma análise mais completa. Essas medições estão descritas a Seção 3.6 e na Seção 4.2.1 faz-se a análise.

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo inicia com a descrição da técnica de crescimento dos filmes de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ e, em seguida, são apresentadas as técnicas de caracterização estrutural: difração de elétrons refletidos de alta energia; microscopia de força atômica e difração de raios X. Por fim, são apresentadas as técnicas de caracterização elétrica dos filmes: fotocondutividade, efeito Halle medições em baixa temperatura utilizando um equipamento PPMS para verificar novos efeitos na região de temperaturas inferiores a 4,2 K.

3.1 Epitaxia por Feixe Molecular

Historicamente, o desenvolvimento de técnicas epitaxiais tem desempenhado um papel indispensável no progresso de dispositivos semicondutores modernos [33]. Dentre as vantagens de tais técnicas, destaca-se, por exemplo, a possibilidade de alterações instantâneas na composição dos filmes, produzindo interfaces cristalinas que são quase atômica e abruptas [34]. Dessa forma, tem sido possível produzir uma grande variedade de estruturas, incluindo-se pontos e poços quânticos, superredes e também dispositivos, como diodos *lasers*, entre outros.

Neste trabalho, descreve-se a epitaxia por feixe molecular (MBE) que é uma técnica avançada de deposição de filmes finos monocristalinos em ambiente de ultra alto vácuo (UHV). No MBE, os constituintes compostos ou elementos químicos sólidos são sublimados a partir de fontes estáveis em direção à superfície aquecida, atômica e ordenada, de um sólido denominado de substrato. A sobreposição ordenada, ou cristalização, dos constituintes se dá pela transição gradual da fase gasosa para a sólida. É nesta etapa que se processa a interseção entre os fluxos moleculares quando duas ou mais fontes operam simultaneamente. Essa transição gradual é caracterizada por um estado de adsorção responsável pela interação das partículas que chegam à superfície, entre si e com as que compõem o filme em formação. O arranjo periódico tridimensional de unidades estruturais idênticas de íons no filme epitaxial coincide com o do substrato ou fica por ele determinado [35].

A compatibilidade da técnica de crescimento por MBE com métodos de análises *in situ*, tais como: a difração de elétrons de alta energia, refletidos (RHEED), a espectroscopia de elétrons Auger (AES) e de massa quadrupolo (QMS), microscopia de força atômica (AFM) e tunelamento (STM), entre outras, têm auxiliado o conhecimento dos processos microscópicos

implícitos no crescimento [35]. Além disso, estes métodos de análises *in situ* têm promovido o desenvolvimento de novas técnicas de crescimento e promovido avanços no desenvolvimento de novos materiais.

A introdução do MBE, sem dúvida, estimulou a imaginação dos cientistas e engenheiros e com isso proporcionou oportunidades de desafio para não somente a fabricação de dispositivos substancialmente melhorados, mas também para a preparação de estruturas de dispositivos sem precedentes [33].

Devido ao rigor necessário no controle da concentração química dos compostos e espessuras dos filmes, bem como a desprezível probabilidade de contaminação por impurezas, as amostras deste trabalho foram obtidas pela técnica de MBE. A descrição do processo de crescimento se dá ao longo deste capítulo, posteriormente à apresentação do equipamento feita a seguir:

3.1.1 O equipamento de crescimento epitaxial

A Figura 3.1 é um esquema do equipamento de MBE, Riber 32P, visto de cima, instalado no Laboratório Associados de Sensores e Materiais (LAS), no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

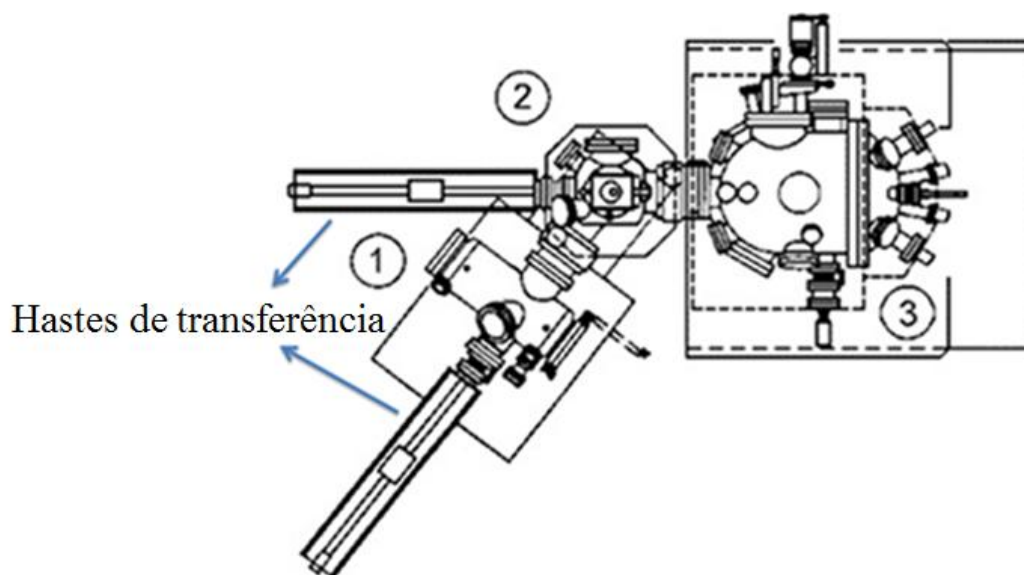


Figura 3.1: Esquema do sistema MBE, vista superior: (1) Câmara de carregamento; (2) Câmara de preparação; (3) Câmara de crescimento.

Na configuração básica, ilustrada nessa mesma figura, o equipamento é composto por três câmaras, a saber: carregamento (1), preparação (2) e crescimento (3).

O acesso ao sistema MBE se dá, como o nome já diz, pela câmara de carregamento, por onde se coloca o substrato e se retira a amostra. O vácuo nesta câmara deve-se a uma bomba turbo molecular que opera solidária com uma bomba de membrana. A ação simultânea destas duas máquinas disponibiliza, com presteza, a despressurização no interior da câmara desde a pressão atmosférica até, aproximadamente, 10^{-8} Torr ($1,33 \times 10^{-6}$ Pa).

As câmaras vizinhas, que compõem o sistema, isolam-se entre si por meio de válvula de UHV, do tipo porta, que são acionadas, manualmente, sempre que as pressões nos dois ambientes estejam compatíveis à abertura.

O porta-substrato é conduzido para as câmaras adjacentes com auxílio de hastes de transferência, indicadas na Figura 3.1, que, solidárias, se movimentam pela ação manual de magnetos externos.

A câmara de preparação é mantida sob condições UHV, 10^{-10} Torr ($1,33 \times 10^{-8}$ Pa), conservadas por uma bomba iônica independente. Nesta câmara, o substrato passa por um processo de degaseificação, que ocorre por aquecimento a 150°C , em baixa pressão, durante 30 minutos.

A câmara de crescimento, detalhada na Figura 3.2, também se mantém em ultra alto vácuo, 10^{-10} Torr, cuja pressão de base se vê aumentada normalmente de uma a duas ordem de magnitude, em função do número de fontes simultaneamente acionadas, da pressão de vapor dos materiais sublimados e das temperaturas de operação. A condição de UHV é obtida através de uma bomba iônica, exclusiva dedicada, e um sistema auxiliar de bombeamento de sublimação de titânio. Além disso, essa câmara conta ainda com dois circuitos de refrigeração a nitrogênio líquido, mostrados na Figura 3.2. O primeiro é composto de uma jaqueta de paredes duplas que se localiza na área circunvizinha do substrato, que funciona como armadilha para vapores residuais na câmara, enquanto o segundo faz o isolamento térmico das cavidades do painel de fontes, de modo que a temperatura de uma fonte não influencie na temperatura das outras. Um terceiro circuito, situado na parte inferior da câmara, mas não aparente na figura, conforma o bom funcionamento da bomba de sublimação de moléculas de titânio que aprisionam gases reativos.

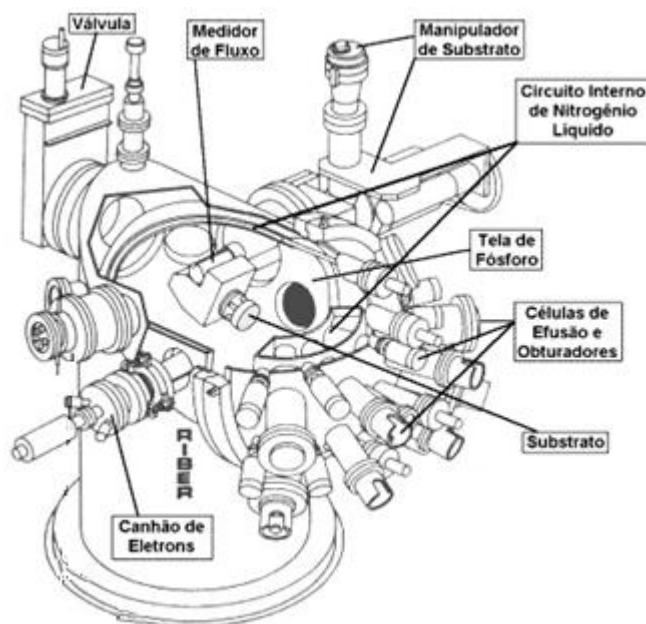


Figura 3.2: Esquema da câmara de crescimento.
Fonte: Adaptado do fabricante.

Para que a distribuição dos feixes de moléculas, oriundos das fontes, seja homogênea na superfície do substrato, é necessário que o porta amostra se posicione no centro geométrico da calota esférica, situada na parte posterior da câmara, onde as oito fontes estão dispostas com visada para o substrato, como mostra a Figura 3.2.

Cada fonte, no total de oito unidades semelhantes e independentes, é arquitetada com cadinho cerâmico de nitreto de boro pirolítico, pNB, rodeado por um sistema de aquecimento, formado com elemento resistivo de tântalo, cercado com refletor térmico, além do já mencionado isolamento criogênico. No seu interior, o cadinho acondiciona elementos ou compostos químicos, em particular, todos sólidos. No extremo superior, próximo à boca do cadinho, cada fonte possui um obturador para si e um geral que bloqueia simultaneamente todos os feixes de moléculas, oriundos das demais fontes termicamente ativas.

Ainda, para melhorar a homogeneidade dos filmes, o porta-substrato é colocado para girar em torno do seu eixo durante o crescimento, isto é feito por meio de um motor de corrente contínua, fixado externamente, no manipulador de substrato.

O canhão de elétrons e a tela de fósforo compõem o sistema de difração de elétrons de alta energia, refletidos (RHEED). Sistema este que é descrito na Seção 3.2 deste capítulo.

O medidor de fluxo é um medidor iônico de pressão do tipo *Bayard-Alpert*, sem envoltória. A medição do fluxo é associada à pressão equivalente do feixe, BEP, sobre o medidor, colocado na posição do substrato para a medição [36].

3.1.2 Preparação das amostras

Para o crescimento de filmes de telureto de chumbo, estanho, $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$, com concentração nominal de estanho, x , próxima de 0,4, utilizou-se lâminas, recém clivadas, de monocristais volumétricos, sintéticos, de BaF_2 , conformados no formato de prisma retangular, com a sua seção transversal paralela à família de planos $\{111\}$ [36]. A escolha do BaF_2 , como substrato, se deu pela proximidade do seu parâmetro de rede, à temperatura ambiente, com o dos compostos de telureto de chumbo, PbTe , e telureto de estanho, SnTe , e também devido à quase uniformidade do seu coeficiente de expansão térmica linear, β_{lin} , com o destes compostos, observada na Tabela 3.1.

A clivagem do substrato ocorre pela transferência de energia conduzida por golpes suaves de um pequeno instrumento, por exemplo, de um martelo contra uma lâmina de estilete, paralelamente, alinhada com a seção reta transversal do prisma regular de BaF_2 . Algumas vezes, a superfície clivada apresenta pequenas irregularidades, por exemplo, algumas linhas paralelas. Isso ocorre porque dentro do volume cristalino, as clivagens podem evolver-se em dois planos cristalográficos paralelos. As duas trincas paralelas podem juntar-se formando um degrau que será paralelo à direção de propagação da clivagem e perpendicular ao plano que contém a trinca. Com esse processo, o sistema cristalino busca minimizar sua energia, reduzindo a continuidade da superfície, com a formação de degraus. Os degraus de clivagem podem também ocorrer por conta de imperfeições de empilhamento, por exemplo, advindas de discordâncias.

Tabela 3.1: Parâmetros de rede, a_0 , e coeficientes de expansão térmica linear, β_{lin} , à 300K.

Composto	a_0 (Å)	β_{lin} (K^{-1})
PbTe	6,462	$19,8 \times 10^{-6}$
SnTe	6,327	$21,0 \times 10^{-6}$
BaF_2	6,200	$18,2 \times 10^{-6}$

Depois de clivadas, as lâminas de BaF_2 são aderidas pela tensão superficial de uma solução líquida de índio - gálio, InGa , usada de permeio entre o substrato e o suporte de molibdênio, denominado de porta substrato ou porta amostra, e, em seguida, o conjunto é levado ao sistema de MBE, como mencionado na Seção 3.1.1.

Uma vez seguido os passos já descritos de translação do porta-amostra à câmara de crescimento, os preparativos que antecedem a deposição do filme iniciam-se com o aquecimento das fontes e o substrato, que, em particular, para as amostras em estudo, as

temperaturas estão listadas na Tabela 3.2. A temperatura de trabalho das fontes é determinada pelas medidas de calibração de seus fluxos, que pode ser verificada usando-se a seguinte rotina: estabelecido o equilíbrio térmico, com os obturadores individuais abertos e o obturador principal fechado, aguarda-se a pressão de fundo ficar estável. Alcançada a situação desejada, fecham-se os obturadores individuais, a menos da fonte a será mensurada. Para que o fluxo de moléculas sublimadas, pela fonte, chegue ao medidor de pressão, o obturador principal é aberto. Assim procedendo, a calibração do fluxo se dá pela diferença de pressão no medidor, antes e depois da abertura do obturador principal. Este processo é repetido para todas as fontes em operação, no caso particular deste trabalho, para as fontes de PbTe, SnTe, Te1 e Te2.

Pode-se notar que as temperaturas das células são as mesmas, mas os BEPs, quando comparados, apresentam pequenas flutuações limitadas possivelmente pela resolução do medidor.

Tabela 3.2: Temperaturas e fluxo das células de efusão para cada amostra.

Composto	Temperatura (°C)	Fluxo (Torr)				
		A15079	A15080	A15081	A15082	A15083
PbTe	601	$6,0 \times 10^{-7}$	$6,0 \times 10^{-7}$	$6,0 \times 10^{-7}$	$6,1 \times 10^{-7}$	$6,0 \times 10^{-7}$
SnTe	627	$4,0 \times 10^{-7}$	$4,1 \times 10^{-7}$	$4,1 \times 10^{-7}$	$4,0 \times 10^{-7}$	$4,0 \times 10^{-7}$
Te1	290,5	$4,02 \times 10^{-8}$	$4,0 \times 10^{-8}$	$4,0 \times 10^{-8}$	$4,0 \times 10^{-8}$	$4,0 \times 10^{-8}$
Te2	295,5	$4,02 \times 10^{-8}$	$4,1 \times 10^{-8}$	$4,1 \times 10^{-8}$	$4,1 \times 10^{-8}$	$4,00 \times 10^{-8}$

A fim de remover possíveis impurezas eventualmente adsorvidas na superfície do substrato durante o preparo realizado em atmosfera não controlada, antes dele adentrar ao sistema de MBE, o substrato é submetido à limpeza térmica. No caso das amostras deste trabalho, este processo ocorreu à 300°C, por 10 minutos. Terminada a limpeza térmica, a temperatura do substrato é mantida em 240°C para que se proceda o crescimento do filme.

Com o substrato voltado para as fontes, o obturador principal é aberto, após a liberação dos obturadores, individuais, das fontes aquecidas, e, neste instante, marca-se o tempo de início do crescimento. Sabendo-se de antemão, por meio de crescimentos prévios, que a taxa de deposição dos filmes de $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$ é de 1,4 Å/s, faz-se o controle do tempo para se obter a espessura desejada. Na Tabela 3.3 a seguir, estão indicadas as espessuras e os respectivos tempos de crescimento de cada amostra.

Tabela 3.3: Espessuras e tempos de crescimento, Δt , dos filmes.

Amostra	Espessura	Δt
15079	1 μ m	1h 58min
15080	100nm	12min
15081	50nm	5min 55s
15082	10nm	1min 11s
15083	30nm	3min 33s

Ao fim do processo de deposição do filme, o obturador principal é fechado. Então, o medidor de pressão é novamente posicionado no lugar da amostra, ou seja, de frente para as fontes, e os BEPs derradeiros são comensurados. Logo depois, abaixa-se a temperatura das fontes e da amostra. O transporte da amostra, através das câmaras, com vistas a sua retirada do sistema de MBE, inicia-se com a temperatura de resfriamento próxima de 100°C. Uma vez fora do sistema, a amostra é colocada em um dessecador, por exemplo, Nalgon, com sílica gel e pressão em torno de 700 mmHg ($9,33 \times 10^4$ Pa).

3.1.3 Processos de crescimento

Como mencionado, a deposição de filmes epitaxiais se dá por processos físico-químicos, como ilustra a Figura 3.3. Sejam eles [37]:

- i. Adsorção dos átomos ou moléculas na superfície do substrato;
- ii. Migração ou dissociação das moléculas adsorvidas;
- iii. Incorporação dos átomos constituintes na rede cristalina do substrato ou da camada já crescida;
- iv. Dessorção térmica das partículas não incorporadas.

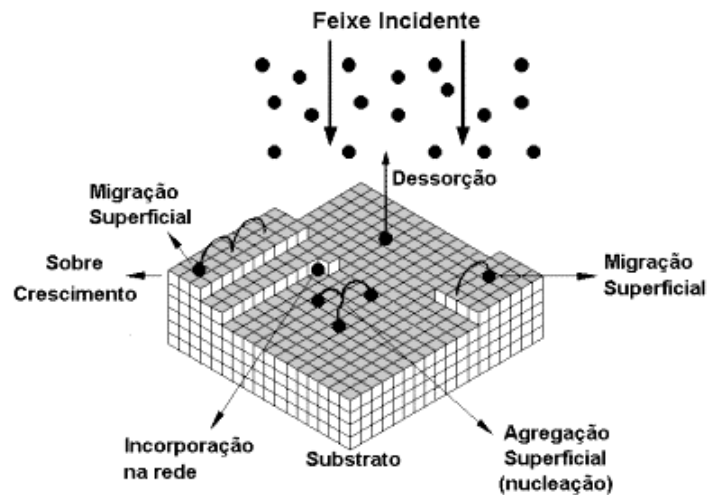


Figura 3.3: Ilustração dos processos superficiais que podem ocorrer durante o crescimento dos filmes.
Fonte: adaptado de Herman (1996).

Há dois tipos de mecanismos de adsorção: física e química. O primeiro se refere ao caso onde não há transferência de elétrons, *i. e.*, as ligações químicas, entre as partículas incidentes e o substrato, inexistem. As partículas mantêm suas identidades e, dessa forma, a interação entre elas é por meio de forças do tipo van der Waals [37]. O segundo mecanismo conta com reações químicas das partículas que se ligam entre si, isto é, há transferência ou compartilhamento de elétrons. Neste caso, pode haver uma forte dependência dos átomos do feixe incidente com a orientação cristalográfica do substrato. A incorporação da partícula à rede cristalina só ocorrerá ao término da adsorção química, *i.e.*, quando as ligações químicas forem todas completadas, do contrário a dessorção poderá ainda suceder.

Os diferentes mecanismos de interação entre o substrato e as partículas incidentes levam a distintos modos de crescimento das camadas. Esta variação deve-se a fatores como: tensão superficial entre as fases; eletroafinidade; parâmetros de rede e coeficiente de expansão térmica entre o adsorvato e o adsorvente [36]. A figura a seguir ilustra três modos de crescimento distintos que podem ocorrer no início da deposição dos filmes.

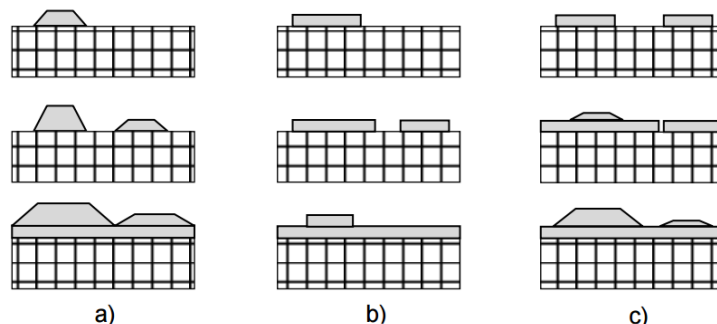


Figura 3.4: Representação esquemática de possíveis modos de crescimento de filmes epitaxiais: (a) crescimento em ilha (Volmer-Weber); (b) crescimento em camadas (Frank-van der Marwe) e (c) crescimento camada mais ilha (Stranski-Krastanov).

Fonte: Okazaki (2015)

No modo de crescimento em ilhas, ou Volmer-Weber, pequenos aglomerados são nucleados diretamente na superfície do substrato, como mostra a Figura 3.4(a), e formam ilhas de material condensado [37]. Estas ilhas crescem independentes umas das outras, até coalescerem e formarem uma mesma camada epitaxial, com dezenas de monocamadas de espessura.

No crescimento camada por camada, ou modo Frank-van der Merwe, as partículas ligam-se mais fortemente ao substrato do que entre si. Os primeiros átomos condensam-se formando uma monocamada completa na superfície do substrato, como ilustra a Figura 3.4(b).

O modo de crescimento de Stranski-Krastanov é um caso intermediário, Figura 3.4(c). O crescimento se dá inicialmente camada por camada e depois em ilhas.

As análises das imagens do RHEED e do AFM, apresentadas no Capítulo 4, indicam que, no caso das amostras deste trabalho, o modo de crescimento mais recorrente é o de Volmer-Weber. Isto acontece porque os filmes crescidos são muito finos, como mostra a Tabela 3.3, não dando tempo de outro processo evoluir e estabelecer-se como tal.

3.2 Difração de Elétrons de Alta Energia, Refletidos

A difração de elétrons de alta energia, refletidos (RHEED) é uma técnica usada para análise de superfícies planas como, por exemplo, filmes epitaxiais. Esta técnica, em essência, compreende as seguintes partes: um canhão de elétrons e uma tela de fósforo, além de um meio difrativo situado de permeio, no caso, um filme monocristalino. Contudo, por razão operacional, o sistema de medição contém acessórios adicionais como, por exemplo, uma câmara de vídeo, com sensor digital CCD, e um sistema de aquisição de dados controlado por microprocessador dedicado para processamento e armazenagem de imagens [38]. O uso desta técnica requer um ambiente a baixa pressão, *i.e.*, inferior a 10^{-5} Torr (10^{-3} Pa). Em vista disso e também devido à boa disposição do conjunto de fonte e substrato, o RHEED é a técnica mais utilizada no monitoramento, *in situ*, da morfologia superficial de filmes epitaxiais em crescimento, por exemplo, no MBE (Seção 3.1). As informações, adquiridas em tempo real, encerram dados acerca da dinâmica e do modo de crescimento, além de possibilitar a avaliação qualitativa da rugosidade ou desordem no empilhamento [36].

Na técnica de RHEED, a energia do feixe de elétrons, com valores entre 5 –50 keV, é colimado e direcionado em ângulo rasante, menor que 5° , para a superfície da amostra, onde sofre espalhamento. O feixe refletido, difratado pelos planos atômicos, é direcionado para a

tela fluorescente à base de fósforo, posicionada na direção do feixe, do lado oposto ao canhão de elétrons [35]. O feixe de elétrons difratados faz com que surjam padrões de interferência em diferentes direções cristalográficas. Estes padrões, projetados na tela, podem ser visualizados e analisados em tempo real ou ter suas imagens capturadas digitalmente para análise posterior.

Essas imagens, também chamadas de padrões de RHEED, podem ser interpretados a partir da construção de Ewald, ilustrada na Figura 3.5. A construção de Ewald é uma representação geométrica da conservação de energia durante o espalhamento elástico, isto é, os valores absolutos dos vetores de onda incidente (\vec{k}_i) e difratado (\vec{k}) são conservados:

$$|\vec{k}_i| = |\vec{k}|. \quad (3.2.1)$$

Isto implica que as pontas dos vetores \vec{k} devem tocar a casca esférica de raio $|\vec{k}_i|$, denominada esfera de Ewald, com centro na origem do vetor de onda incidente [35]. Para que ocorra a interferência construtiva do feixe difratado, a diferença de fase entre o feixe incidente (\vec{k}_i) e o espalhado (\vec{k}) deve ser igual a um vetor \vec{G} da rede recíproca (condição de Laue). Consequentemente, para todos os vetores \vec{k} em que a esfera de Ewald intercepta um ponto da rede recíproca, é observada uma interferência construtiva (máximo de intensidade).

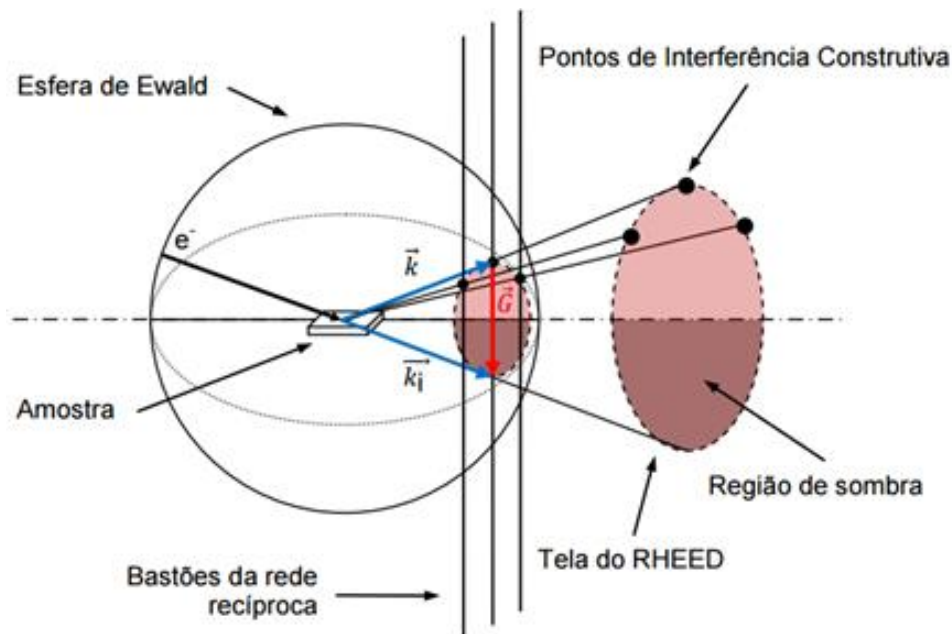


Figura 3.5: Representação da construção da esfera de Ewald, de raio $|\vec{k}_i|$. A interseção de um bastão da rede recíproca com a casca esférica dá origem a um máximo de interferência que pode ser observada na tela de fósforo, como pontos alongados ou linhas perpendiculares à região de sombra.

Fonte: Okazaki, 2015.

Como mencionado, o padrão de RHEED pode ser utilizado para avaliar a morfologia de superfícies e fornecer informações pertinentes ao processo de crescimento [39], como, por

exemplo: em uma superfície plana ideal, isenta de defeitos, o padrão de RHEED caracteriza-se por meio de pontos bem definidos, Figura 3.6(a), ainda que, às vezes, acompanhado por tênues linhas alongadas e estreitas devido à presença de relevo em degraus, durante a formação das camadas, Figura 3.6(d);

- O espessamento das linhas indica desordem no empilhamento;
- Em superfícies repletas por ilhas, como, por exemplo, no modo de crescimento epitaxial de Volmer-Weber, o feixe refletido sofre transmissão ao passar através delas e o padrão de difração mostra-se como imagem de pontos, Figura 3.6(c);
- Superfícies policristalinas são representadas por semicírculos concêntricos, delineado por linhas contínuas, Figura 3.6(b);
- A distância entre as linhas do padrão de RHEED é inversamente proporcional à distância entre os planos atômicos no espaço real, paralelos à superfície da amostra, ou parâmetro de rede.

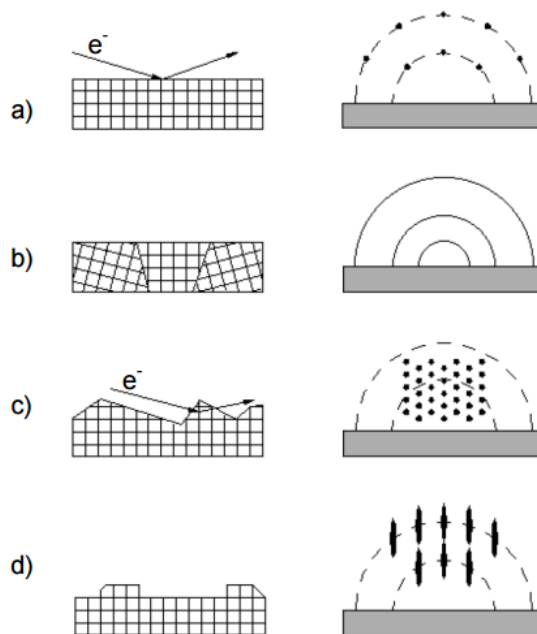


Figura 3.6: Ilustração dos tipos de superfícies cristalinas, à esquerda, e seus respectivos padrões de RHEED observados na tela, à direita. a) superfície plana; b) superfície policristalina; c) superfície rugosa e d) superfície plana, com degraus.

Fonte: Boschetti, 2002.

Em condições específicas, no modo de crescimento camada a camada (ou Frank-van der Merwe) os pontos de difração do padrão de RHEED apresentam oscilações de intensidade, cujo período corresponde à deposição de uma monocamada¹ completa [40], como

¹ Camada com a espessura de apenas uma molécula do composto

ilustra a Figura 3.7. Dessa forma, é possível calibrar o fluxo das moléculas e controlar a taxa de deposição dos filmes.

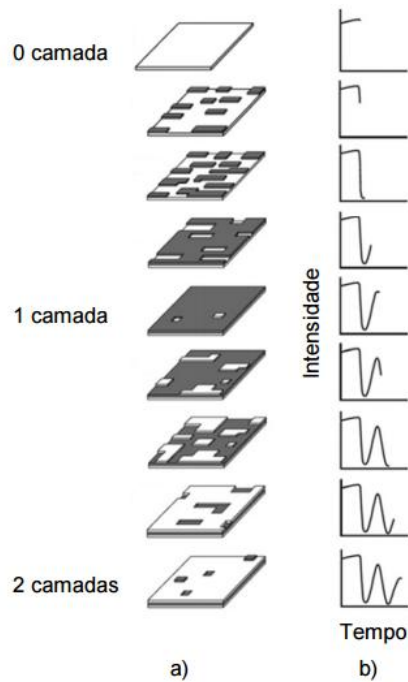


Figura 3.7: Ilustração esquemática da origem das oscilações de RHEED durante o modo de crescimento camada a camada. a) Evolução da morfologia da superfície; b) intensidade difratada.

Fonte: Okazaki, 2015.

Com uma superfície lisa (isenta de desordem), a refletividade do feixe é máxima e, nesta situação, o padrão difratado tem a maior intensidade. Contudo, após o início do crescimento, ilhas bidimensionais são formadas aleatoriamente por nucleação e migração de superfície [35]. A altura delas é tipicamente da ordem de algumas unidades de angstroms, *i.e.*, a espessura de uma monocamada. À medida que o crescimento prossegue, a intensidade da região especular decresce devido ao espalhamento difuso dos elétrons nos degraus, formados pelas ilhas, e atinge um valor mínimo na metade do crescimento de uma monocamada. Em seguida, as ilhas começam a fundir-se e, por ocasião do coalescimento de uma monocamada, a intensidade do feixe especular volta a aumentar. Idealmente, depois de completar uma monocamada, a superfície do filme está lisa novamente e a intensidade é máxima, como no início do ciclo. O período de cada oscilação corresponde ao tempo de crescimento de uma monocamada, possibilitando, então, o conhecimento da taxa de espessamento do filme.

As imagens de RHEED, apresentadas neste trabalho, foram obtidas em um sistema 35 keV (EK-35) da STAIB Instruments, Inc., utilizando-se um feixe de elétrons com energia de 16 keV. Na Seção 4.1.1 serão comentadas as imagens de RHEED das amostras de $\text{Pb}_{0,60}\text{Sn}_{0,40}\text{Te}$ em diferentes etapas de crescimento.

3.3 Microscopia de Força Atômica

O microscópio de varredura por tunelamento (em inglês, *Scanning Tunneling Microscopy* – STM) foi apresentado à comunidade científica através do trabalho publicado por G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber e E. Weibel, em 1982 [41]. Por ter sido o primeiro instrumento capaz de gerar imagens reais de superfícies com resolução atômica, os pesquisadores foram laureados com o Nobel de Física em 1986.

O princípio do STM consiste essencialmente na varredura feita por uma ponta de metal delgada sobre a superfície de uma amostra. O microscópio de tunelamento opera de duas maneiras diferentes: à corrente de tunelamento constante e à altura constante² [41]. Os deslocamentos da ponta, nas direções x , y e z , são proporcionais às tensões aplicadas a um dispositivo piezoelétrico. As imagens topográficas das superfícies são formadas a partir dessa varredura.

Posteriormente, Binnig, Quate e Gerber propuseram um novo sistema STM capaz de medir o movimento de uma haste flexível, cantiléver, com uma massa muito pequena de uma agulha ou sonda, que pode ser, por exemplo, silício (SiO_2), nitreto de silício (Si_3N_4), diamante, entre outros, em uma de suas extremidades [42]. A esse novo sistema, deu-se o nome de microscópio de força atômica, AFM, cujo funcionamento é descrito a seguir.

O sistema ilustrado na Figura 3.8 representa, de modo esquemático, um instrumento de análise de microscopia de força atômica. Além das partes já mencionadas, esse instrumento serve-se de um sistema óptico, composto por espelhos, fonte laser e fotodetector, o qual mede a variação da intensidade de luz refletida perante as deflexões sofridas pelo cantiléver e forma a imagem processada pelo computador.

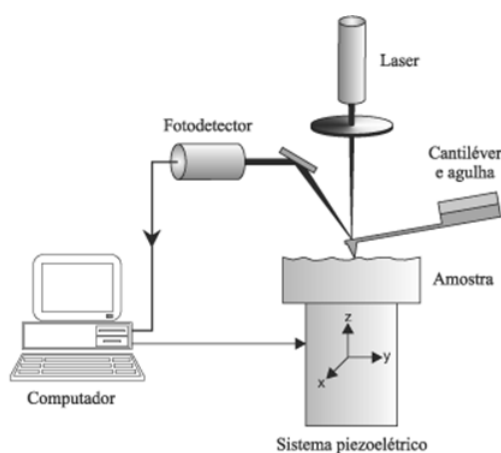


Figura 3.8: Esquema do funcionamento do microscópio de força atômica.

Fonte: Hermann *et al.*, 2012.

² À corrente constante a ponta de metal, ou agulha, varre a superfície, mantendo a distância agulha-amostra fixa; à altura, ou voltagem, constante a agulha varre a amostra no plano xy e mantém inalterada a altura no eixo z .

O princípio básico do AFM é similar ao do STM. Quando a agulha se aproxima da amostra, ela é inicialmente atraída pela superfície devido à força de van der Waals, Figura 3.9. Essa atração aumenta até que a distância entre os átomos da extremidade delgada da agulha e da amostra fica tão ínfima que os orbitais eletrônicos de ambos começam a se repelir. Nesta situação, quando a distância entre os átomos da superfície da amostra e os da ponta da agulha é da ordem de angstroms, as forças se anulam.

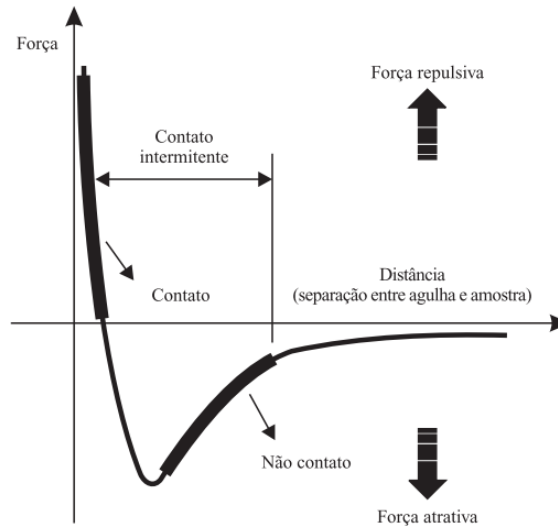


Figura 3.9: Relação das forças em função da distância entre a agulha e a amostra, com os respectivos modos de operação do AFM.

Fonte: Hermann *et al*, 2012.

A varredura ocorre movendo-se o sistema piezelétrico nos três eixos, com a sonda em uma posição fixa. A formação das imagens se dá pelas deflexões causadas no cantiléver, devido às interações entre a sonda e a amostra. A força de interação, dada pela Lei de Hook, é:

$$F = c\Delta x, \quad (3.3.1)$$

onde, c é a constante elástica do cantiléver (que varia, aproximadamente, de 0,1 a 100N/m) e Δx é a sua deflexão. Essas deflexões são detectadas e transformadas em um diagrama de alturas, formando a topografia da superfície da amostra.

Há três diferentes modos de operação do AFM, que dependem da proximidade da sonda à superfície da amostra, ou seja, do tipo de força em atividade, como pode-se observar na figura anterior. O modo de não contato ocorre quando a sonda atua sob um potencial de interação onde a força é atrativa. No modo contado, como o nome diz, a sonda toca a amostra, e, assim o potencial de interação compreendem além do atrito também a força repulsiva. No modo contato intermitente (*tapping*) o cantiléver oscila próximo da frequência natural da

amostra, tornando possível manter a amplitude da sua oscilação em um valor fixo, perto da sua frequência de ressonância. Nesta situação, o cantiléver atua sob a ação da força de van der Waals, podendo tocar ligeiramente a amostra, mas concomitante à repulsão eletrostática.

Para análise das amostras deste trabalho, utilizou-se o microscópio de força atômica, Nanoscope V, da Veeco, instalado no LAS/INPE, no modo de *tapping*.

3.4 Difração de Raios X de Alta Resolução

O fenômeno de difração consiste na propriedade de uma onda, de qualquer natureza, de desviar-se de obstáculos, por exemplo, como as bordas de uma fenda com abertura tão pequena quanto ou menor que o seu comprimento, λ , e ser, então, espalhada. As ondas difratadas, ao passarem por obstáculos distanciados da ordem de λ , somam-se quando chegam em fase a um anteparo, ou se subtraem se estiverem fora de fase, formando um padrão de interferência.

Em particular, os raios X são ondas eletromagnéticas de alta energia que possuem comprimento de onda na faixa de aproximadamente 0.01 a 10nm, isto é, da ordem do espaçamento entre planos cristalográficos. Dessa forma, é possível analisar padrões de difração para obter informações sobre a condição da ordenação cristalina, a uniformidade de camadas epitaxiais e a composição efetiva de compostos químicos, sem destruir a amostra.

Para explicar o fenômeno de difração em um cristal, Bragg supôs que as ondas incidentes fossem refletidas especularmente pelos planos de átomos, paralelos entre si no interior do cristal, sendo que cada plano reflete somente uma pequena fração da radiação [43]. Isto é, seja d_{hkl} a distância entre os planos paralelos da rede cristalina, representados pelos índices de Miller ($h k l$), a diferença de caminho óptico para os raios refletidos por planos adjacentes é $2d_{hkl}\sin\theta$, onde θ é o ângulo entre o feixe incidente e os planos cristalinos. A interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho óptico for um número inteiro n de comprimento de onda λ , de modo que:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta. \quad (3.4.1)$$

A equação 3.4.1 é conhecida como Lei de Bragg, onde a relação da distância d_{hkl} , para cristais cúbicos, é dada por:

$$d_{hkl} = \frac{a(x)}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}, \quad (3.4.2)$$

onde $a(x)$ é o parâmetro de rede da célula unitária de uma estrutura cristalina e h , k e l são os índices de Miller correspondente ao plano ($h k l$).

Diferenciando a Lei de Bragg e tomando-se as variações relativas do espaçamento entre os planos, d , do comprimento de onda, λ , e do feixe incidente, θ , pode-se inferir que, caso se deseje observar pequenas variações nos espaçamentos entre os planos, Δd , deve-se ter uma largura espectral em λ e uma divergência $\Delta\lambda$ do feixe incidente suficientemente pequena, assim como divergências angulares no feixe incidente, $\Delta\theta$, como indicado na equação:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} - \frac{\Delta\theta}{\tan\theta}. \quad (3.4.3)$$

Para distinguir variações na distância de planos cristalográficos da ordem de 10^{-5} , é necessário que o instrumento de medição seja sensível a essa ordem de grandeza. Difrátômetros de raios X convencionais possuem divergências do feixe incidente sempre maiores que 10^{-3} rad [36], que não atende à resolução mencionada. Portanto, para análise das amostras deste trabalho, utilizou-se um difratômetro de raios X de alta resolução, HRXD, Philips X'Pert MRD, instalado no LAS/INPE, que possui um monocromador de quatro cristais de germânio, Ge (220), ao longo do caminho óptico do feixe incidente, para melhorar a resolução da medição. Neste sentido, a presença do monocromador reduz a dispersão espectral para 2×10^{-4} e a divergência angular para $5,7 \times 10^{-5}$ rad. Portanto, o HRXD é próprio para estudar filmes e estruturas epitaxiais correlacionadas. Com o auxílio de motores DC e controle automatizado, pode-se movimentar um goniômetro com deslocamentos acurados de rotação e translação.

O porta-amostra, acoplado ao goniômetro, possui três graus de liberdade, podendo mover-se ao longo da normal (eixo z) à amostra e no plano (xy) da sua superfície. Pode-se variar ω , que corresponde ao ângulo formado entre a direção do feixe incidente e o plano da superfície da amostra, independente do ângulo 2θ medido entre o feixe incidente e o difratado.

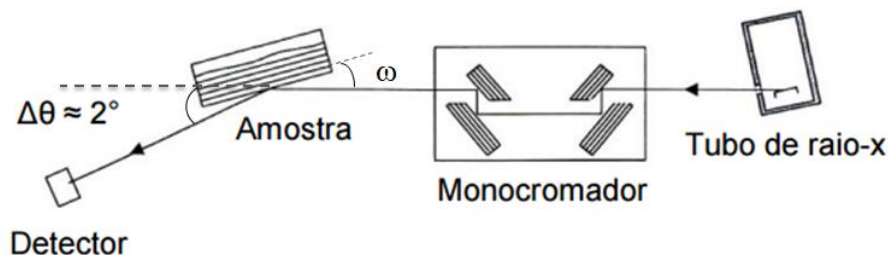


Figura 3.10: Representação esquemática de um difratômetro de raios X de alta resolução na configuração de detector aberto.

Fonte: Adaptado de Okazaki.

A configuração utilizada para as análises deste trabalho foi a de detector aberto (*Rocking Curve*). Isto é, a varredura é feita em torno do ângulo ω , e o detector fica fixo em 2θ com ângulo de abertura igual a 1° . Como mencionado, devido à independência da varredura ω em relação ao ângulo 2θ , é possível observar, com o HDRXD, o alargamento de linhas de raios X quando os planos cristalográficos não são perfeitamente orientados.

3.5 Fotocondutividade

O fenômeno de fotocondutividade, descrito no Capítulo 2, pode ser observado aplicando uma corrente constante na amostra e incidindo luz sobre ela. A resposta da amostra à incidência de luz caracteriza a medida de fotocondutividade.

Para realizar as medições, foi utilizado o método de van der Pauw, apresentado anteriormente, acoplado ao sistema um LED, de modo que a sua luz incida diretamente na superfície da amostra, como ilustra a Figura 3.11.

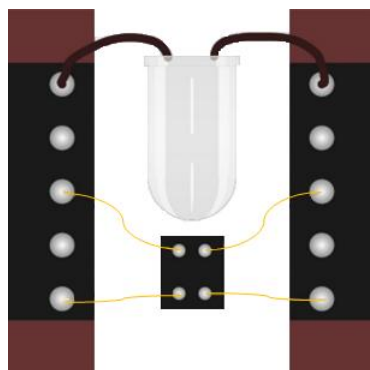


Figura 3.11: Representação esquemática do sistema preparado para medições de fotocondutividade, utilizando o método de van der Pauw.

Fonte: Silva, 2015.

Após o preparo da amostra e do LED no porta-amostra, o conjunto é colocado em um criostato e submetido ao vácuo, por um sistema com uma bomba mecânica, para garantir que a radiação externa e os gases do ambiente não influenciem nos resultados, respectivamente. Em seguida, liga-se o sistema eletrônico e o programa desenvolvido pelo aplicativo *LabView* para definir os parâmetros da medida. Neste programa, é possível determinar o valor de corrente a ser aplicado na amostra e obter, como dados experimentais, os valores de tensão, temperatura e o tempo de medição. A corrente no LED é programada diretamente na fonte de tensão que o alimenta e é ligada quando o sistema de medidas, *tensão x tempo*, apresenta-se estável, assegurando que a resposta observada, a partir de então, seja referente apenas à incidência da luz na amostra. As medições são feitas à temperatura constante, porém em

diferentes valores. O resfriamento é feito com nitrogênio líquido, abrangendo uma faixa de temperatura de 77K a 310K.

As medidas de fotocondutividade deste trabalho foram realizadas no Laboratório de Caracterização Eletro-Óptica de Materiais, na Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI). O sistema conta com um criostato, APD Cryogenics, Huntington EV –100 SF.

A transferência do nitrogênio líquido é feita por diferença de pressão entre o interior do criostato e o meio externo. A circulação do nitrogênio dentro do criostato é feita por meio de capilares até próximo à região onde o sistema amostra + LED está. Um controlador de temperatura é conectado a um aquecedor e a um par de sensores de temperatura existentes no interior do criostato. O equipamento utilizado para esta finalidade foi o controlador Scientific Instruments, modelo 9650, que se baseia no conceito PID (Proporcional-Integral-Derivativo).

A parte eletrônica conta com uma fonte de corrente Keithley 237, um multímetro Keithley 2001 e um sistema de chaveamento Keithley 7001 com *Hall Effect Card* integrada, modelo 7065. O LED é alimentado por uma fonte Yokogawa 7651. Os sistemas são acoplados a um microcomputador, placa GPIB, para aquisição dos dados. A fonte medidora Keithley 237 atua em escalas de corrente desde $\pm 1,0\text{nA}$, com passo de 100fA até $\pm 100,0\text{mA}$, com passo de $10\mu\text{A}$ e com escalas de tensão desde $\pm 1,1\text{V}$, com resolução de $10\mu\text{V}$, até $\pm 1100,0\text{V}$, com resolução de 10mV . A fonte Keithley 2001, que faz a leitura da tensão na amostra, atua como um multímetro de 7 1/2 dígitos; faixa de 200mV , resolução de $10\mu\text{V}$ até 200V e resolução de 10mV .

A fim de se atenuar ao máximo os possíveis ruídos e/ou erros de medição, todos os equipamentos, utilizados neste trabalho, são mantidos com calibração minuciosa. Assim, é possível garantir que os resultados obtidos são reprodutíveis.

3.6 Efeito Hall

As medições de efeito Hall foram realizadas no sistema Hall Keithley 80A, instalado no LAS/INPE. Essa medição é feita, primeiramente, pegando-se uma parte clivada da amostra e soldando quatro fios de ouro com pequenos pedaços de índio, seguindo o método de van der Pauw, na sua superfície, Figura 3.12. As extremidades livres dos fios de ouro são soldadas com estanho em um porta-amostra para ser conectado ao sistema remoto que realizará as medições das tensões e das correntes.

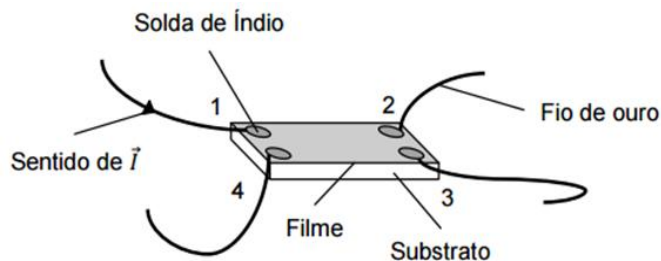


Figura 3.12: Representação esquemática dos contatos feitos, utilizando-se o método de van der Pauw, para medidas de efeito Hall.

Fonte: adaptada de Okazaki, 2015.

Preparados os contatos, o porta-amostras é levado até um criostato de ciclo fechado de hélio gasoso e, neste sistema, a temperatura pode variar entre 12 e 450K. Medições dependentes da temperatura são interessantes, pois a mobilidade Hall varia com a temperatura da amostra.

Todos os parâmetros iniciais das medições são controlados remotamente por um programa desenvolvido no LAS/INPE, como, por exemplo, o tempo de leitura e o valor da corrente aplicada na amostra. Este programa fornece como resultados de medições, os valores de tensão e corrente na amostra. A partir desses dados, é possível calcular a resistividade, a concentração de portadores e a mobilidade Hall para cada valor de temperatura na amostra.

3.7 Medições de Resistência Elétrica via PPMS

A resistência do filme $p\text{-Pb}_{0,56}\text{Sn}_{0,44}\text{Te}$ foi mensurada no Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (PPMS – *Physical Property Measurement System*) da QuantumDesign. Este equipamento foi adquirido recentemente pelo grupo de pesquisa da UNIFEI e consistebasicamente de uma estação para medidas de magnetotransporte, com circuito fechado de hélio e linha de recuperação interna. A faixa de operação, em temperatura, é de 1,9 a 300K e em campo magnético é de 0 a 9 Tesla.

O PPMS, ilustrado na Figura 3.13, possui uma câmara criogênica constituída de um reservatório de hélio líquido, aquecedor e sensores de temperatura, bomba de vácuo, bobina supercondutora e plugue para encaixe do porta-amostras. O controle é feito remotamente por um aplicativo próprio da Quantum Design.



Figura 3.13: Equipamento de medição de propriedades físicas da Quantum Design.
Fonte: fabricante.

Para as medições de resistência elétrica foi utilizado o método de van der Pauw, descrito a Seção 2.5.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados experimentais durante o desenvolvimento das atividades de pesquisa. Imagens obtidas por RHEED durante o crescimento dos filmes; imagens de AFM e análises da difração de raios X, compõem a parte de caracterização estrutural dos filmes. As medições de fotocondutividade, realizadas em diferentes temperaturas e com dois tipos de fonte de luz, LED azul e infravermelho, e medições de efeito Hall são apresentadas. A análise dos dados experimentais é feita utilizando os modelos teóricos existentes e por meio da comparação com os resultados existentes na literatura. Vê-se que o efeito de fotocondutividade negativa revela a existência de um nível de defeito na região do *gap* de energia que altera de forma significativa as taxas de geração e recombinação de portadores. Propõe-se um modelo qualitativo para explicar o fenômeno observado. Este modelo também tem o suporte teórico dos cálculos das taxas de geração e recombinação.

4.1 Caracterização Estrutural

Nessa seção, são apresentados os resultados das investigações referentes às características morfológicas das amostras, através das análises das imagens de RHEED e AFM. Também, são apresentados os resultados obtidos de medições de difração de raios X de alta resolução, com vistas à determinação do parâmetro de rede dos filmes, bem como a determinação da concentração mais provável da liga, dentre outras informações apresentadas a seguir.

4.1.1 Difração de Elétrons de Alta Energia, Refletidos

Os filmes de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ foram crescidos em um sistema Riber 32P, por epitaxia de feixe molecular (MBE), cuja técnica está descrita na Seção 3.1. Nesta circunstância, a composição nominal dos filmes pode ser estabelecida pela razão entre a pressão equivalente dos feixes (BEP, sigla em inglês) das células, neste caso, de PbTe e SnTe, isto é [1]:

$$x = \frac{BEP^{(SnTe)}}{BEP^{(PbTe)} + BEP^{(SnTe)}} \quad (4.1.1)$$

Contudo, a par do fato de que nem todo particulado colidente na superfície da amostra é efetivamente incorporado³ ao filme, o valor mais provável da concentração do filme é determinado com base no parâmetro de rede da liga, obtidos pela análise dos resultados de difração de raios X. Assim, a concentração de estanho, Sn, nos filmes de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ é determinada, medindo-se o parâmetro de rede da liga por difração de raios X e considerando a dependência linear do parâmetro de rede com a composição da liga, pseudobinária, contida entre os extremos: $x = 0$, $PbTe$ ($a_{PbTe} = 6,426 \text{ \AA}$) e $x = 1$, $SnTe$ ($a_{SnTe} = 6,327 \text{ \AA}$).

Os filmes foram crescidos em um substrato de BaF_2 , recém clivado no plano (1 1 1). Depois de levar a efeito os procedimentos rotineiros que incluem desde a adesão das lâminas de BaF_2 ao porta amostra até a limpeza térmica a 300°C , por 10 minutos, na câmara de crescimento, descritos na Seção 3.1, a deposição epitaxial do filme teve seu início. No decorrer do processo, o crescimento foi monitorado pela técnica, *in situ*, de RHEED, descrita no Capítulo 3.2.

Algumas imagens representativas de padrões de RHEED, registradas ao longo da deposição, estão reportadas nas Figuras 4.2 e 4.3. A título de informação, a Figura 4.1 auxilia, com explicações adicionais, o entendimento correto dessas imagens projetadas na tela fluorescente, em diferentes instantes de espessamento do filme.

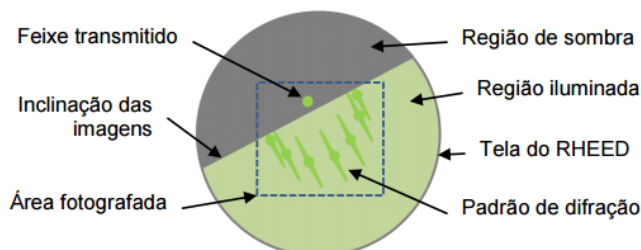


Figura 4.1: Representação esquemática do padrão de RHEED observado na tela de fósforo.
Fonte: Okazaki, 2015.

O desenho esquemático ilustrado na Figura 4.1 mostra detalhes de um padrão genérico formado pela difração de elétrons de alta energia emergentes de incidência rasante. Em conformidade com a construção de Ewald para explicar a imagem de difração, Seção 3.2, este padrão é composto por um semicírculo de pontos alongados, como linhas perpendiculares à margem que delimita a região de sombra. O espaçamento entre essas linhas é inversamente proporcional ao distanciamento dos planos atômicos na rede real, em uma possível direção azimutal. Na verdade, o semicírculo, de acordo como representado na figura, exemplifica um padrão de difração com um pequeno deslocamento na direção azimutal, ao contrário das

³ A fração, S_c , de partículas incorporadas (P_i) em relação às colidentes (P_c) é por definição o coeficiente de adesão (*Sticking coefficient*, $S_c = \frac{P_i}{P_c}$), que depende da temperatura, da área parcialmente recoberta, da particularidade estrutural e da energia cinética dos feixes.

imagens fotografadas (Figuras 4.2 e 4.3) que foram tomadas na direção azimutal correta. A região de sombra se destaca do fundo uniforme originado do espalhamento inelástico dos elétrons, que no desenho se identifica pelo nome de região iluminada. O ponto visível na região de sombra refere-se ao feixe transmitido. Esses padrões são analisados qualitativamente pela observação visual.

As figuras a seguir, mostram padrões de difração, adquiridos em instantes distintos, durante o crescimento de filmes de $p\text{-Pb}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}\text{Te}$. A quantidade de material depositado por unidade de tempo, ou taxa de deposição, foi de $1,41 \text{ \AA/s}$. A série de cinco amostras, com filmes epitaxiais de diferentes espessuras foi preparada variando-se apenas o tempo de sublimação, com os demais parâmetros inalterados.

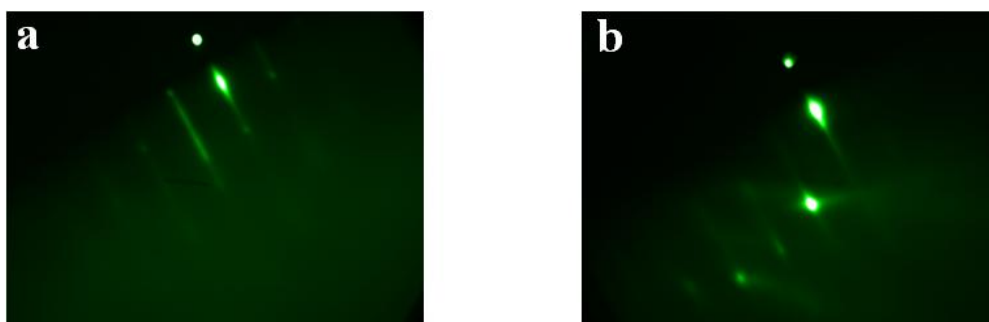


Figura 4.2: Imagens dos padrões de RHEED obtidos durante o crescimento da amostra 15079 em: (a) 18 minutos e (b) 118 minutos.

Como esperado, o crescimento epitaxial de ligas $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ sobre BaF_2 (111), independente da composição, x , de estanho, inicia-se no modo de Volmer-Weber, com a formação de ilhas, fomentadas pela condensação de seus constituintes [7]. Nesta situação, não ilustrada com imagem, o padrão de difração apresenta-se como um conjunto de pontos transmitidos sobre a tela fluorescente. É providencial lembrar que este padrão por transmissão é produzido pela transposição de elétrons no topo das ilhas.

À medida que a deposição prossegue, essas ilhas de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ gradualmente coalescem formando uma camada epitaxial, com dezenas de monocamadas de espessura. Nesta circunstância, o padrão de difração, caracterizado pelos pontos, começa enfraquecer e passa a ser substituído por alguns pontos mais intensos e alongados, padrão peculiar durante o assentamento de superfície plana, mas ainda com dada rugosidade, como mostrado na Figura 4.2(a). Deve-se salientar que esta imagem registra o assentamento de aproximadamente 412 ML, medradas ao longo dos primeiros 18 minutos de deposição. Também, como já mencionado, tanto o alongamento dos pontos, em formato de linhas, quanto seus

espessamentos decorrem da rugosidade da superfície e da dispersão em energia do feixe eletrônico.

Após o aumento da espessura do filme em 1 μ m (2703 ML), a imagem de RHEED, mostrada na Figura 4.2(b), apresenta um padrão de pontos, menos alongados, alinhados em uma semicircunferência, indicando a formação de uma superfície plana quase atômica perfeita, que distingue o modo de crescimento camada a camada, ou Frank-van der Merwe. Essas duas imagens citadas correspondem à amostra 15079.

As imagens reunidas na Figura 4.3 ilustram o padrão de difração, observado na tela de RHEED, no final do crescimento dos filmes de p -Pb_{0,6}Sn_{0,4}Te, assim, em situação semelhante ao registrado na Figura 4.2(b), mas atinente as quatro outras amostras que compõem a série. As imagens 4.3(a) e 4.3(b) correspondem às amostras: 15080, cujo filme com espessura de 100nm foi crescido em 12 minutos, e 15081, com espessura de 50nm, preparado em 5 minutos e 55 segundos. Em ambas as imagens, os padrões de difração se assemelham e revelam a presença de superfície plana, característico no modo de crescimento camada a camada.

As Figuras 4.3(c) e 4.3(d) correspondem às amostras: 15082, que contém um filme epitaxial de 10 nm, assentado no tempo de 1 minuto e 11 segundos, e 15083, com espessura de 30nm, depositado durante 3 minutos e 33 segundos. Diferentemente dos padrões anteriores, o reduzido tempo de deposição não possibilitou a coalescência absoluta do filme epitaxial, haja vista que a deposição de Pb_(1-x)Sn_(x)Te sobre BaF₂ começa por nucleações de ilhas, *i. e.*, no modo Volmer-Weber. Também, a título de informação, há que se ressaltar que, dentre a série, apenas o filme da amostra 15082 apresenta-se tensionado, ou pseudomorfo.

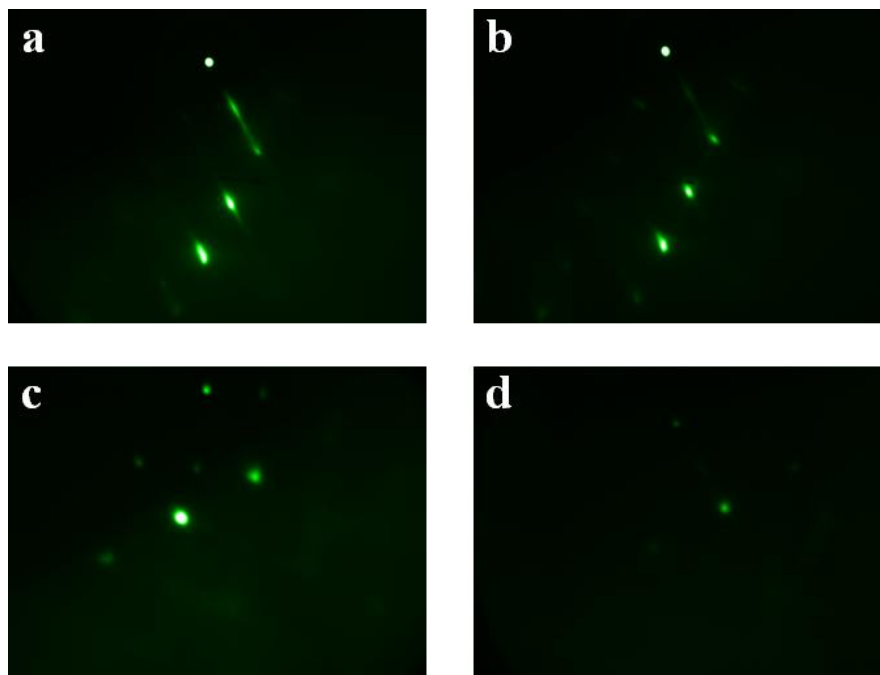


Figura 4.3: Imagens dos padrões de RHEED do final do crescimento da amostra: (a) 15080 – 100nm; (b) 15081 – 50nm; (c) 15082 – 10nm e (d) 15083 – 30nm.

Com base nas informações apresentadas, nota-se que o RHEED é uma ferramenta indispensável que permite, em tempo real, a análise qualitativa da morfologia superficial dos filmes epitaxiais. Contudo, a abrangência de sua análise se completa com diagnósticos adicionais derivados de outras técnicas de caracterização de superfície, *ex situ* e/ou *in situ*, como, por exemplo, imagens de microscopia de força atômica.

4.1.2 Microscopia de Força Atômica

Os filmes epitaxiais, depois de crescidos, foram examinados, *ex situ*, por meio de imagens de microscopia de força atômica (AFM), descrita na Seção 3.3. As imagens topográficas dos filmes foram obtidas no modo de contato intermitente (*tappingmode*).

Algumas imagens representativas dos filmes da série em estudo são apresentadas na Figura 4.4. Comparando as imagens, do mosaico composto pelos quadros de (a) a (e), que se diferenciam pela espessura do filme: 1 μ m (15079); 100 nm (15080); 50 nm (15081); 10 nm (15082) e 30 nm (15083), respectivamente, faz-se notório que a rugosidade da superfície diminui com o espessamento do filme. Por isso, é oportuno enfatizar que esta observação corrobora com a análise qualitativa explicitada, pelos padrões de difração, na tela do RHEED.

Ainda com atenção na Figura 4.4, as imagens (a) e (b) evidenciam a presença de discordâncias, reveladas por vazios em baixo relevo. Aspectos peculiares quanto ao início da deposição de sais de chumbo sobre BaF₂, como citado, caracterizam-se pelo modo de Volmer-

Weber, onde as ilhas de agregados, isentas de discordância⁴, surgem como núcleos ativos na superfície do substrato. A maior parte da deformação, devido ao descasamento do parâmetro de rede (3,4% para $\text{Pb}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}\text{Te}/\text{BaF}_2$), é acomodada por uma distorção elástica das ilhas. No entanto, quando estas ilhas excedem um determinado volume crítico e começam coalescer entre si, arcos de discordâncias, que se nucleiam nos extremos das ilhas, rapidamente expandem-se para originar segmentos de discordâncias na interface do filme com o substrato. Uma vez que os extremos dos arcos precisam se conectar a superfície livre do filme, uma alta concentração de discordâncias do tipo parafuso conserva-se na superfície como resultado do processo de deformidade da relaxação.

As imagens na Figura 4.4 (a) e (b) evidenciam também o decréscimo na densidade das discordâncias com a espessura crescente do filme. A explicação fundamenta-se na interação elástica das discordâncias, que ocorre através do seu campo de deformação da rede, de longo alcance, onde as discordâncias, com vetores de Burgers⁵ antiparalelo, atraem-se mutuamente com intensidade de força inversamente proporcional à distância de separação. Consequentemente, as discordâncias com vetores de Burgers opostos aniquilam-se durante a confluência, levando à redução da densidade de discordâncias à medida que o crescimento prossegue. No entanto, na imagem da Figura 4.4(c) a presença das discordâncias não são ainda perceptíveis devido à morfologia da superfície do filme, que se encontra em processo evolutivo de coalescência, e por isso dificulta identificá-las com nitidez.

Em particular, as imagens da Figura 4.4 (d) e (e), em conformidade com a informação do RHEED, apresentam superfícies rugosas em processo de transformação do modo crescimento em ilhas para o camada a camada, porém ainda em estágio muito remoto.

⁴Também denominada deslocação, são imperfeições lineares, relacionadas com os fenômenos de escorregamento de planos cristalinos. A deformação plástica de uma estrutura cristalina pode ocorrer pelo deslizamento de planos de átomos com relação a outros. A discordância é do tipo de cunha ou aresta, quando o vetor de Burgers é perpendicular à linha de discordância, e é chamada de parafuso ou hélice, quando o vetor de Burgers é paralelo à linha de discordância. O vetor de Burgers expressa a magnitude e a direção da deformação da estrutura cristalina.

⁵Corresponde à distância de deslocamento dos átomos ao redor das discordâncias

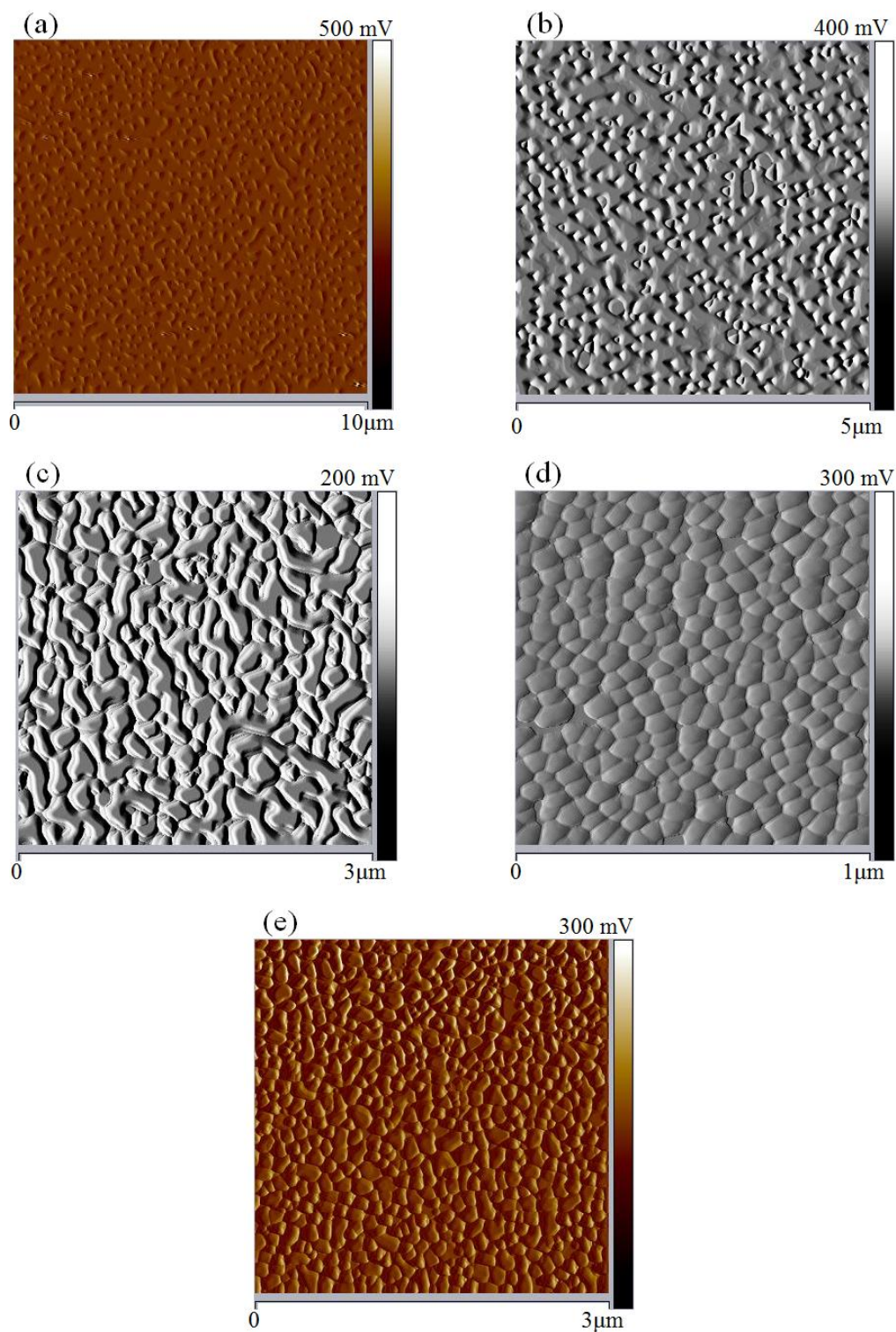


Figura 4.4: Imagens de AFM obtidas para as amostras: (a) 15079 – 1 μm; (b) 15080 – 100nm; (c) 15081 – 50nm; (d) 15082 – 10nm e (e) 15083 – 30nm.

A título de informação, se for comparado, por exemplo, a morfologia superficial do filme mais espesso da série, *i.e.*, 1 μm (15079) com a do filme de 10nm (15082), por meio de imagens de AFM, em três dimensões, como ilustrado na Figura 4.5 (a) e (b), respectivamente,

nota-se a distinção aparente no caso (a) de uma superfície plana marcada por discordâncias enquanto em (b) prevalece a morfologia em ilhas.

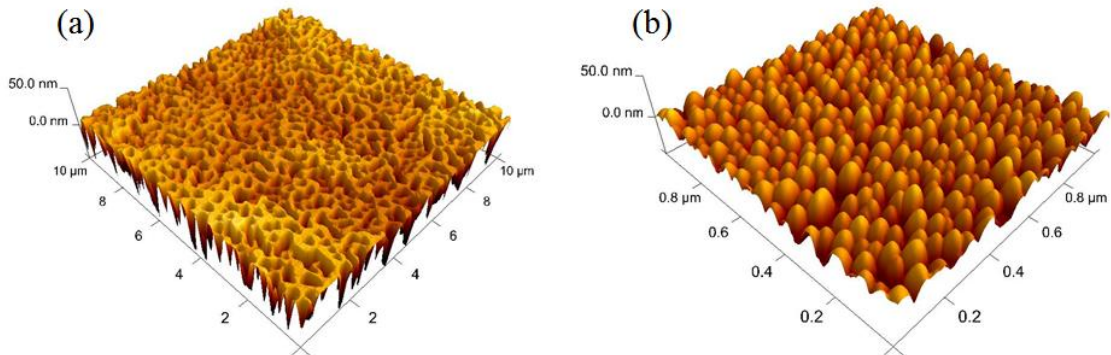


Figura 4.5: Imagens em 3D obtidas pelo AFM das amostras: (a) 15079 – $1\mu\text{m}$ e (b) 15082 – 10nm .

4.1.3 Difração de Raios X de Alta Resolução

A largura de meia altura (FWHM) da varredura *Rocking Curve* de difração de raios X é uma medida sensível ao grau de ordenamento dos planos cristalinos, podendo, por isso, ser considerado como uma medida da qualidade estrutural do filme epitaxial. Com este propósito, os filmes de $\text{Pb}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}\text{Te}$ foram caracterizados por difração de raios X de alta resolução (HRXRD), descrita no Seção 3.4. Utilizando o difratômetro PANalyticalX'Pert MRD obteve-se os picos, ou linhas, de difração a partir de varreduras $\omega/2\theta$ em torno da reflexão de Bragg (2 2 2), como mostra a Figura 4.6. Além dos picos das ligas de $\text{Pb}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}\text{Te}$, com espessuras diferentes, a Figura 4.6, também explicita o pico do BaF_2 pertinente ao substrato.

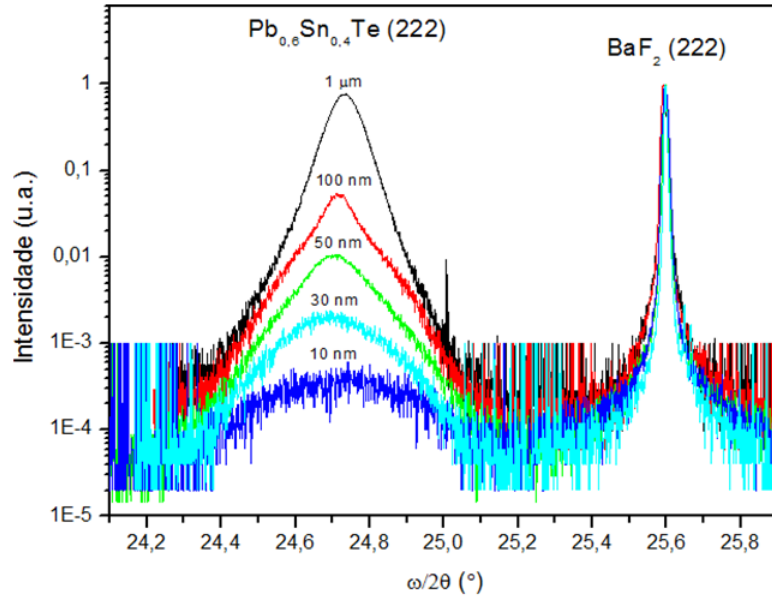


Figura 4.6: Gráfico da varredura $\omega/2\theta$ em torno do pico de Bragg (2 2 2) dos filmes de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ variando a espessura.

As FWHM encontrados para os filmes de $Pb_{0,6}Sn_{0,4}Te$ estão apresentados na Tabela 4.1. Os parâmetros de crescimento desta liga pseubinária foram balizados a partir de crescimentos distintos de $PbTe$, com FWHM igual a $42''$, e $SnTe$, com $166''$, e espessuras de $1,9 \mu m$. Em conformidade com os resultados de RHEED e AFM, é possível observar, na Figura 4.6, um aumento da FWHM dos filmes à medida que as suas espessuras decrescem. A qualidade cristalina é inversamente proporcional ao valor de FWHM, isto é, quanto maior for a qualidade cristalina do filme, menor deve ser o valor de FWHM.

Outra análise que pode ser feita a partir dos gráficos de difração é a da posição dos picos do filme depositado. Isso pode ser feito tomando o pico teórico do substrato em uma determinada reflexão como referência, $\theta_{BaF_2Teórico}$, e medindo a separação angular $\Delta\theta$ entre os picos observados na HRXRD. Então, tem-se a relação [36]:

$$\theta_{filme} = \theta_{BaF_2Teórico} - \Delta\theta. \quad (4.1.2)$$

Estes valores podem ser utilizados para a determinação dos parâmetros de rede dos filmes investigados, como será mostrado a seguir.

Os parâmetros de rede dos filmes podem ser obtidos pela relação de Bragg, descrita na Seção 3.4. Utilizando a Equação 4.1.2, pode-se encontrar a posição angular do pico do filme no cálculo do parâmetro de rede do filme,

$$a_{filme} = \frac{n\lambda \sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2\text{sen}\theta_{filme}}. \quad (4.1.3)$$

Os valores calculados dos parâmetros de rede são apresentados na Tabela 4.1. Observa-se que os parâmetros de rede encontrados oscilaram pouco, perto do valor de referência, que deve ser um valor intermediário entre os parâmetros de rede do PbTe (6,462Å) e do SnTe (6,327Å).

A composição mais provável dos filmes pode ser determinada utilizando-se uma relação entre os parâmetros de rede, tabelados, dos compostos binários, PbTe e SnTe, e o parâmetro de rede da liga pseudobinária, $\text{Pb}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}\text{Te}$, calculado anteriormente. A equação a seguir fornece essa relação [7]:

$$x = \frac{a_{(\text{PbTe})} - a(x)}{a_{(\text{PbTe})} - a_{(\text{SnTe})}}. \quad (4.1.3)$$

Na Tabela 4.1 são apresentados os valores das concentrações mais prováveis dos filmes de $\text{Pb}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}\text{Te}$.

Tabela 4.1: Dados da espessura (e); largura a meia altura (FWHM); posição angular do pico do filme (θ_{filme}), parâmetro de rede (a) e concentração mais provável de estanho (x) para várias amostras.

Amostra	e (nm)	FWHM (")		θ_{filme} (°)	a (Å)	x
		PbSnTe (222)	BaF2 (222)			
15079	1000	332,2	22,2	24,6321	6,402	0,44
15080	100	374,5	48,5	24,6071	6,408	0,40
15081	50	642,9	37,1	24,6041	6,409	0,39
15083	30	1033,1	23,3	24,5901	6,413	0,37
15082	10	1521,4	49,7	24,6371	6,401	0,45

A par da espessura limitada dos filmes de $\text{Pb}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}\text{Te}$ que compõem a série em estudo, a dispersão nos valores encontrados não comprometem os resultados deste trabalho.

4.2 Caracterização Elétrica

Nesta seção, são apresentados os resultados da caracterização elétricas da amostra 15079, que é um filme de $\text{Pb}_{0,56}\text{Sn}_{0,44}\text{Te}$, do tipo *p*, e que tem espessura de 1µm. Essa etapa consiste nas medições de efeito Hall e fotocondutividade. A resistência elétrica foi mensurada em baixas temperaturas, via PPMS, para verificar a existência de possíveis novos efeitos.

Para ambas as medições, foi utilizado o arranjo experimental do método de van der Pauw, como mostra a Figura 4.7, descrito na Seção 2.5. Os fios de ouro são soldados com contatos de índio e o LED é posicionado próximo à superfície da amostra.



Figura 4.7: Foto do arranjo experimental utilizado para as medições de efeito Hall e fotocondutividade.

4.2.1 Efeito Hall

As medições de efeito Hall deste trabalho, descritas na Seção 3.6, foram realizadas no sistema Hall Keithley 80A, instalado no LAS/INPE. Foram obtidas as curvas de mobilidade, resistividade e concentração de portadores, para temperaturas entre 12 e 350K. O resfriamento do sistema foi realizado montando o porta-amostras no criostato de ciclo fechado de hélio gasoso.

A amostra investigada nas medições de transporte elétrico foi a 15079, que é um filme de $\text{Pb}_{0,56}\text{Sn}_{0,44}\text{Te}$, do tipo p , com espessura de $1,0\mu\text{m}$. Essa amostra foi escolhida para a caracterização elétrica por ter apresentado os melhores contatos no que diz respeito ao baixo ruído e comportamento ôhmico. A curva de resistividade dessa amostra é apresentada na Figura 4.8, a seguir.

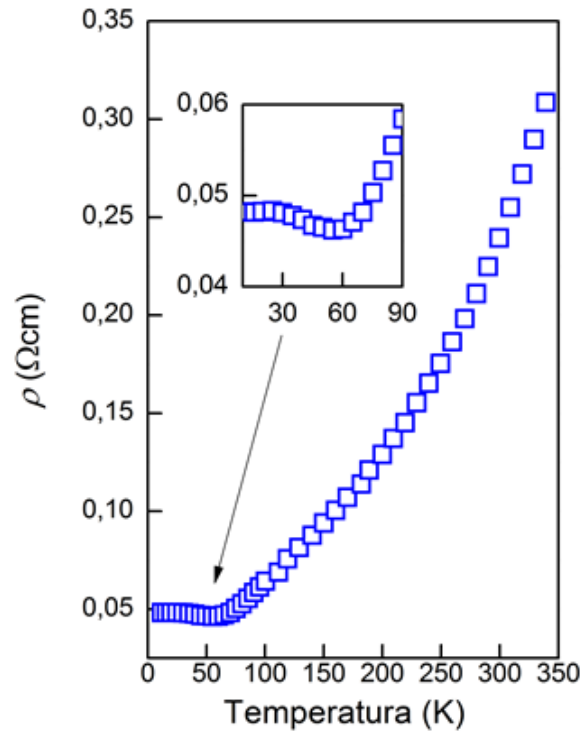


Figura 4.8: Curva de resistividade da amostra de $\text{Pb}_{0,56}\text{Sn}_{0,44}\text{Te}$, obtidas por medições de efeito Hall, o *inset* dessa figura indica a região onde há mudança no comportamento da curva, devido a inversão de bandas.

A Figura 4.8 mostra a curva da resistividade em função da temperatura onde é possível notar uma mudança no comportamento da amostra, para temperaturas abaixo 60K. Observa-se que a resistividade da amostra decresce com a diminuição da temperatura, apresentando comportamento metálico, até que se atinja um valor mínimo, o qual, segundo Dixon e Bis, é suposto estar relacionado à temperatura na qual ocorre a inversão das bandas de valência e de condução [45]. De fato, é possível verificar a inversão de banda ocorre próximo à 60K, para uma liga com concentração de estanho próxima de 40%, observando o comportamento do *gap* de energia, conforme mostrado na Figura 4.9. A equação que relaciona o *gap* de energia com a concentração de estanho e a temperatura é dada, em eV, por [46]:

$$E_g(x, T) = 0.19 - 0.543x + 4.5 \times 10^{-4} \frac{T^2}{(T+50)}. \quad (4.2.1)$$

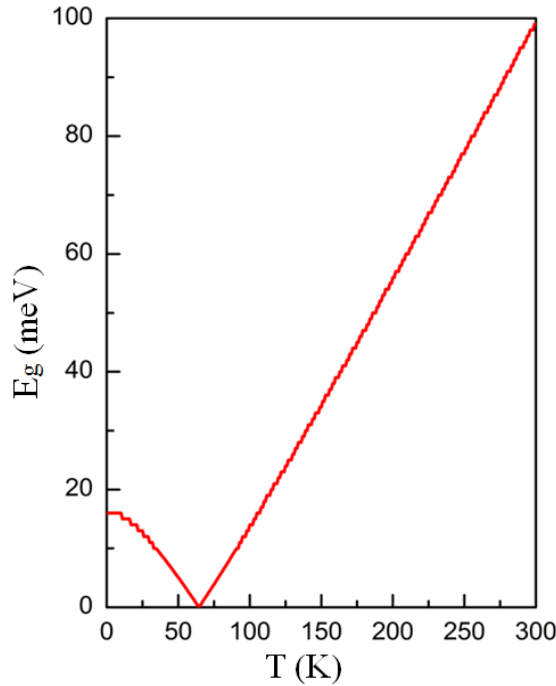


Figura 4.9: *Gap* de energia, conforme a Equação 4.2.1, para $x = 0,4$.

Observa-se que o comportamento da curva do *gap* de energia é semelhante ao comportamento da curva de resistividade, isto é, para temperaturas maiores que 60K, o *gap* de energia aumenta com a temperatura. O valor mínimo de E_g é próximo de 60K e, para temperaturas abaixo deste valor, o *gap* de energia aumenta com o decréscimo da temperatura, evidenciando a inversão de bandas no material.

Em seu trabalho, Dixon e Bis levantaram uma hipótese baseada no pressuposto de que a resistividade seja dependente de E_g , como segue [45]:

$$\frac{d\rho(T,\beta)}{dT} = \frac{\partial\rho(T,\beta)}{\partial T} + \frac{\partial\rho(T,\beta)}{\partial\beta} \frac{\partial\beta}{\partial E_g} \frac{dE_g}{dT}, \quad (4.2.2)$$

onde β representa um parâmetro de espalhamento dependente de E_g . Resulta dessa relação que a mudança do sinal de dE_g/dT no ponto de inversão das bandas produz uma mudança abrupta na dependência da temperatura de ρ , reforçando a evidência da inversão de bandas. Observa-se que a temperatura correspondente ao mínimo de resistividade é a mesma que corresponde ao máximo da mobilidade, como pode ser observado na Figura 4.10(a).

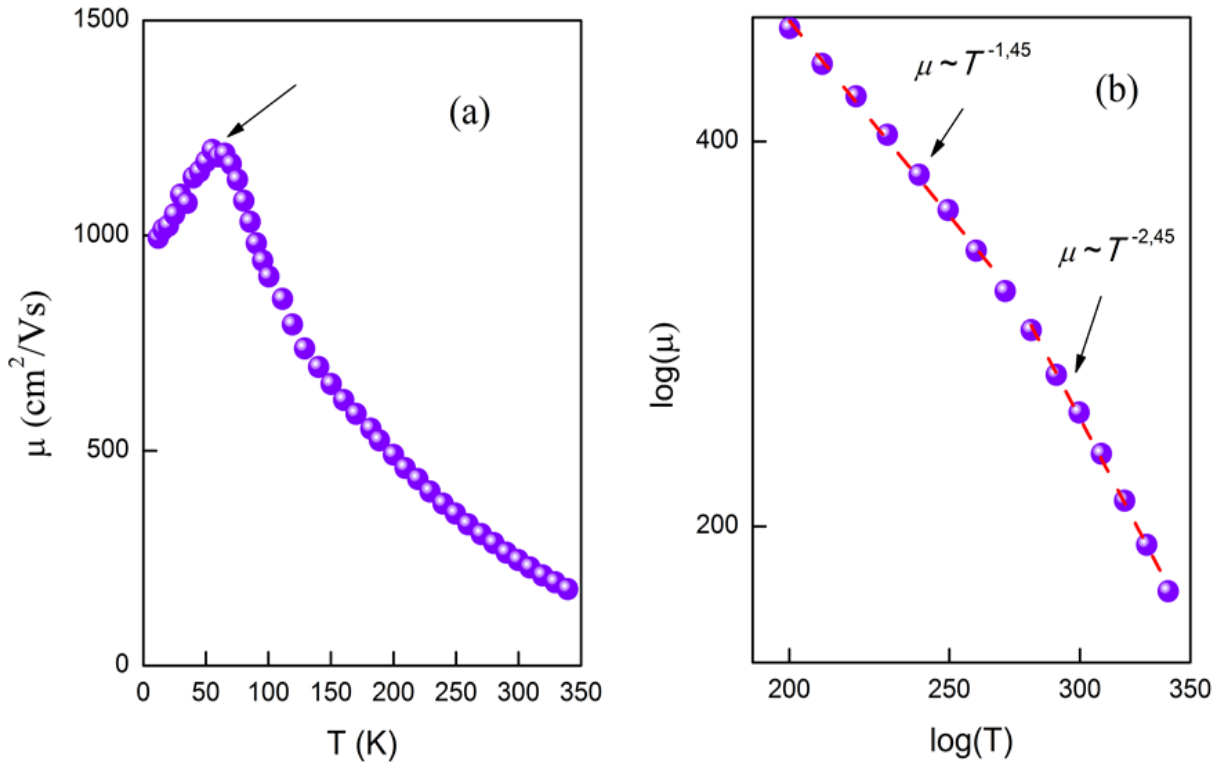


Figura 4.10: Curvas da mobilidade em função da temperatura da amostra 15079. A seta em (a) indica a região onde ocorre a inversão das bandas de valência e condução. Em (b) observa-se a mudança na inclinação da curva de mobilidade para temperaturas entre 190K e 350K.

É possível observar, na Figura 4.10(a), que à medida que a temperatura decresce, a mobilidade de portadores aumenta até, aproximadamente 60K. Assim como nos resultados da resistividade, esse comportamento da mobilidade pode ser associado com o estreitamento do *gap* de energia nesse tipo de amostra [47]. Como visto na Figura 4.9, quanto menor a temperatura, menor é a largura da banda proibida, isto é, menor a energia necessária para promover elétrons da banda de valência para a banda de condução, aumentando os números de elétrons na banda de condução e de buracos na banda de valência. Abaixo de 60K a mobilidade começa a decrescer, devido à ocorrência da inversão das bandas de valência e condução [2].

Uma vez que o aumento da temperatura aumenta o número de fônons na rede, haverá também um aumento de espalhamento dos portadores por eles e, conseqüentemente, uma diminuição da mobilidade. A Figura 4.10(b) mostra a mudança na inclinação da curva de mobilidade, de acordo com a expressão $\mu = AT^{-\alpha}$. Por meio desta figura, é possível verificar duas regiões caracterizadas por diferentes inclinações na curva da mobilidade. Para temperaturas maiores que 270K obtemos $\alpha = 2,45$, o que corresponde a um espalhamento por fônons ópticos [48]. Para as temperaturas menores que 270K, é possível observar que há uma mudança no comportamento da curva, sendo $\alpha = 1,45$, onde o mecanismo de espalhamento

por fônons ópticos é minimizado e o processo de espalhamento passa a ser via fônons acústicos [48], que prevalece até a região próxima à inversão das bandas. Esse efeito pode estar relacionado com a introdução do Sn na liga uma vez que, para o PbTe, o principal mecanismo de espalhamento é por fônons ópticos.

É sabido que existe um nível de defeito localizado dentro do *gap* do PbTe, que atua como nível aceitador, e que este nível se aproxima do máximo da banda de valência com o aumento de Sn na liga [49]. Assim, é possível que este nível atue como centro de espalhamento de buracos e que esse mecanismo se torne mais efetivo quando a temperatura do sistema é reduzida, resultado da prisão de elétrons nesse nível. Esse efeito poderia dar origem a um aumento da concentração de buracos na banda de valência uma vez que os elétrons termicamente excitados começam a ter uma menor probabilidade de retornar à banda de valência, deixando mais estados de buracos disponíveis. De fato, esse efeito é observado na Figura 4.11 onde, embora pequeno, é possível observar um aumento da concentração de buracos.

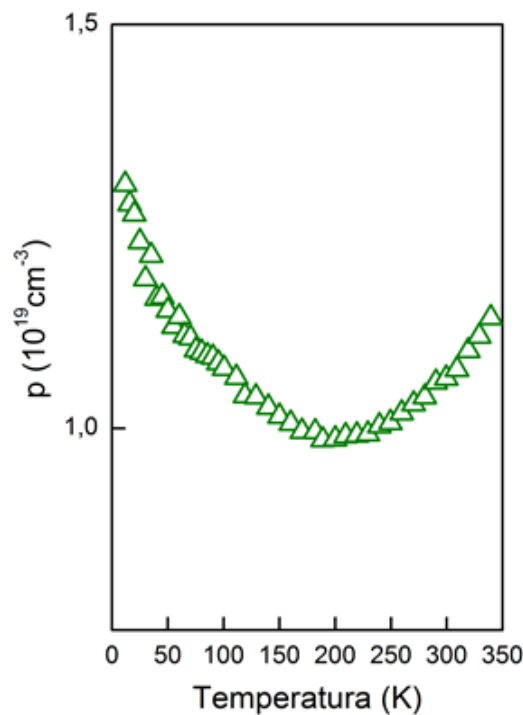


Figura 4.11: Curva da concentração de portadores em função do tempo da amostra 15079.

O aumento da concentração de portadores é observado para temperaturas abaixo de 200K. Esse valor de temperatura (200K) equivale a uma energia térmica de aproximadamente 17meV.

As medições de fotocondutividade foram realizadas para verificar qual seria o efeito da introdução do Sn nas propriedades de fotocondução do PbTe. Em princípio, foi utilizado um LED de cor azul, com energia de excitação superior ao do *gap* de energia. Dessa forma,

as medições de efeito Hall foram repetidas sob iluminação e as correntes aplicadas na amostra e no LED foram de 1,0mA e 10mA, respectivamente.

A fim de se obter informações sobre o LED, foram feitas medições no mesmo, mantendo a corrente constante e variando a tensão aplicada ao LED, à temperatura ambiente. A calibração foi feita multiplicando-se o fator corretivo correspondente a cada comprimento de onda e a intensidade mensurada. Feita a calibração é possível aferir, com certa aproximação a irradiância do LED e sua intensidade. Essas medições foram realizadas no LAS-INPE. O espectro do LED utilizado nessas medidas é apresentado na Figura 4.12. O comprimento de onda de emissão do LED está próximo de 460nm e intensidade de $276\mu\text{W}/\text{m}^2$.

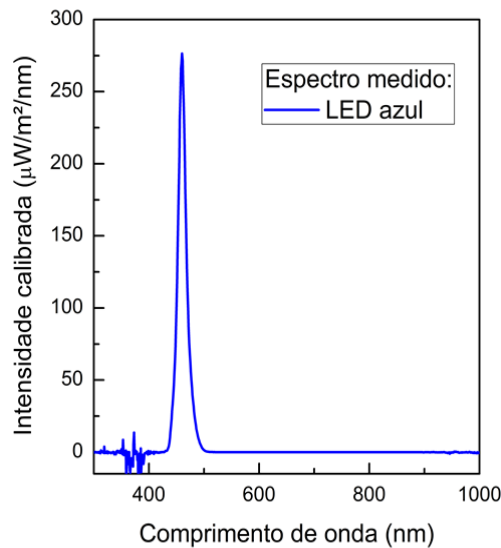


Figura 4.12: Espectro do LED azul.

As curvas da Figura 4.13 apresentam os resultados obtidos para as medições de efeito Hall, com e sem luz, em função da temperatura.

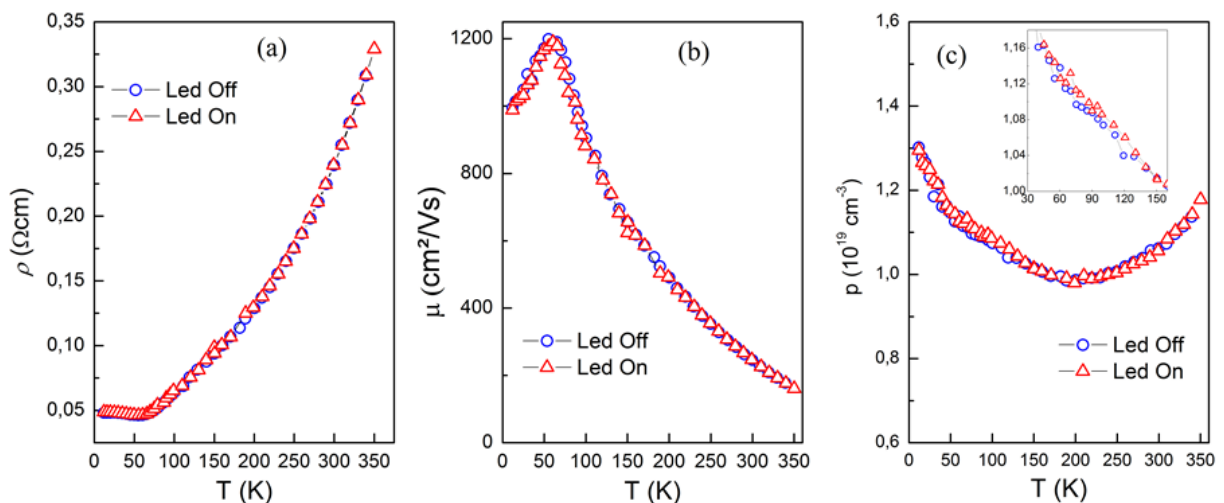


Figura 4.13: Curvas de (a) resistividade; (b) mobilidade e (c) concentração de portadores, nas condições de iluminação (indicado por triângulos) e sem iluminação (indicado por círculos).

De modo geral, é observado que o comportamento das três curvas é semelhante para as medições com e sem radiação. É possível notar que a presença da radiação eletromagnética não alterou muito os comportamentos da amostra de acordo com essa figura. A inserção na Figura 4.13(c) mostra um leve aumento da concentração de portadores quando a amostra se encontra sob iluminação em relação à concentração sem iluminação.

As medições de efeito Hall revelaram que a introdução do Sn altera o comportamento da mobilidade e concentração de portadores para baixas temperaturas. Além disso, essas medições preveem um efeito mais efetivo do nível de defeitos para temperaturas menores que 200K, indicando a existência de espalhamento coulombiano devido ao acúmulo de cargas no nível aceitador no *gap*. Por outro lado, não foi possível verificar nenhuma diferença significativa entre os valores mensurados sob iluminação e os no escuro. É possível que a variação das propriedades elétricas seja muito pequena, de forma que a precisão das medições de efeito Hall não permita que tais variações sejam detectadas. Em alternativa, é possível realizar medições de alta precisão de fotocodutividade com o sistema descrito na Seção 3.5. De fato, como apresentado na próxima seção, a existência do efeito anômalo da condutividade, descrito como fotocondutividade negativa, que no PbSnTe é observada mesmo à temperatura ambiente.

4.2.2 Fotocondutividade

A fim de se investigar a resposta da amostra 15079 à radiação eletromagnética, foram realizadas medições de fotocondutividade, cuja técnica é descrita na Seção 3.5. Essas medições foram realizadas no sistema Keithley 237, instalado no Laboratório de Caracterização Eletro-Óptica de Materiais/UNIFEI.

A amostra 15079, um filme de $\text{Pb}_{0,56}\text{Sn}_{0,44}\text{Te}$, do tipo *p*, foi submetido inicialmente à radiação azul, por meio de um LED com comprimento de onda de 460nm e intensidade de $276\mu\text{W}/\text{m}^2$, cujo espectro foi apresentado na seção anterior. As correntes aplicadas na amostra e no LED foram de 10mA.

As primeiras medições da amostra foram feitas à temperatura ambiente e o resultado pode ser observado na Figura 4.14.

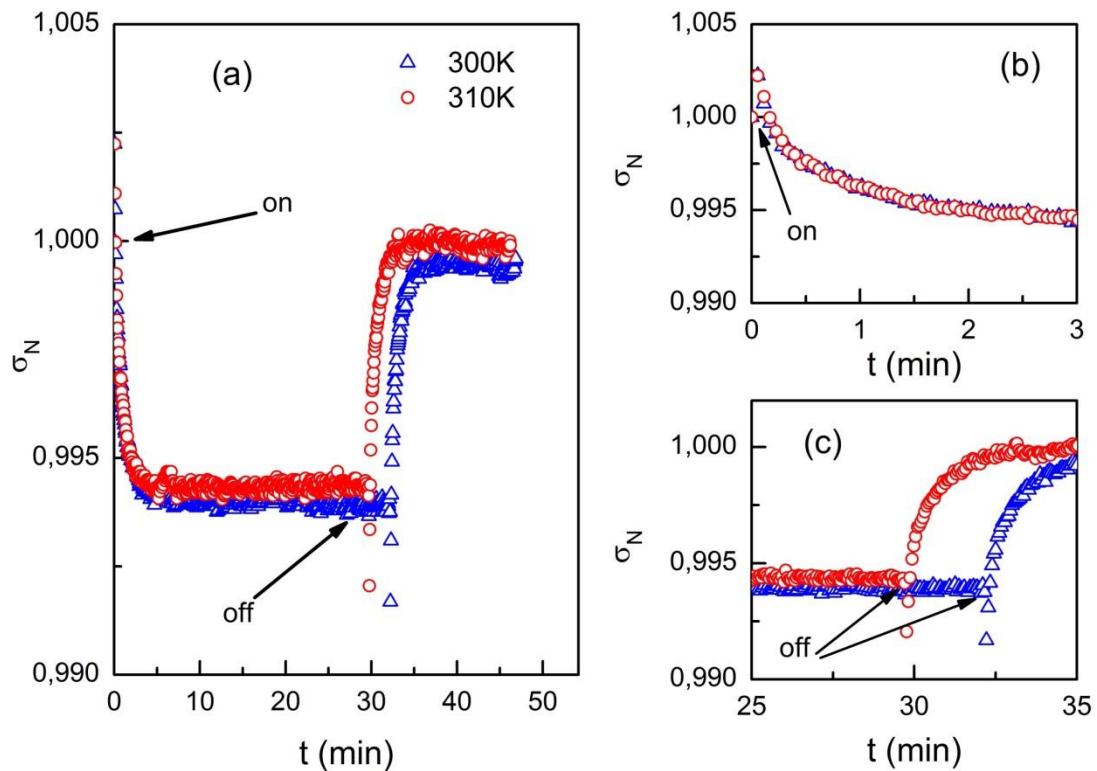


Figura 4.14: Curvas de fotocondutividade da amostra 15079, p-Pb_{0,56}Sn_{0,44}Te, para as temperaturas de 300 e 310K. Em (a) são apresentadas as curvas completas da fotocondutividade, indicando os momentos em que o LED foi ligado e desligado. Em (b) e (c) estão indicados os momentos em que o LED foi ligado e desligado, respectivamente.

A Figura 4.14(a) mostra claramente a existência do efeito de fotocondutividade negativa para as temperaturas de 300K e 310K. Também é possível verificar a presença do efeito de fotocondutividade persistente, já que o sinal leva vários minutos para retornar ao seu valor inicial quando o LED é desligado. Além disso, as curvas apresentam transientes nos instantes próximo do LED ligado e desligado, indicados pelas setas. As Figuras 4.14(b) e 4.14(c) mostram uma aplicação das curvas nos momentos próximos do LED aceso e apagado, onde é possível ver com maior clareza os transientes, citados anteriormente. Comportamento semelhante foi observado em amostras de InN [28], InN:Mg [50] e In₂Se₃[25]. Uma possível explicação para esse comportamento foi dada por Sreekumar *et al.*, sugerindo que, sob iluminação, os elétrons da banda de valência são excitados para níveis situados logo abaixo da banda de condução, o que resulta no aumento da concentração de buracos na banda de valência, levando a uma alta condutividade (observada assim que o LED é aceso). Posteriormente, esses buracos se recombinam com elétrons situados em um nível de impureza próximo à banda de valência, levando a um súbito decréscimo dos portadores. Este processo juntamente com a excitação dos elétrons do nível aceitador criam mais buracos nesse nível, o que atrai elétrons da banda de condução. Esses últimos processos que causam o decréscimo da

condutividade quando a luz é retirada. No caso dos transientes observados na Figura 4.14, quando o LED é aceso e apagado, as taxas de geração e recombinação entre as bandas de valência e de condução devem ser as responsáveis pelo efeito. Entretanto, para a amostra investigada, não foram encontrados níveis próximos à banda de condução. Uma possível explicação para o que foi observado na Figura 4.14 é supor que os elétrons da banda de valência são excitados diretamente para a banda de condução.

A fim de realizar uma investigação mais detalhada do efeito de fotocondutividade foram feitas novas medições para temperaturas compreendidas entre 85 e 300K. A Figura 4.15(a) mostra a fotocondutividade normalizada ($\sigma_N = \sigma_{luz}/\sigma_{escuro}$) em função do tempo, para as diferentes temperaturas.

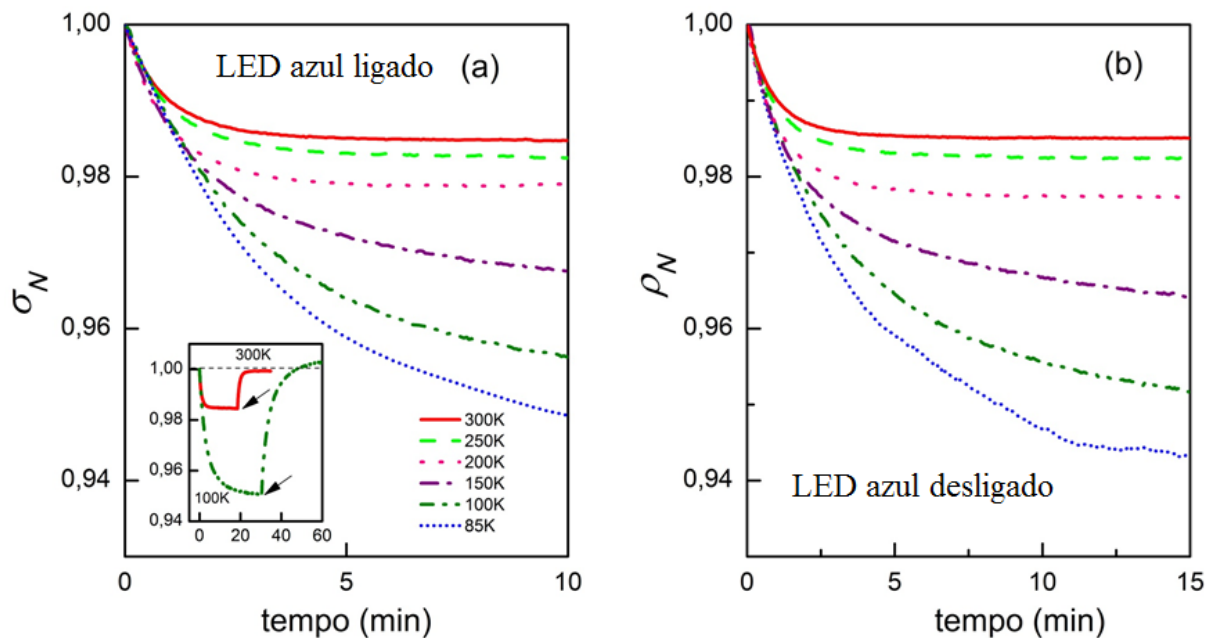


Figura 4.15: Em (a) são apresentadas as curvas de fotocondutividade normalizada em função do tempo, quando a amostra é iluminada. A inserção mostra as curvas da σ_N para 300 e 100K, onde as setas indicam o momento em que o LED foi apagado. Em (b) são apresentadas as curvas de resistividade normalizada ($\rho_N = I/\sigma_N$) do momento em que a iluminação é retirada da amostra.

As curvas da Figura 4.15(a) mostram o efeito de fotocondutividade negativa observado na amostra 15079 com o LED aceso. É possível observar que a amplitude da fotocondutividade negativa aumenta com a queda de temperatura. A inserção nesta figura mostra o ciclo completo da fotocondutividade para as temperaturas de 300 e 100K. As setas indicam o momento em que o LED foi apagado. É possível notar que, após o desligamento do LED, a condutividade não volta ao valor inicial para as temperaturas mais baixas, mas chega a um valor mais elevado. A inserção também mostra que nestas novas medições os transientes observados na Figura 4.14 desaparecem. Esse fato pode ser atribuído a um semi-

envelhecimento que ocorreu durante as medições de efeito Hall, onde a amostra foi aquecida até 350K. Também pode ter sido consequência do efeito de oxidação, que ocorre durante o envelhecimento da amostra.

A Figura 4.15(b) mostra as curvas da resistividade normalizadas ($\rho_N = 1/\sigma_N$) no momento em que a iluminação é removida da amostra, revelando um efeito de fotocondutividade persistente (*persistent photoconductivity* – PPC), que é esperado para compostos baseados em PbTe [30]. O efeito de PPC ocorre devido à mudança na concentração dos portadores livres, induzida pela luz, por certo período de tempo, mesmo depois de se retirar a iluminação. Esse efeito pode ser causado pela presença de níveis de impureza no *gap* do material, que podem ser gerados pela desordem cristalina do filme. A imagem de AFM revelou que há um alto grau de discordâncias no filme, devido ao seu pouco espessamento. Esses níveis de impureza atuam como armadilhas (*traps*) para os elétrons e buracos, influenciando diretamente no mecanismo de recombinação dos mesmos. Esse mecanismo se torna mais efetivo para temperaturas mais baixas, reforçando o aprisionamento dos portadores de carga. Para temperaturas mais altas, a energia térmica pode ser da ordem da profundidade, em energia, da armadilha, facilitando a liberação dos portadores para estados livres. De fato, para temperaturas mais baixas, o tempo de recombinação aumenta, evidenciando um maior aprisionamento dos portadores de carga, conforme pode ser observado na Tabela 4.2.

Uma forma de investigar a presença de níveis de impureza é determinando a energia de ativação, ΔE , a partir do cálculo dos tempos de recombinação dos portadores, τ . Os valores de τ podem ser obtidos das curvas de decaimento da resistividade, assim que a iluminação é retirada da amostra, conforme mostrado na Figura 4.15(b). A equação a seguir expressa a relação da condutividade ($\sigma = \rho^{-1}$) com o tempo de recombinação [30],

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (4.2.3)$$

onde $\sigma(t)$ é a condutividade dependente do tempo e σ_0 é a condutividade na ausência de iluminação. Para extrair os valores de τ foram feitos ajustes exponenciais ($y = y_0 + Ae^{-x/t}$) nas curvas de resistividade da amostra, quando é retirada a sua iluminação. O parâmetro t do ajuste é o análogo ao tempo de recombinação τ da Equação 4.2.3. Os tempos de recombinação obtidos para cada temperatura estão indicados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Tabela dos tempos de recombinação relativos a cada temperatura, extraídos das curvas da Figura 4.15(b).

Temperatura (K)	τ (s)
300	58,8
250	75,0
200	76,9
150	118,7
100	264,4
85	288,5

Obtidos os tempos de recombinação relativos a cada temperatura, é possível determinar a energia de ativação, ou ionização. A Equação 4.2.4 descreve a relação entre os tempos de recombinação e a energia a ser determinada:

$$\frac{1}{\tau} = N_c \beta_n \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (4.2.4)$$

onde N_c é a densidade de estados na banda de condução, β_n é o coeficiente de captura dos elétrons pelas armadilhas, e ΔE é a sua energia de ionização.

A fim de se determinar a energia de ionização, aplica-se o logaritmo natural na Equação 4.2.4 e tem-se:

$$\ln\left(\frac{1}{\tau}\right) = \ln(N_c \beta_n) + \left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right). \quad (4.2.5)$$

Dessa forma, tomando o ajuste linear da curva de $\ln(\tau)$ em função de $1/k_B T$, Figura 4.16 a seguir, e obtém-se o valor da energia de ionização, ΔE .

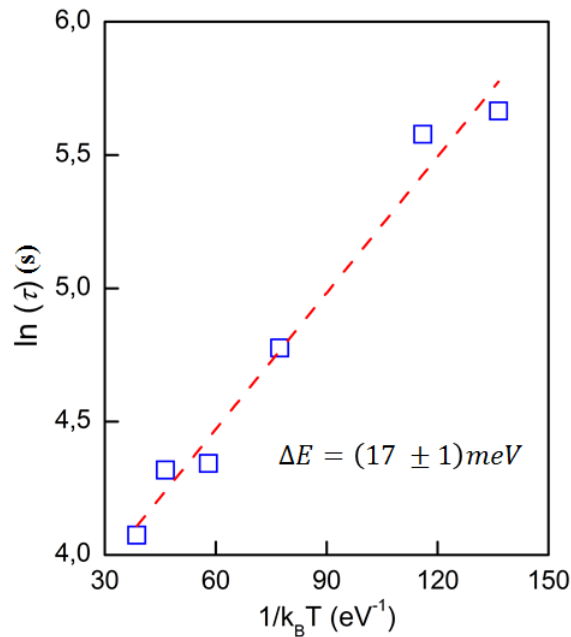


Figura 4.16: Curva do $\ln(\tau)$ em função de $1/k_B T$.

O valor encontrado para ΔE é de 17meV. Este valor corresponde à energia das armadilhas, localizadas no nível acima do máximo da banda de valência. Como mencionado, esse nível é originado de estados de defeito e possui um caráter aceitador [49]. É interessante lembrar aqui que, ao analisar a curva da concentração de portadores na seção anterior, foi observado que para temperaturas abaixo de, aproximadamente, 200K, há uma mudança no comportamento da amostra. A esse valor de temperatura equivale uma energia térmica, $k_B T$, de 17meV. Portanto, para temperaturas abaixo de 200K, a persistência devido à energia térmica se torna menos efetiva. Por isso, é possível notar que os tempos de recombinação são maiores para valores de temperatura menores que 200K.

Também foram verificados os valores de saturação da fotocondutividade negativa para cada valor de temperatura, σ_{min} . A Figura 4.17 mostra que os valores de σ_{min} apresentam uma considerável queda para temperaturas inferiores à 200K, indicando o aumento do efeito de amplitude da fotocondutividade negativa. Essa observação está de acordo com a discussão realizada até agora.

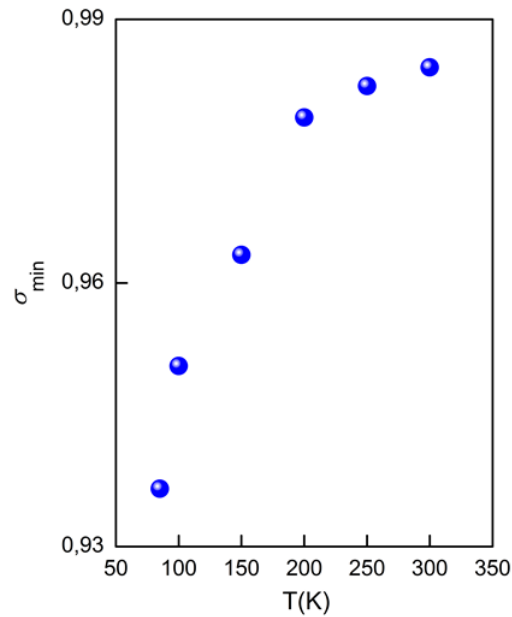


Figura 4.17: Valores para os quais a amplitude da fotocondutividade negativa satura. σ_{min} apresenta uma visível queda para temperaturas menores que 200K, indicando um aprimoramento do efeito.

Analogamente ao que foi realizado com o LED azul, as mesmas medições foram feitas para uma radiação infravermelha. A Figura 4.18 apresenta as medidas de fotocondução da amostra 15079.

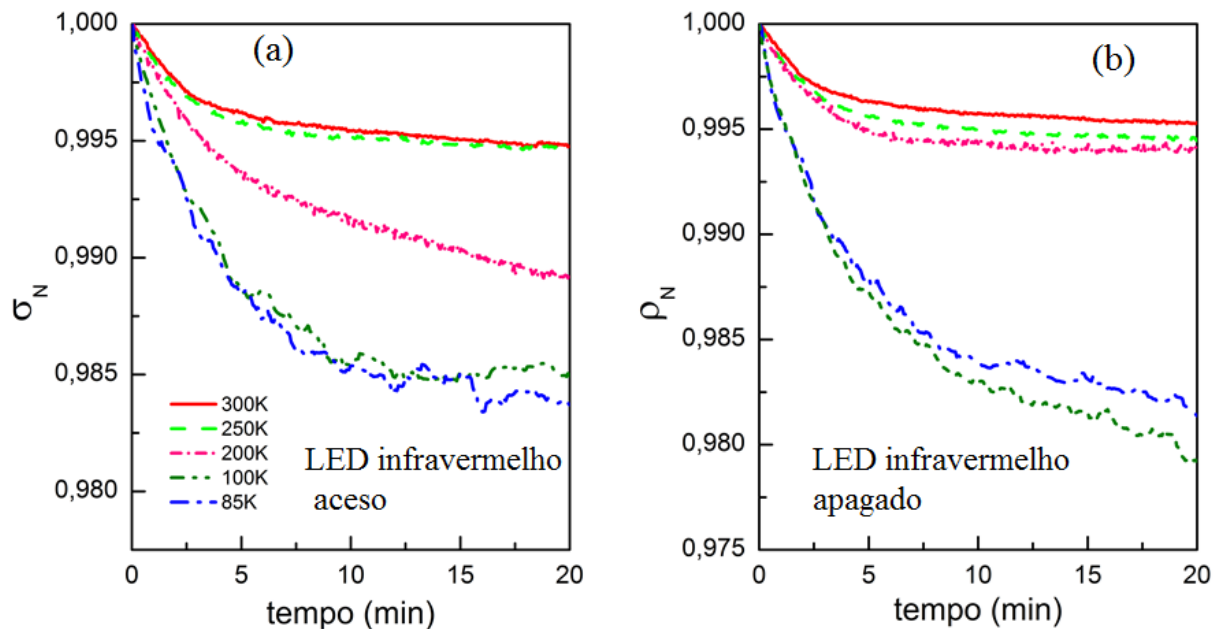


Figura 4.18: (a) Curvas de fotocondutividade normalizada em função do tempo, quando a amostra é iluminada. (b) Curvas de resistividade normalizada ($\rho_N = 1/\sigma_N$) do momento em que a iluminação é retirada da amostra.

Assim como para o LED azul, a resposta da amostra à irradiação infravermelha (IR) também apresentou o efeito de fotocondutividade negativa, Figura 4.18(a). Nesta figura, também é possível perceber um aumento da amplitude da fotocondutividade com a queda de temperatura e que a amplitude tem um aumento mais significativo para temperaturas menores

que 200K. Esse comportamento é muito similar ao comportamento observado com o experimento realizado com luz azul. Isso indica que o efeito é, de fato, uma característica da estrutura eletrônica do material, que independe da radiação utilizada na iluminação. Esse resultado indica também que as bandas de energia acima do mínimo da banda de condução não participam do mecanismo de fotocondução, isto é, essa banda está aproximadamente 2eV acima da banda de condução [30]. Da mesma forma, as curvas de resistividade normalizadas, Figura 4.18(b), também se assemelham aos resultados obtidos com o LED azul. Porém, as amplitudes da fotocondutividade com LED IR são menores se comparadas às do LED azul, como mostra a Figura 4.19, para as temperaturas de 100 e 250K. Este comportamento é esperado uma vez que a radiação infravermelha tem energia menor do que a radiação azul.

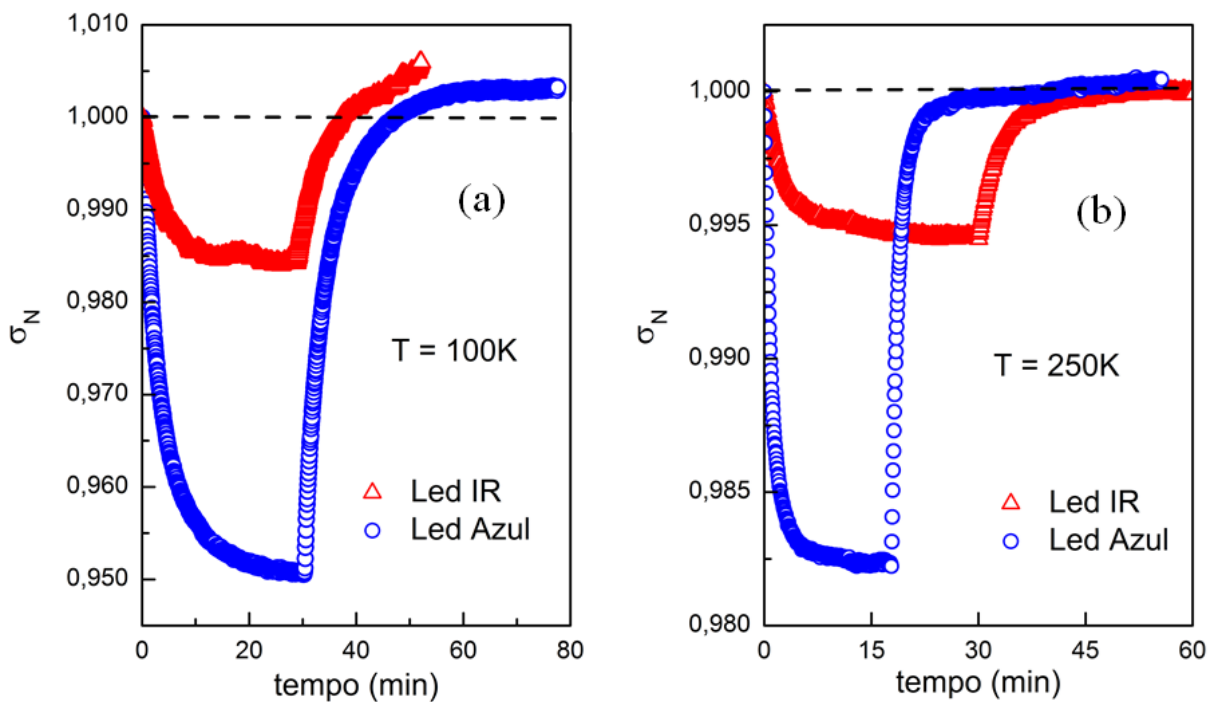


Figura 4.19: Comparação entre as amplitudes da fotocondutividade para os LEDs azul e infravermelho, para as temperaturas de (a) 100K e (b) 250K.

A Figura 4.19(a) mostra que os valores da condutividade não retornam ao valor inicial, independente da radiação incidente. Para as temperaturas mais elevadas, Figura 4.19(b), é possível observar que a condutividade retorna ao valor inicial. Verificou-se que o comportamento observado na Figura 4.19(a) está associado ao armadilhamento dos portadores, que se torna mais efetivo para baixas temperaturas. Este efeito também deve ser independente da radiação incidente sobre a amostra e o resultado se mostra coerente com o esperado.

De forma semelhante ao que foi observado para a radiação azul, a saturação das curvas de fotocondutividade apresentam uma queda para temperaturas abaixo de 200K, como mostra

a Figura 4.20. Isso ocorre devido ao aprisionamento dos portadores pelo nível de impureza próximo à banda de valência.

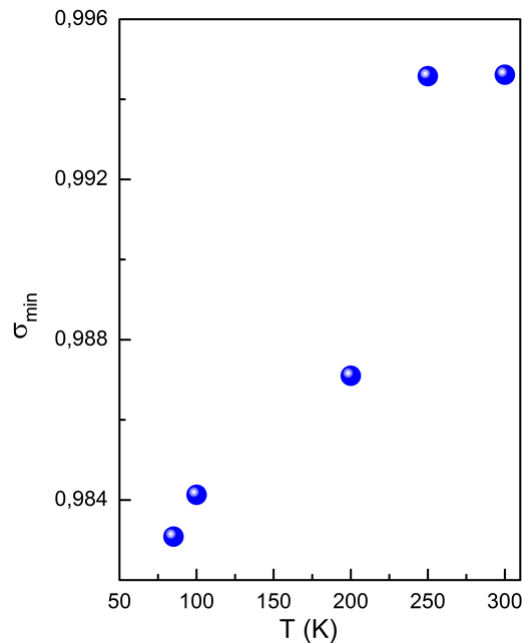


Figura 4.20: Valores para os quais a amplitude da fotocondutividade negativa satura.

Como as medições de fotocondutividade foram realizadas em um sistema de resfriamento de nitrogênio líquido, a temperatura mínima que se obtém é de 77K, não sendo possível verificar como a amostra se comporta abaixo desta temperatura. A expectativa é que, para as temperaturas abaixo de 60K a fotocondutividade abandone o caráter negativo e apresente uma resposta positiva, como foi observado por L. Guo *et al.* para amostra de InN:Mg [50].

Uma análise mais detalhada do efeito de fotocondutividade negativa observado nesta amostra pode ser feita por meio do cálculo das taxas de geração e recombinação dos portadores. Esses cálculos podem ser realizados utilizando as equações que se aplicam ao PbSnTe, como a equação do *gap* de energia, Equação 4.2.1, juntamente com os parâmetros obtidos até aqui.

É possível comparar os valores do *gap* de energia para $x=0,4$ com a posição, em energia, do nível de impurezas dentro do *gap* e também com a energia térmica $k_B T$. A fim de se comparar como as energias de ionização e térmica se comportam em relação à posição do *gap* de energia, com $x \approx 0,4$, foi feito um gráfico dessas curvas, apresentado na Figura 4.21.

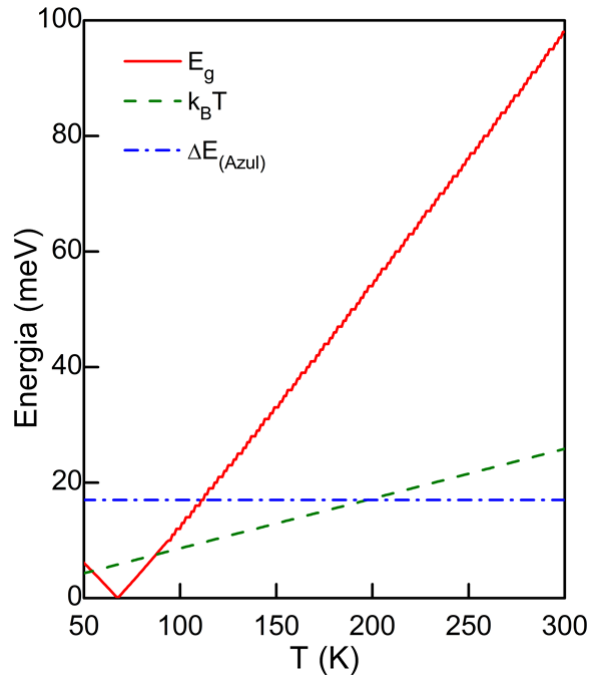


Figura 4.21: Gráfico comparativo das energias de ionização, ΔE , térmica, $k_B T$, e o *gap* de energia, E_g .

É possível observar que para temperaturas abaixo de 100K o valor da energia de ionização, ΔE , se aproxima do *gap* de energia, E_g .

Com base na análise feita até o momento, é possível compreender melhor como ocorre a dinâmica de portadores no filme estudado. Antes, porém, vale relembrar algumas definições expostas no Capítulo 2, começando pela relação da variação total da condutividade elétrica,

$$\Delta\sigma = e(\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p) \quad (4.2.6)$$

onde, μ_n e μ_p são as mobilidades de elétrons e buracos e Δn e Δp são as densidades de excesso de elétrons e buracos, respectivamente [49]. Nota-se que a variação conta com as contribuições individuais nas bandas de valência e condução devido à geração de pares elétron-buraco na iluminação. Na presença de centros de *traps*, Δp se torna:

$$\Delta p = \Delta n + \Delta n_d \quad (4.2.7)$$

onde Δn_d é a densidade de elétrons aprisionados nas zonas de defeitos. Essa equação indica que o nível de defeito dentro da banda proibida desempenha um papel importante nas taxas de geração e recombinação, que são responsáveis pelo efeito fotocondutivo negativo. Um possível cenário de como os processos, que dão origem a fotocondutividade negativa, ocorrem nas bandas, pode ser representado pelos diagramas da Figura 4.22.

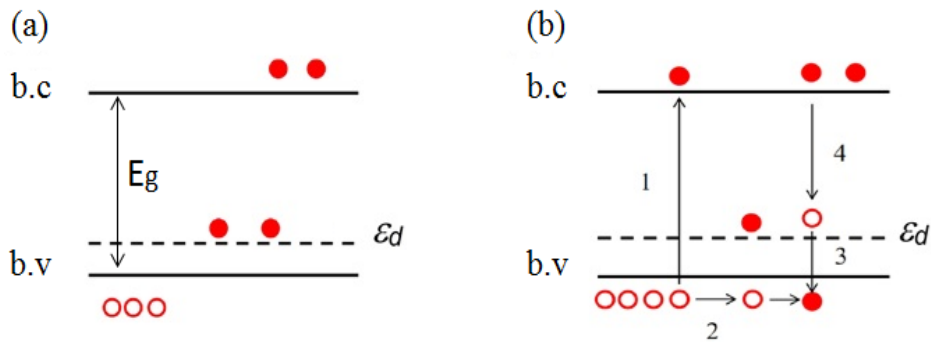


Figura 4.22: Representação esquemática das transições eletrônicas, (a) na ausência e (b) na presença de luz, onde ε_d indica o nível, em energia, da armadilha.

Na Figura 4.22(a) o nível da armadilha, ε_d , está parcialmente preenchido com elétrons (círculos fechados) termicamente excitados da banda de valência, na ausência de iluminação. O excesso de buracos na banda de valência e os elétrons na banda de condução são representados por círculos abertos e fechados, respectivamente. A Figura 4.22(b) apresenta uma representação simplificada dos processos de geração e recombinação de portadores que ocorrem entre o nível de defeito e as bandas de condução e de valência. No processo 1, elétrons são excitados para a banda de condução, deixando buracos na banda de valência que se difundem na banda de valência (processo 2). Elétrons no estado localizado, ε_d , podem recombinar com os buracos da banda de valência (processo 3), reduzindo o número de buracos. Os elétrons da banda de condução também podem sofrer recombinação com buracos do estado localizado, reduzindo o número de elétrons da banda de condução (processo 4). Os processos 3 e 4 contribuem diretamente com o efeito observado de fotocondutividade negativa, pois causam aniquilação de buracos na banda de valência e diminuição de elétrons na banda de condução, respectivamente.

O diagrama esquemático descrito acima pode ser verificado por meio do cálculo das taxas de geração e de recombinação dos portadores de carga utilizando as equações que são aplicáveis ao sistema. Foram feitos os cálculos das taxas de geração e recombinação entre as bandas de valência e condução e o estado localizado ε_d . Para que o modelo proposto nos diagramas seja válido, faz-se necessário satisfazer as condições:

- i. a taxa de geração da banda de valência para o nível ε_d , tem que ser menor que a taxa de recombinação do nível ε_d para a banda de valência ($g_{vd} < r_{dv}$);
- ii. a taxa de geração do nível ε_d para a banda de condução tem que ser menor que a taxa de recombinação da banda de condução para o nível ε_d ($g_{dc} < r_{cd}$).

As taxas de geração e recombinação podem ser calculadas utilizando as seguintes expressões [49]:

$$r_{dv} = pn_d v S_p \quad (4.2.8)$$

$$r_{cd} = n(N_d - n_d) v S_n \quad (4.2.9)$$

$$g_{vd} = (N_d - n_d) N_v v S_p \exp\left(-\frac{E_g - \Delta E}{k_B T}\right) \quad (4.2.10)$$

$$g_{dc} = n_d N_c v S_n \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (4.2.11)$$

onde N_d é a densidade de centros de defeito, n_t é a densidade de estados ocupados, v é a velocidade térmica dos portadores livres, S_p e S_n são as seções de choque de buracos e elétrons, respectivamente, e N_c e N_v são as densidades de estado efetivas das bandas de condução e valência, respectivamente. Os valores utilizados para as seções de choque são: $S_n = 10^{-20} \text{cm}^2$ e $S_p = 30S_n$ [49].

O valor de N_d foi estimado a partir da curva de magnetorresistência linear (LMR), Figura 4.23(a), de uma amostra de $p\text{-Pb}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}\text{Te}$, com espessura de aproximadamente $2\mu\text{m}$, medida e cedida pelo professor J. M. Schneider, da Radboud University Nijmegen. A equação a seguir expressa a relação entre a densidade de centros de defeitos e a resistividade [51]:

$$\rho_{xx} = \rho_0 + \left(\frac{N_d}{\pi n^2 e}\right) B. \quad (4.2.11)$$

Portanto, a partir da curva de ρ_{xx} versus B , Figura 4.23(b), é possível obter N_d , fazendo um ajuste linear da curva e considerando que $n = 1/\rho e \mu$. Foi encontrado que $N_d \sim 10^{-18} \text{cm}^{-3}$. Para o cálculo das taxas, foi estipulado um valor de $n_d = 0.5N_d$.

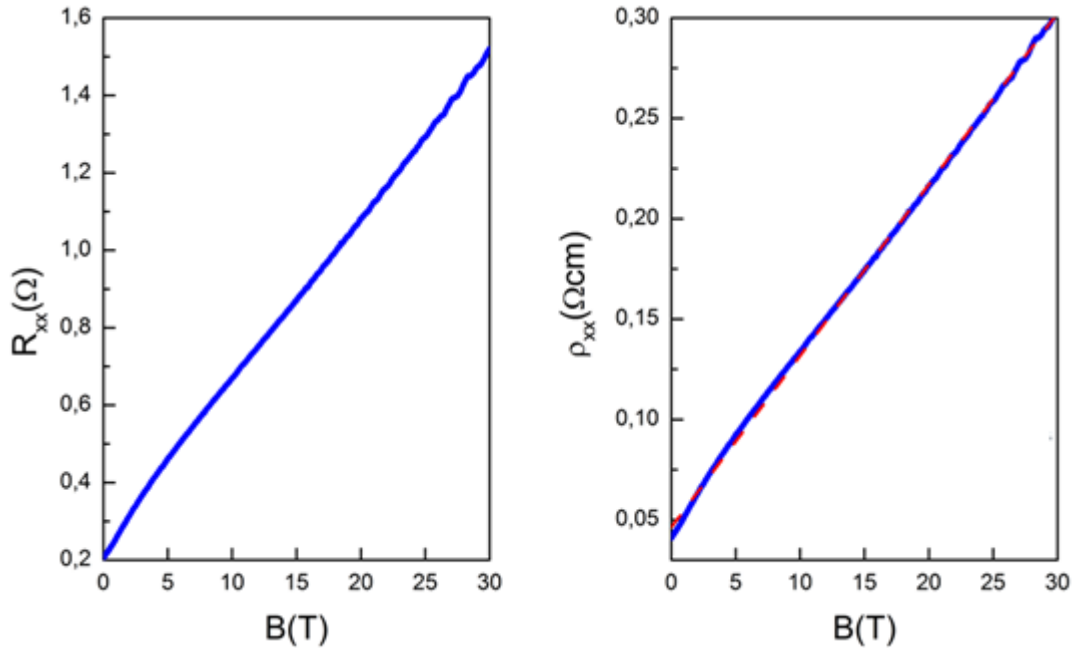


Figura 4.23: Curvas de magnetorresistência linear para amostra de $\text{Pb}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}\text{Te}$ à 4,2K. A linha pontilhada em (b) indica o ajuste linear feito.

Para verificar se as curvas das taxas de geração e recombinação atendem às condições descritas anteriormente, foi feito um esboço das mesmas, que pode ser observado na figura a seguir.

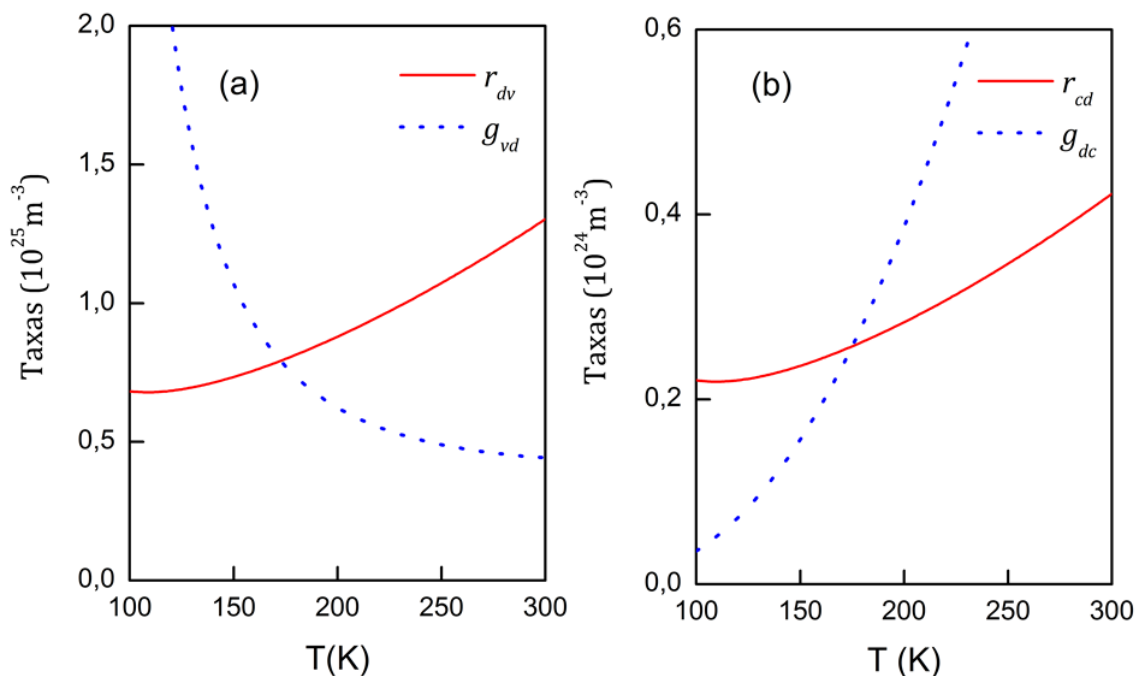


Figura 4.24: Curvas das taxas de geração e recombinação entre: (a) a banda de valência e o nível (g_{vd} e r_{dv}) e (b) o nível e a banda de condução (g_{dc} e r_{cd}), em função da temperatura.

Na Figura 4.24(a) são apresentadas as curvas das taxas de geração da banda de valência para o nível ε_d , e recombinação do nível ε_d para a banda de valência. É possível observar nessa curva que, para temperaturas maiores que, aproximadamente, 170K, a condição (i) é satisfeita, isto

é, $g_{vd} < r_{dv}$. A Figura 4.24(b) apresenta as curvas das taxas de geração no nível ε_d para a banda de condução e recombinação da banda de condução para o nível ε_d . Nessas curvas, nota-se que, para temperaturas menores que, aproximadamente, 170K, a condição (ii) se satisfaz, sendo $g_{dc} < r_{cd}$.

Portando, esse modelo prevê que exista uma temperatura de transição na qual a contribuição do efeito fotocondutivo negativo muda da banda de valência para a banda de condução. Essa temperatura deve estar relacionada com a posição do nível de defeito dentro da banda proibida. À medida que a temperatura decresce os elétrons são aprisionados no nível ε_d , alterando as taxas de recombinação que envolvem as transições para o nível da armadilha. Nessa situação, mesmo nas condições de ausência de luz, a captura dos elétrons em ε_d leva ao aumento de buracos na banda de valência, como pode ser visto na Figura 4.19.

4.2.3 Medições de Resistência Elétrica via PPMS

A curva da resistência elétrica em função da temperatura, obtida por medições no PPMS, do filme de $\text{Pb}_{0,56}\text{Sn}_{0,44}\text{Te}$ pode ser observada na Figura 4.25.

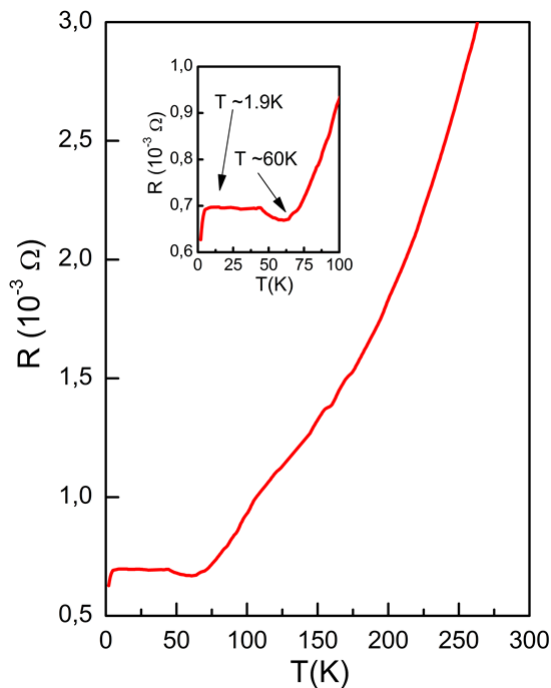


Figura 4.25: Curva da resistência elétrica em função da temperatura da amostra $p\text{-Pb}_{0,56}\text{Sn}_{0,44}\text{Te}$. A inserção na figura indica duas regiões onde ocorrem mudanças no comportamento da amostra.

É observado que a resistência decresce com a queda da temperatura, na faixa de 1,9K a 300K. O efeito de inversão de bandas pode ser verificado quando a temperatura se aproxima de 60K, concordando com o encontrado na literatura [1], e com as medições de efeito Hall

apresentadas neste trabalho. Além disso, é possível observar uma súbita queda na resistência elétrica da amostra quando a temperatura se aproxima de 2K, indicando a possível presença de uma transição supercondutora [52]. Entretanto, como esse comportamento é observado no limite mínimo de temperatura do equipamento, é necessário que investigações adicionais sejam realizadas futuramente.

Um estudo sistemático dos filmes pesquisados precisa ser feito para que se possam obter mais informações a respeito dos comportamentos observados, como a inversão de bandas e supercondutividade. É interessante também verificar a existência do efeito de acoplamento *spin*-órbita, através de medições de magnetorresistividade. De posse dessas análises, será possível verificar se esse material realmente pode ser aplicado no desenvolvimento de dispositivos spintrônicos como o esperado [5, 53].

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram realizados os estudos das propriedades estruturais e elétricas da liga pseudobinária de $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$, do tipo p , com concentração de estanho de 40% e espessuras variando entre 1 μm e 10nm. Essa investigação foi realizada para que fosse possível compreender o efeito de fotocondutividade negativa que se manifesta neste material, mesmo em temperatura ambiente, e cuja amplitude aumenta com a queda de temperatura. As amostras foram crescidas pela técnica de MBE, com as seguintes espessuras: 15079 – 1 μm ; 15080 – 100nm; 15081 – 50nm; 15082 – 10nm; e 15083 – 30nm.

O crescimento das amostras foi acompanhado pela técnica *in situ* de difração de elétrons de alta energia, refletidos (RHEED). Como esperado, foi possível observar que o crescimento dos filmes inicia-se em ilhas que, posteriormente, coalescem formando camadas. As imagens obtidas por microscopia de força atômica (AFM) corroboram com as análises das imagens de RHEED. Ademais, as imagens de AFM mostraram que a superfície dos filmes, excetuando a amostra 15082, distinguem-se pela alta densidade de vazios associados à movimentação de discordâncias em hélice. Esta morfologia autônoma à técnica e aos parâmetros de crescimento, é natural e intrínseca à heteroestrutura do sistema epitaxial em questão. É oportuno salientar que essas imperfeições plásticas se originam por ocasião do relaxamento das tensões no filme de $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$, ao atingir a espessura crítica, no caso, de 11nm. Também, faz-se providencial lembrar que no início os filmes epitaxiais crescem pseudomorfos com a constante de rede do substrato. É fato que a pouca espessura dos filmes epitaxiais é um fator limitante, visto que o espessamento da camada reduz a densidade de imperfeições, observando que as discordâncias de sinais opostos aniquilam-se durante a confluência. Em particular, para a amostra 15082, que possui espessura de 10nm, não foi possível observar a coalescência das ilhas, uma vez que essa amostra apresentou um padrão similar ao esperado para pontos quânticos. Dessa forma, as amostras com menores espessuras possuem resistências elétricas muito elevadas, tornando restritivas as medições de transporte elétrico.

O alto grau de defeitos (vazios) nas amostras fica ainda mais evidente ao se analisar os espectros da difração de raios X, nos quais é possível observar que à medida que a espessura das amostras decresce o valor da largura de meia altura dos espectros torna-se maior. Este comportamento é esperado, uma vez que a desordem, devido à relaxação do filme, ocorre nas primeiras camadas, quando a sua espessura excede o limite crítico. Através dos espectros de

HRXRD foi possível ainda obter os valores dos parâmetros de rede das amostras e suas concentrações mais prováveis de estanho.

Posteriormente às análises estruturais feitas para todas as amostras, foi escolhida a amostra 15079, com espessura de 1 μ m, para a caracterização elétrica, por ela apresentar os melhores contatos no que diz respeito ao baixo ruído e comportamento ôhmico. As propriedades de transporte dessa amostra foram obtidas através de medições de efeito Hall, para temperaturas entre 12 e 350K. As curvas de resistividade e mobilidade apresentaram uma mudança significativa no seu comportamento para temperaturas abaixo de, aproximadamente, 60K, temperatura na qual ocorre a inversão de bandas no material, segundo prevê o modelo de Dimmock, Melngailis e Strauss (DMS).

Através da curva de mobilidade foi possível ainda verificar os mecanismos de espalhamento da amostra por meio da expressão $\mu = AT^{-\alpha}$. Foi encontrado que, para temperaturas maiores que 270K, o espalhamento ocorre devido aos fônons na rede, uma vez que $\alpha = 2,45$. Para temperaturas abaixo de 270K, o mecanismo de espalhamento por fônons ópticos é minimizado e o processo de espalhamento por fônons acústicos, com $\alpha = 1,45$, prevalece até a região próxima à inversão das bandas.

A curva de concentração de portadores em função da temperatura apresentou uma mudança no seu comportamento para temperaturas abaixo de 200K, a qual equivale uma energia térmica de, aproximadamente, 17meV. Foi verificado, através das medições de fotocondutividade com LED azul, que esse valor de energia corresponde a um nível de impureza localizado dentro do *gap*, próximo à banda de valência.

Foram feitas medições de efeito Hall com luz, a fim de se comparar o comportamento da amostra para o caso sem luz. De modo geral, observou-se que na presença da luz, as curvas de resistividade, mobilidade e concentração de portadores pouco se alteraram, quando comparadas às curvas sem luz.

Foram obtidas curvas de fotocondutividade negativa para a amostra 15079, para as radiações azul e infravermelha. Para explicar esse fenômeno, uma série de análises foram feitas. A primeira delas foi a respeito dos tempos de recombinação respectivos a cada valor de temperatura, para as curvas obtidas com radiação azul. Foi observado que à medida que a temperatura decresce, os tempos de recombinação se tornam maiores, indicando a presença de níveis de impureza dentro do *gap* de energia. De fato, foi encontrado um nível de energia próximo da banda de valência, com valor de 17meV. A esse valor de energia corresponde a uma temperatura de, aproximadamente, 200K, abaixo da qual foi possível observar uma mudança no comportamento das curvas de fotocondutividade.

Para a radiação infravermelha, foi possível observar que para temperaturas abaixo de 200K a amostra apresentou a mesma mudança de comportamento das medições com o LED azul, o que indica que o efeito é, de fato, uma característica da estrutura eletrônica do material, que independe do tipo de radiação utilizado na iluminação.

A dinâmica de portadores foi descrita levando-se em conta quatro processos. O primeiro, é a geração de elétrons da banda de valência para a banda de condução. O segundo, é a difusão dos buracos, deixados pelos elétrons no processo 1, na banda de valência. O terceiro estágio, é a recombinação dos elétrons localizados no estado ε_d com os buracos da banda de valência, reduzindo o número de portadores de carga na banda de valência. O quarto e último estágio, é a recombinação dos elétrons da banda de condução com os buracos do estado localizado em ε_d . Os processos 3 e 4 contribuem para o efeito de fotocondutividade negativa.

Para que o fenômeno fotocondutivo ocorra, é preciso que haja uma diminuição do número de elétrons na banda de condução e/ou um aumento de elétrons na banda de valência. Dessa forma, a fim de se verificar como a dinâmica de portadores realmente ocorre no material, foram calculadas e esboçadas as taxas de geração e recombinação entre as bandas de condução e valência e o estado localizado.

De fato, foi possível verificar que, para temperaturas maiores que 170K, a taxa de geração de elétrons da banda de valência para o estado localizado é menor que a taxa de recombinação dos elétrons entre esses níveis, fazendo com que o número de elétrons na banda de valência aumente para essas temperaturas. De forma complementar, foi possível verificar que, para temperaturas abaixo 170K, a taxa de geração de elétrons do estado localizado para a banda de condução é menor que a taxa de recombinação entre os elétrons da banda de condução e os buracos do estado localizado, diminuindo o número de elétrons na banda de condução.

Dessa forma, através dos cálculos das taxas de geração e recombinação, foi possível explicar o fenômeno de fotocondutividade negativa observado nessa amostra, sendo a explicação fortalecida pela análise dos valores de saturação das curvas de fotocondutividade.

Por fim, a medição de resistência elétrica via PPMS evidenciou a inversão de bandas próxima a 60K e revelou uma mudança do comportamento do filme para temperaturas abaixo de 2K, indicando a presença do efeito de supercondutividade. Entretanto, para conclusões mais precisas sobre os comportamentos observados, é necessário um estudo sistemático dos filmes crescidos, através de medições complementares, como a demagnetorresistência. De

posse dessas análises, será possível verificar se esse material realmente pode ser aplicado no desenvolvimento de dispositivos spintrônicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E. Abramof, S. O. Ferreira, P. H. O. Rappl, H. Closs, and I. N. Bandeira, *J. Appl. Phys.* 82 (5), 2405. 1997.
- [2] I. U. Arachchige and M. G. Kanatzidis, *Nano Lett.* 9 (4), 1583. 2009.
- [3] J. Liu, T. H. Hsieh, P. Wei, W. Duan, J. Moodera e L. Fu. *Nature Materials* 13, 178. 2014.
- [4] J. O. Dimmock, I. Melngailis and, A. J. Strauss, *Phys. Rev. Lett.* 16, 1193. 1966.
- [5] P. Dziawa, B. J. Kowalski, K. Dybko, R. Buczko, A. Szczerbakow, M. Szot, E. Lusakowska, T. Balasubramanian, B. M. Wojek, M. H. Berntsen, O. Tjernberg e T. Story. *Nature materials* 11, 1023. 2012.
- [6] Y. Yang, X. Peng, H. S. Kim, T. Kim, S. Jeon, H. K. Kang, W. Choi, J. Song, Y. J. Doh, and D. Yu., *Nano Lett.* 15(9):5875-82. 2015.
- [7] P.H.O. Rappl, H. Closs, S.O. Ferreira, E. Abramof, C. Boschetti, P. Motisuke, A.Y. Ueta, I.N. Bandeira, *Journal of Crystal Growth* 191, 466-471. 1998.
- [8] Chu, J., Sher, A., *Physics and properties of narrow gap semiconductors*. New York: Springer, 2008.
- [9] Kane, E. O., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1.4: 249-261. 1957.
- [10] Nimtz, Günter. *Physics Reports*, Vol.63(5), pp.265-300, 1980.
- [11] Renosto, S. T.; Ribeiro, L.S.; Guimaraes, S.; Lima, J.T. *Camadas Epitaxiais De Compostos IV-VI Crescidas Pela Técnica HWBE. XIII ENCITA Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA – Semana Nacional de Ciência e Tecnologia, 2007, São José dos Campos – SP. Anais do XIII ENCITA, 2007.*
- [12] A.Y. Ueta, E. Abramof, C. Boschetti, H. Closs, P. Motisuke, P.H.O. Rappl, I.N. Bandeira, S.O. Ferreira, *Microelectronics Journal*, Volume 33, 4. p. 331-335. 2002.
- [13] M. L. Peres, V. A. Chitta, N. F. Oliveira Jr., D. K. Maude, P.H.O. Rappl, A.Y. Ueta e E. Abramof. *Phys. Rev. B* 79, 085309. 2009.
- [14] Mitrofanov, K. V., Kolobov, A. V., Fons, P., Krbal, M., Tominaga, J., e Uruga, T., *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(47), 475502. 2014.
- [15] Dziawa, P., Kowalski, B. J., Dybko, K., Buczko, R., Szczerbakow, A., Szot, M., Lusakowska, E., Balasubramanian T., Wojek, B.M, Berntsen, M.H, Tjernberg, O. e Story, T., *Nature materials*, 11(12), 1023-1027. 2012.
- [16] Y. Ando. *Journal of the Physical Society of Japan* 82, 102001. 2013.

- [17] C. Yan, J. Liu, Y. Zang, J. Wang, Z. Wang, P. Wang, Z.-D. Zhang, L. Wang, X. Ma, S. Ji, Ke He, L. Fu, W. Duan, Q.-K. Xue, e X. Chen., *Phys. Rev. Lett.* 112, 186801. 2014.
- [18] Safaei, S., Kacman, P., e Buczko, R., *Physical Review B*, 88(4), 045305. 2013.
- [19] Schubert, E. Fred. *Delta-doping of Semiconductors*. Cambridge University Press, 1996.
- [20] Cavalheiro, A. *O Efeito da Fotocondutividade e a Estrutura Eletrônica de Poços Quânticos de GaAs/InGaAs/GaAs com Dopagem Planar do Tipo n na Barreira*. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 2001.
- [21] T. S. Moss, *ReportsonProgress in Physics*, Vol.28 (1), pp.15-60, 1965.
- [22] CASTRO, Suelen de. *Medidas de transporte elétrico em semicondutores de gap estreito*. Tese (Doutorado em Ciências em Materiais para Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia, Universidade Federal de Itajubá, Fevereiro de 2015.
- [23] B. Schlicht, R. Dornhaus, G. Nimtz, L. D. Haas e T. Jakobus, *Solid-StateElectronics* 21, pp.1481-1485, 1978.
- [24] A.R. Beattie e P.T. Landsberg, *Proc. R. Soc. London A* 249, 16, 1959.
- [25] Sreekumar, R., Jayakrishnan, R., Kartha, C. S., eVijayakumar, K. P., *Journal of Applied Physics*, 100(3), 033707. 2006.
- [26] Chen, R. J.; Franklin, N. R.; Kong, J.; Cao, J.; Tomblor, T. W.;Zhang, Y.; Dai, H. *Appl. Phys. Lett.* 79, 2258–2260. 2001.
- [27] Zhang, X. W.; Jie, J. S.; Wang, Z.; Wu, C. Y.; Wang, L.; Peng, Q.;Yu, Y. Q.; Jiang, P.; Xie, C. J. *Mater. Chem.* 21, 6736–6741. 2011.
- [28] Wei, P. C.; Chattopadhyay, S.; Yang, M. D.; Tong, S. C.; Shen, J. L.; Lu, C. Y.; Shih, H. C.; Chen, L. C.; Chen, K. H. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 81, 045306. 2010.
- [29] C. H. Lui, A. J. Frenzel, D. V. Pilon, Y.-H. Lee, X. Ling, G. M. Akselrod, J. Kong, and N. Gedik, *Physical Review Letters* 113, 166801. 2014.
- [30] S. de Castro, D. A. W. Soares, M. L. Peres, P. H. O. Rappl, and E. Abramof, *Appl. Phys. Lett.* 105, 162105. 2014.
- [31] PERES, Marcelos Lima. *Localização de Anderson e transição metal-isolante em filmes de $Pb_{1-x}Eu_xTe$ do tipo p*. 2008. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- [32] van der Pauw, L., *Philips Res. Rep.*, v. 13, p. 1-9, 1958.

- [33] Chang, Leroy L., e Klaus Ploog. Springer Science & Business Media, Vol. 87. 2012.
- [34] Arthur, John R. Surface Science 500.1. 189-217. 2002.
- [35] Springholz, G., *Molecular Beam Epitaxy and in situ Reflection High Energy Electron Diffraction of IV-VI semiconductor heterostructures*. Tese de doutorado. Universidade Johannes-Kepler, Linz, 1994.
- [36] Okazaki, A. K. *Estudo de filmes finos de PbTe:CaF2 crescidos por epitaxia de feixe molecular*. 2015. 124p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2015.
- [37] Herman, M. A., e Sitter, H., Springer Science & Business Media, Vol. 7. 2012.
- [38] Ichimiya, A., e Cohen, P. I., *Reflection high-energy electron diffraction*. Cambridge University Press, 2004.
- [39] deSiervo, A., Determinação estrutural de ligas metálicas de superfície via difração de fotoelétrons. Tese (Doutorado em Ciência em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, SP, 2002.
- [40] Martins, M.D., *Estudo do Crescimento Epitaxial e do Magnetismo de Filmes Ultrafinos de Fe sobre Cu₈₄Al₁₆ (100)*. Tese (Doutorado em Ciência em Física) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, MG, 2001.
- [41] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., e Weibel, E., Physical review letters, 49(1), 57. 1982.
- [42] Binnig, G., Quate, C. F., & Gerber, C., Physical review letters, 56(9), 930. 1986.
- [43] Kittel, Charles. *Introduction to Solid State Physics*. 8ª Edição. John Wiley & Sons. Inc. 2006.
- [44] Chiquito, A., J. Rev. Bras. Ensino Fís., São Paulo, V. 23, n. 2, p. 159-167. 2001.
- [45] J. R. Dixon e R. F. Bis. Physical Review, 176(3): 942-949. 1968.
- [46] B. A. Akimov, A.V. Dmitriev, D.R. Khokhlov, e L.I. Ryabova., Phys. Stat. Sol. (a)137, 9. 1993.
- [47] Ferreira, S. O., Abramof, E., Motisuke, P., Rappl, P. H. O., Closs, H., Ueta, A. Y., Boschetti, C., Bandeira. J. Appl. Phys. 86(12), 7198. 1999.
- [48] Li, S. S., Scattering Mechanisms and Carrier Mobilities in Semiconductors. Semiconductor Physical Electronics. pp. 211-245. Springer New York. 2006.
- [49] K. Lischka, R. Durstberger, G. Lindemann, and H. Stauding, Phys. Stat. Sol. (b) 123, 319. 1984.

- [50] L. Guo, X. Q. Wang, X. T. Zheng, X. L. Yang, F. J. Xu, N. Tang, L. W. Lu, W. K. Ge, B. Shen, L. H. Dmowski, T. Suski. *Sci Rep.* 2014; 4: 4371. 2014.
- [51] J. M. Schneider, M. L. Peres, S. Wiedmann, U. Zeitler, V. A. Chitta, E. Abramof, P. H. O. Rappl, S. de Castro, D. A. W. Soares, U. A. Mengui e N. F. Oliveira Jr. *Appl. Phys. Lett.* 105, 162108. 2014.
- [52] Qi, X. L., & Zhang, S. C., *Reviews of Modern Physics*, 83(4). 1057. 2011.
- [53] Hasan, M. Z.; Kane, C. L.; *Reviews of Modern Physics* 82, October–December. 2010.