



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21d/2022/01.19.12.42-TDI

**PROPRIEDADES DOS FILMES EPITAXIAIS DO
ISOLANTE TOPOLÓGICO CRISTALINO PBSNTE
DOPADO COM BISMUTO E DO POÇO QUÂNTICO DE
SNTE**

Bianca Akemi Kawata

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Eduardo Abramof, e Paulo Henrique de Oliveira Rappl, aprovada em 08 de abril de 2022.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34T/467RMNB>>

INPE
São José dos Campos
2022

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE
Coordenação de Ensino, Pesquisa e Extensão (COEPE)
Divisão de Biblioteca (DIBIB)
CEP 12.227-010
São José dos Campos - SP - Brasil
Tel.:(012) 3208-6923/7348
E-mail: pubtc@inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE - CEPPII (PORTARIA Nº 176/2018/SEI-INPE):

Presidente:

Dra. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Coordenação-Geral de Ciências da Terra (CGCT)

Membros:

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação (CPG)
Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia, Tecnologia e Ciência Espaciais (CGCE)
Dr. Rafael Duarte Coelho dos Santos - Coordenação-Geral de Infraestrutura e Pesquisas Aplicadas (CGIP)
Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon
Clayton Martins Pereira - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Divisão de Biblioteca (DIBIB)
André Luis Dias Fernandes - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Ivone Martins - Divisão de Biblioteca (DIBIB)
André Luis Dias Fernandes - Divisão de Biblioteca (DIBIB)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21d/2022/01.19.12.42-TDI

**PROPRIEDADES DOS FILMES EPITAXIAIS DO
ISOLANTE TOPOLÓGICO CRISTALINO PBSNTE
DOPADO COM BISMUTO E DO POÇO QUÂNTICO DE
SNTE**

Bianca Akemi Kawata

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Eduardo Abramof, e Paulo Henrique de Oliveira Rappl, aprovada em 08 de abril de 2022.

URL do documento original:

<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34T/467RMNB>

INPE
São José dos Campos
2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Kawata, Bianca Akemi.

K179p Propriedades dos filmes epitaxiais do isolante topológico cristalino PbSnTe dopado com bismuto e do poço quântico de SnTe / Bianca Akemi Kawata. – São José dos Campos : INPE, 2022.

xxiv + 96 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21d/2022/01.19.12.42-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2022.

Orientadores : Drs. Eduardo Abramof e Dr. Paulo Henrique de Oliveira Rappl.

1. Telureto de chumbo e estanho. 2. Epitaxia de feixe molecular. 3. Isolante topológico cristalino. 4. Propriedades estruturais e elétricas. 5. Análise de superfície. I.Título.

CDU 549.328



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÕES

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

DEFESA FINAL DE TESE DO BIANCA AKEMI KAWATA
BANCA Nº 086/2022, REGISTRO 141429/2017.

No dia 08 de abril de 2022, as 14h00, na sala Reunião / CTE II, o(a) aluno(a) mencionado(a) acima defendeu seu trabalho final (apresentação oral seguida de arguição) perante uma Banca Examinadora, cujos membros estão listados abaixo. O(A) aluno(a) foi **APROVADO(A)** pela Banca Examinadora, por unanimidade, em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de Doutora em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. O trabalho precisa da incorporação das correções sugeridas pela Banca e revisão final pelo(s) orientador(es).

Título: “Propriedades dos filmes epitaxiais do isolante topológico cristalino PbSnTe dopado com bismuto e do poço quântico de SnTe”.

Membros da Banca

Dr. Eduardo Abramof - **Presidente** e Orientador - INPE/COPDT

Dr. Paulo Henrique de Oliveira Rappl – Orientador – INPE/COPDT

Dra. Neidenei Gomes Ferreira – Membro Interno - NPE/COPDT

Dr. Anderson Kenji Okazaki – Membro Externo - LNNano / CNPEM

Dr. Rafael Cardoso Toledo – Membro Externo – Toledo Pesquisa e Treinamento / AEB



Documento assinado eletronicamente por **Paulo Henrique de Oliveira Rappl, Tecnologista em Ciência e Tecnologia**, em 12/04/2022, às 15:16 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Neidenei Gomes Ferreira, Pesquisador Titular**, em 13/04/2022, às 09:54 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Abramof, Tecnologista**, em 13/04/2022, às 14:19 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rafael Cardoso Toledo (E), Usuário Externo**, em 13/04/2022, às 18:05 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus orientadores, Prof. Dr. Eduardo Abramof e Prof. Dr. Paulo Henrique de Oliveira Rappl pela oportunidade de desenvolver este trabalho, pela confiança, pela orientação e por todo o ensinamento transmitido.

Ao meu colega Anderson Kenji Okazaki, pelos ensinamentos e colaborações com o trabalho.

Ao meu colega Celso Israel Fornari e todos os membros da Universidade de Würzburg pela colaboração com as análises de superfície apresentadas neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcelos Lima Peres e membros da Universidade Federal de Itajubá pela contribuição com as análises do poço quântico de SnTe.

Aos professores do INPE por todo o conhecimento compartilhado.

Aos funcionários do Grupo de Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais e Plasma (GPDMP)/INPE.

Aos membros da banca por terem aceitado participar da defesa.

Aos amigos que fiz ao longo destes quatro anos de doutorado, em especial a Laís Gimenez Vernasqui e Rodrigo Maule por todo o apoio, companheirismo e bons momentos compartilhados.

Aos meus pais, Ieda Maria Dias Kawata e Celso Susumo Kawata, e à minha avó, Dona Dina, por todo o apoio, confiança e acolhimento.

Ao meu namorado, Mario Henrique de Lima Castanhagi, pela paciência e incentivo.

À CAPES pelo suporte financeiro para desenvolver esta pesquisa.

RESUMO

O composto semiconductor $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$ se cristaliza na estrutura do sal de rocha. Devido à simetria de sua estrutura, ele foi classificado como um isolante topológico cristalino, que apresenta estados metálicos de superfície na forma de cones de Dirac em planos cristalinos de alta simetria. O $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$ apresenta um caráter intrínseco tipo- p que dificulta a visualização dos estados topológicos de superfície. Uma dopagem extrínseca com material tipo- n , como o bismuto, é desejada para essas medidas. Neste trabalho, uma série de filmes de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ dopados com diferentes concentrações de Bi foi crescida por epitaxia de feixe molecular sobre substratos de BaF_2 (111) para o estudo da influência da dopagem nas propriedades elétricas e no comportamento dos estados de superfície. A dinâmica de crescimento foi analisada *in situ* por difração de elétrons de alta energia refletidos. Os parâmetros estruturais das amostras foram investigados por microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X em alta resolução e mapeamento da rede recíproca. Medidas de resistividade e efeito Hall foram realizadas em função da temperatura para se determinar as propriedades elétricas. Assim que o nível de dopagem de Bi aumenta, uma inversão de tipo- p para tipo- n no caráter elétrico do $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ é observada. Os resultados demonstram que os átomos de Bi entram de forma substitucional nos sítios de metal, levando a uma efetiva dopagem extrínseca tipo- n no cristal de PbSnTe . Para as análises de superfície, uma série idêntica de filmes de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}:\text{Bi}$ foi crescida e recoberta com uma camada protetora de telúrio para evitar a oxidação. Um processo constituído de *sputtering* com Ar^+ seguido de um recozimento térmico se mostrou efetivo para a remoção da capa protetora de Te e a exposição da superfície primitiva do filme. Os espectros de fotoemissão resolvidos em ângulo (ARPES) medidos em torno do ponto $\bar{\Gamma}$ na superfície do filme não dopado mostraram uma dispersão parabólica da banda de valência do volume próxima ao nível de Fermi, corroborando o caráter do tipo- p observado. Os dados ARPES para a amostra dopada com 0,1% de Bi revelam que o potencial químico é deslocado para cima na direção da banda de condução, consistente com o comportamento do tipo- n . Os resultados sugerem uma divergência entre o potencial químico da superfície e do volume na amostra dopada, que pode ser causada pela difusão dos átomos de Te na superfície durante o processo térmico de dessorção da capa protetora. Paralelamente, uma estrutura de poço quântico de SnTe entre barreiras do isolante $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$ foi crescida visando o estudo do comportamento dos estados de superfície no SnTe. Medidas de transporte elétrico mostraram que a condução de portadores ocorre somente pela camada de SnTe, mas não foi possível evidenciar nenhum efeito de transporte pelos estados de superfície. Experimentos de fotocondutividade nessa estrutura de poço quântico iluminada com radiações ultravioleta e infravermelha revelaram efeitos de fotocondutividade negativa e persistente, que são explicados pelas taxas de recombinação dos portadores entre níveis de armadilhas.

Palavras-chave: Telureto de chumbo e estanho. Epitaxia de feixe molecular. Isolante topológico cristalino. Propriedades estruturais e elétricas. Análise de superfície.

PROPERTIES OF CRYSTALLINE TOPOLOGICAL INSULATOR PbSnTe EPITAXIAL FILMS DOPED WITH BISMUTH AND SnTe QUANTUM WELL

ABSTRACT

The semiconductor compound $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$ crystallizes in the rock salt structure. Due to the symmetry of this structure, it has been classified as a topological crystalline insulator, which presents metallic surface states in the form of Dirac cones at crystalline planes of high symmetry. $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$ has an intrinsic p -type character, which hampers the visualization of the surface states. An extrinsic doping with n -type material, such as bismuth, is desirable for these measurements. In this work, a series of $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ films doped with Bi at different levels was grown by molecular beam epitaxy on (111) BaF_2 substrates to study the influence of doping on electrical properties and on the behavior of surface states. The growth dynamics was analyzed *in situ* by reflected high-energy electron diffraction. The structural parameters of the samples were investigated by scanning electron microscopy, high-resolution x-ray diffraction and reciprocal space mapping. Resistivity and Hall effect measurements were performed as a function of temperature to determine the electrical properties. As the Bi doping level increases, an inversion from p - to n -type is observed on the electrical character of $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$. The results demonstrate that Bi atoms enter substitutional in the metal sites, leading to an effective extrinsic n -type doping of PbSnTe crystal. For the surface analyses, an identical series of $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}:\text{Bi}$ films was grown and covered with a Te protecting layer to avoid oxidation. A process composed of Ar^+ sputtering followed by thermal annealing was found to be effective to remove the Te cover layer and to expose a pristine film surface. The angle resolved photoemission spectra (ARPES) acquired around the $\bar{\Gamma}$ point of the undoped film surface showed a parabolic dispersion of the bulk valence band close to the Fermi level, corroborating the observed p -type character. The ARPES data for a sample doped with 0.1% of Bi reveals that the chemical potential is shifted upwards in the direction of the conduction band, consistent with n -type behavior. The results suggest a divergence between surface and bulk chemical potential in the doped sample, which can be caused by Te atoms diffusion into the surface during the thermal process to desorb the cover layer. In parallel, a quantum well structure of SnTe embedded in two insulating $\text{Pb}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Te}$ barriers was grown in order to study the behavior of surface states in SnTe. Electrical transport measurements showed that carrier conduction occurs only through the SnTe quantum well, but it was not possible to evidence any transport effect via surface states. Photoconductivity experiments in this quantum well structure illuminated with ultraviolet and infrared radiation revealed effects of negative and persistent photoconductivity, which are explained by carrier recombination rates between trap levels.

Key-words: Lead tin telluride. Molecular beam epitaxy. Topological crystalline insulator. Structural and electrical properties. Surface analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Representação de um isolante topológico cristalino tridimensional e a formação de correntes polarizadas em <i>spin</i>	2
Figura 1.2- Espectros ARPES de um cristal volumétrico de Bi ₂ Te ₃	3
Figura 1.3- Estrutura cristalina e primeira zona de Brillouin do SnTe.	4
Figura 1.4 – Representação esquemática da inversão de banda da liga Pb _(1-x) Sn _(x) Te.	5
Figura 1.5 - Estados topológicos de superfície de um cristal volumétrico de Pb _{0,6} Sn _{0,4} Te.	7
Figura 2.1 – Estrutura cristalina do (Pb,Sn)Te.	9
Figura 2.2 – Diagrama de fase de temperatura <i>versus</i> composição para o PbTe.	11
Figura 2.3 - Diagrama de fase de temperatura <i>versus</i> composição para o SnTe.	11
Figura 2.4 – Diagrama de fase de ligas de Pb _(1-x) Sn _(x) Te ampliado em torno da linha estequiométrica.	12
Figura 2.5 – Estrutura cristalina cúbica do BaF ₂	14
Figura 3.1 – Processos de superfície que podem ocorrer durante o crescimento.	17
Figura 3.2 – Modos de crescimento de filmes epitaxiais.	19
Figura 3.3 – Equipamento MBE Riber, modelo 32P, localizado nas instalações do Grupo de Pesquisa e Desenvolvimento em Materiais e Plasma no INPE.	21
Figura 3.4 – Ilustração da vista superior do equipamento MBE Riber 32P.	21
Figura 3.5 – Representação da câmara de crescimento.	23
Figura 4.1 – Representação da esfera de Ewald.	26
Figura 4.2 - Representação dos padrões de difração de RHEED projetados na tela fluorescente, de acordo com a morfologia da superfície.	27
Figura 4.3 – Representação esquemática do fenômeno da difração de raios X.	29
Figura 4.4 – Representação do difratômetro de raios X nas configurações de alta resolução.	31

Figura 4.5 – Representação da difração de raios X no espaço recíproco.	32
Figura 4.6 – Representação do volume de interação do feixe de elétrons incidente com a superfície da amostra.	35
Figura 4.7 – Representação esquemática do Efeito Hall.	36
Figura 4.8 – Representação da geometria do método de van der Pauw.	41
Figura 4.9 – Esquema do sistema de medição de resistividade e efeito Hall.	43
Figura 4.10 – Representação esquemática do sistema de medição por LEED.	44
Figura 4.11 – Diagrama de energia para as técnicas de espectroscopia de fotoemissão.	46
Figura 4.12 – Esquema representativo do experimento por ARPES.	48
Figura 4.13 – Representação esquemática do funcionamento do STM.	50
Figura 5.1 – Imagem do substrato de BaF ₂ e do filme de Pb _{0,5} Sn _{0,5} Te.	53
Figura 5.2 – Padrões de RHEED obtidos durante o crescimento do filme de Pb _{0,5} Sn _{0,5} Te dopados com Bi.	55
Figura 5.3 – Imagens da seção transversal das amostras de Pb _{0,5} Sn _{0,5} Te obtidas por MEV-FEG.	56
Figura 5.4 – Imagens MEV-FEG da seção transversal das amostras com filmes de Pb _{0,5} Sn _{0,5} Te recobertos com capa de telúrio.	59
Figura 5.5 – Curvas de difração de raios X em torno dos picos de Bragg (222).	60
Figura 5.6 – Mapas do espaço recíproco da amostra de Pb _{0,5} Sn _{0,5} Te/BaF ₂	63
Figura 5.7 – Porta amostras do sistema de medição de resistividade e efeito Hall.	64
Figura 5.8 – Densidade de portadores em função da concentração nominal de Bi a 13 K.	65
Figura 5.9 – Propriedades elétricas dos filmes epitaxiais de Pb _{0,5} Sn _{0,5} Te dopados com Bi.	67
Figura 5.10 – Espectro XPS da amostra de Pb _{0,5} Sn _{0,5} Te recoberta com capa de telúrio.	70
Figura 5.11 – Imagens obtidas por LEED para a superfície dos filmes de Pb _{0,5} Sn _{0,5} Te.	70

Figura 5.12 – Imagem de STM da superfície (111) do $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$	71
Figura 5.13 – Resultados obtidos por ARPES para amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$	73
Figura 5.14 – Esquematização da estrutura do poço quântico de SnTe.	74
Figura 5.15 – Imagem da seção transversal da amostra de $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$ obtida por MEV-FEG.	76
Figura 5.16 – Curva de difração de raios X em torno dos picos de Bragg (222) para amostra ID: 19001.	77
Figura 5.17 – Espectro de transmissão FTIR mensurado para o filme de $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Eu}_{(x)}\text{Te}$ sobre BaF_2 a 295 K.	78
Figura 5.18 – Resistividade em função da temperatura para o filme de $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$	79
Figura 5.19 - Imagem da seção transversal do filme de calibração de SnTe.	80
Figura 5.20 - Imagem da seção transversal do poço quântico de SnTe obtida por MEV-FEG.	82
Figura 5.21 – Curva de difração de raios X para a estrutura de poço quântico de SnTe.	82
Figura 5.22 – Dependência temporal da fotocondutividade da amostra ID: 19002.	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Algumas propriedades dos materiais mais usados como substrato no crescimento epitaxial de compostos IV-VI.	13
Tabela 5.1 – Parâmetros de crescimento MBE das amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ dopadas com bismuto: temperatura (T) e pressão equivalente de feixe (BEP) das respectivas células de efusão, dopagem nominal de Bi (x_{Bi}), espessura do filme (t) e taxa de deposição (φ).	57
Tabela 5.2 – Parâmetros estruturais dos filmes de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ dopados com Bi crescidos por MBE: dopagem nominal de Bi (x_{Bi}), parâmetro de rede (a), composição de Sn medida (x) e largura à meia altura (FWHM) do pico de Bragg (222) do filme de PbSnTe	62
Tabela 5.3 – Parâmetros elétricos obtidos por medições de resistividade e efeito Hall nas temperaturas de 13 K e 300 K das amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ dopadas com bismuto: tipo e densidade de portadores (p/n), resistividade (ρ) e mobilidade (μ).	68
Tabela 5.4 – Parâmetros de crescimento do filme de $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$: temperatura (T) e pressão equivalente de feixe (BEP) das respectivas células de efusão.	76
Tabela 5.5 – Parâmetros de crescimento do poço quântico de SnTe (ID: 19002): temperatura (T) e pressão equivalente de feixe (BEP) das respectivas células de efusão, tempo de deposição (t) e espessura da camada (t_{nominal}).	87

LISTA DE ABREVIATURAS

- ARPES – *Angle Resolved Photoemission Spectroscopy*
- BC – Banda de condução
- BCB – *bulk conduction band*
- BEP – *Beam Equivalent Pressure*
- BSE – *Backscattering Electrons*
- BV – Banda de valência
- BVB – *bulk valence band*
- CCD – *Charge-Coupled Device*
- CFC – Cúbica de face centrada
- DRX – Difração de raios X
- FEG – *Field Emission Gun*
- FTIR – *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*
- FWHM – *Full-Width at Half Maximum*
- GPDMP – Grupo de Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais e Plasma
- HRXRD – *High Resolution X-Ray Diffraction*
- INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
- IRS – *Infrared Spectroscopy*
- IT – Isolantes topológicos
- ITC – Isolante topológico cristalino
- IV - Infravermelho
- LED – *Light-Emitting Diode*
- LEED – *Low Energy Electron Diffraction*
- MBE – *Molecular Beam Epitaxy*
- MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura
- NPC – *Negative Photoconductivity*
- PES – *Photoemission Spectroscopy*
- PPC – *Persistent Photoconductivity*
- PPMS – *Physical Property Measurement System*
- RHEED – *Reflection High Energy Electron Diffraction*
- RSM – *Reciprocal Space Maps*
- SE – *Secondary Electrons*

SdH – Shubnikov – de Haas

SSB – *Surface state band*

STM – *Scanning Tunneling Microscopy*

UHV – Ultra-alto vacío

UPS – *Ultraviolet Photoemission Spectroscopy*

UV - Ultravioleta

XPS – *X Ray Photoemission Spectroscopy*

ZB – Zona de Brillouin

3D – Tridimensional

LISTA DE SÍMBOLOS

- A – Área da seção transversal
 a – Parâmetro de rede
 a_{PbTe} – Parâmetro de rede do PbTe
 a_{PbEuTe} – Parâmetro de rede do PbEuTe
Ar – Argônio
 a_{SnTe} – Parâmetro de rede do SnTe
B – Campo magnético
BaF₂ – Fluoreto de bário
Bi_(1-x)Sb_(x) – Antimoneto de bismuto
Bi₂Se₃ – Seleneto de bismuto
Bi₂Te₃ – Telureto de bismuto
CaF₂ – Fluoreto de cálcio
 c_{ij} – Constantes elásticas
Cu – cobre
 d_{hkl} – distância interplanar
E – Campo elétrico
 e – Carga do elétron
 E_B – Energia de ligação
 E_C – Energia cinética do fotoelétron
 E_g – Energia de *gap*
E_H - Campo elétrico Hall
Eu – Európio
 f – Fator de van der Pauw
F_B – Força magnética
F_{eH} – Força elétrica Hall
GaAs – Arsenieto de gálio
Ge – germânio
 h – Constante de Planck
 \hbar – Constante reduzida de Planck
 hkl – índices de Miller

I – Corrente elétrica
In-Ga – Índio-Gálio
J – Densidade de corrente
J – Momento angular total
k – Número de onda
k – Vetor de onda difratado
 k_{\parallel} - Coordenada no espaço recíproco
 \mathbf{k}_i – Vetor de onda incidente
L – Momento angular orbital
 L_0 – zona de Laue de ordem zero
 L_1 – zona de Laue de ordem um
 m_e – Massa do elétron
n – Número de elétrons por unidade de volume
n – número inteiro
p – Momento linear
p – Número de buracos por unidade de volume
 $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$ – Telureto de chumbo e estanho
PbS – Sulfeto de chumbo
PbSe – Seleneto de chumbo
PbTe – Telureto de chumbo
q – vetor da rede recíproca
 q_x – componente do vetor da rede recíproca ao longo da superfície da amostra
 q_z - componente do vetor da rede recíproca perpendicular à superfície da amostra
R_C – Relaxação da camada
R_H – Constante Hall
R_{xx} – Resistência elétrica longitudinal
R_{xy} – Resistência elétrica transversal
S – Momento angular de *spin*
Si – Silício
Sn – Estanho
SnTe – Telureto de estanho
t – Espessura da amostra
T – Temperatura
Te – Telúrio

TeO – Óxido de telúrio
 \mathbf{v} – Vetor velocidade
 V_H – Tensão Hall
 W – Função trabalho
 w – Largura da amostra
 x – Concentração de estanho
 x_{Bi} – Concentração nominal de bismuto
 x_c – Concentração crítica de estanho
 x_{Eu} – Concentração nominal de európio
 α_f – ângulo do feixe difratado em relação à superfície da amostra
 α_i – ângulo do feixe incidente
 β – Coeficiente de expansão térmica
 $\Delta\varepsilon$ – Energia de ativação
 $\Delta\omega$ – Separação angular
 ε_{\parallel} - Deformação paralela ao plano da camada
 ε_{\perp} - Deformação perpendicular ao plano da camada
 θ – ângulo de Bragg
 λ – comprimento de onda
 μ - Mobilidade
 ν – Frequência do fóton
 ρ – Resistividade
 ρ_0 – Resistividade na ausência de campo magnético
 σ – Condutividade
 σ_{xx} – componente longitudinal do tensor condutividade
 σ_{xy} – componente transversal do tensor condutividade
 τ – Tempo de espalhamento
 φ – Taxa de deposição do filme
 Φ – ângulo de rotação azimutal
 ψ – ângulo de rotação em torno do eixo z
 ω – ângulo entre feixe incidente e plano da amostra
 ω_c – Frequência ciclotrônica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 MATERIAIS	9
2.1 $Pb_{(1-x)}Sn_{(x)}Te$	9
2.2 Substrato	12
3 EPITAXIA POR FEIXE MOLECULAR.....	15
3.1 Descrição da técnica MBE	15
3.2 Processos de crescimento	16
3.3 Sistema MBE.....	20
4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	24
4.1 Difração de elétrons de alta energia emergentes de reflexão rasante.....	24
4.2 Difração de raios X.....	28
4.2.1 Difração de raios X de alta resolução e mapas do espaço recíproco.....	30
4.3 Microscopia eletrônica de Varredura	34
4.4 Resistividade e efeito Hall.....	35
4.4.1 Método de van der Pauw	40
4.5 Técnicas de análise de superfície.....	43
4.5.1 Difração e elétrons de baixa energia	43
4.5.2 Espectroscopia de fotoemissão.....	45
4.5.2.1 Espectroscopia de fotoemissão por raios X.....	46
4.5.2.2 Espectroscopia de elétrons fotoemitidos resolvida em ângulo.....	47
4.5.3 Microscopia de varredura por tunelamento	49
4.6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.....	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52

5.1 Filmes de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ dopados com bismuto	52
5.1.1 Crescimento das amostras	52
5.1.2 Deposição da capa de telúrio	58
5.1.3 Caracterização por difração de raios X.....	59
5.1.4 Caracterizações elétricas.....	64
5.1.5 Análises de superfície.....	69
5.1.5.1 Remoção da capa protetora de Te.....	69
5.1.5.2 Microscopia de varredura por tunelamento	71
5.1.5.3 Espectroscopia de elétrons fotoemitidos resolvida em ângulo	72
5.2 Poço quântico de SnTe	73
5.2.1 Crescimento MBE e caracterização das amostras de calibração.....	75
5.2.2 Crescimento e caracterização da estrutura do poço quântico de SnTe.....	81
6 CONCLUSÕES	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90
ANEXO A - PUBLICAÇÕES E TRABALHOS APRESENTADOS NO PERÍODO DO DOUTORADO	96

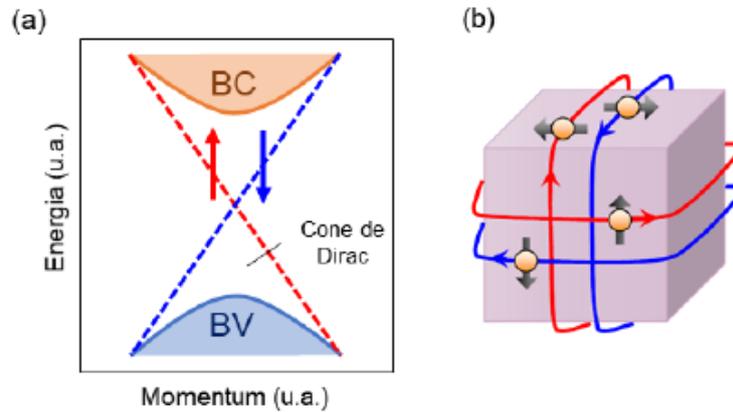
1 INTRODUÇÃO

Os semicondutores de *gap* estreito da família IV-VI, como as ligas de telureto de chumbo e estanho ($\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$), representam um importante sistema para a física da matéria condensada, devido à capacidade de absorver e/ou emitir radiação em um intervalo sintonizável na faixa espectral infravermelha entre 3 e 14 μm a 77 K. Por isso, estes compostos são utilizados na fabricação de dispositivos optoeletrônicos que operam na região do infravermelho termal (CHU; SHER, 2008). Devido ao forte acoplamento *spin*-órbita, estes materiais também apresentam grande potencial de aplicação na spintrônica (LIU et al., 2014).

Em 2012 foi prevista a existência de uma nova classe de materiais chamada de isolantes topológicos tridimensionais (IT 3D), que são materiais isolantes no volume e que possuem estados metálicos de superfície com dispersão linear de energia na forma de cones de Dirac, localizados dentro do *gap* de energia do semicondutor, entre as bandas de valência (BV) e de condução (BC), como representado na Figura 1.1 (a). Como mencionado, estes materiais apresentam um forte acoplamento *spin*-órbita e os portadores na superfície, chamados férmions de Dirac, tendem a alinhar seu *spin* em relação à orientação do momento angular, produzindo correntes de *spin* em sentidos opostos, também representadas na Figura 1.1 (a), e são protegidos em relação aos mecanismos de espalhamento pela simetria de inversão temporal (ANDO, 2013). A Figura 1.1 (b) representa as correntes polarizadas em *spin* geradas na superfície do material IT 3D.

O primeiro composto previsto teoricamente com comportamento de isolante topológico 3D foi a liga de antimoneto de bismuto ($\text{Bi}_{(1-x)}\text{Sb}_{(x)}$) (FU; KANE, 2007) e, um ano após sua publicação, experimentos de espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo (ARPES - *Angle Resolved Photoemission Spectroscopy*) mostraram a presença de estados topológicos de superfície neste material, correlacionados à figura de um cone de Dirac (HSIEH et al., 2008). Em seguida, investigações ARPES em monocristais volumétricos de seleneto e telureto de bismuto (Bi_2Se_3 e Bi_2Te_3) também confirmaram a existência de bandas metálicas de superfície nestas ligas (ZHANG et al., 2009; HSIEH et al., 2009; CHEN et al., 2009).

Figura 1.1 – Representação de um isolante topológico cristalino tridimensional e a formação de correntes polarizadas em *spin*.



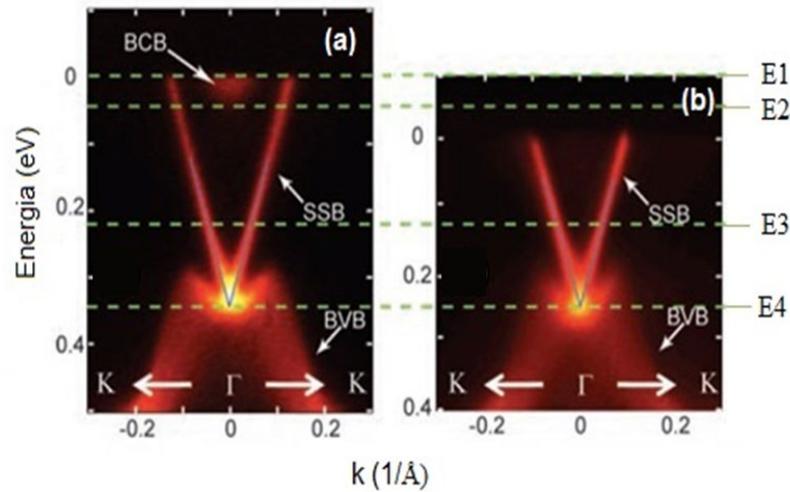
(a) Os isolantes topológicos (IT) tridimensionais (3D) apresentam estados metálicos de superfície com dispersão linear no formato de cones de Dirac, localizados entre as bandas de valência (BV) e de condução (BC). (b) Estes materiais apresentam característica isolante em seu volume e os portadores de carga na superfície, chamados férmions de Dirac, tendem a alinhar seus *spins* em relação à direção do momento linear, produzindo correntes polarizadas em *spin* com sentidos opostos.

Fonte: Okazaki (2019).

Os estados de superfície observados por ARPES em cristais volumétricos de Bi_2Te_3 são mostrados na Figura 1.2. O material não dopado, de caráter tipo-*n*, apresenta o nível de Fermi dentro da banda de condução, representada pela linha tracejada de E1 na Figura 1.2 (a). Já para o material dopado, Figura 1.2 (b), o nível de Fermi encontra-se dentro do *gap*, interceptando apenas os estados de superfície. Desta forma, para que o material se torne isolante no volume é necessária uma contra dopagem do tipo-*p* (neste caso, com estanho), para que o nível de Fermi fique dentro do *gap* de energia do material, garantindo que a condução ocorra apenas pelos estados de superfície (CHEN et al., 2009).

Após o sucesso das verificações experimentais dos estados de superfície em materiais IT 3D, foi proposto que alguns isolantes topológicos poderiam ter seus estados de superfície protegidos pela simetria de grupo da rede cristalina, o que levou a criação de uma nova classe de materiais chamada de isolantes topológicos cristalinos (ITC) (FU, 2011).

Figura 1.2- Espectros ARPES de um cristal volumétrico de Bi_2Te_3 .

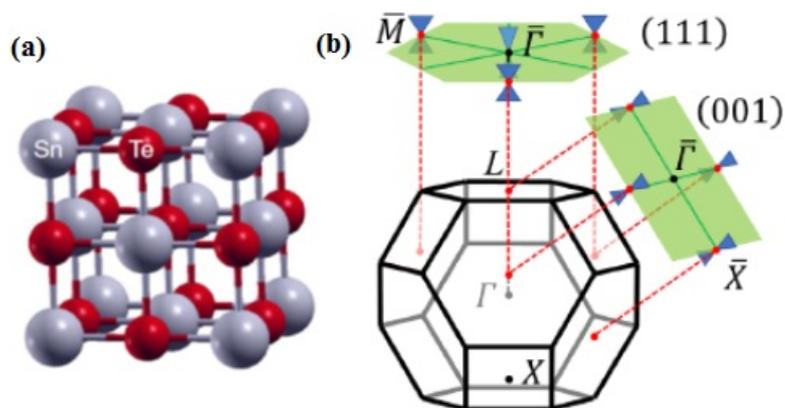


Espectros ARPES de um cristal volumétrico de Bi_2Te_3 : (a) não dopado e (b) dopado com 0,67% de Sn, onde pode-se observar a dispersão das bandas de energia ao longo da direção $K-\Gamma-K$ na primeira zona de Brillouin. Os estados topológicos de superfície (SSB - *surface state band*), com dispersão linear no formado de um cone de Dirac, estão acima da banda de valência (BVB - *bulk valence band*) e abaixo da banda de condução (BCB - *bulk conduction band*) do volume. Em (a), o nível de Fermi está dentro da BCB caracterizando um material do tipo-*n*. Em (b), o nível de Fermi localiza-se dentro do *gap* de modo que apenas os SSB são interceptados, garantindo, assim, a condução somente pela superfície. E1 indica a energia do nível de Fermi do Bi_2Te_3 não dopado, E2 o extremo inferior da energia da banda de condução, E3 o topo da banda de valência e E4 a posição do ponto de Dirac, que está à 0,34 eV (a) e à 0,25 eV (b) abaixo do nível de Fermi.

Fonte: Chen et al. (2009).

Nesse particular, o telureto de estanho (SnTe) foi previsto, em 2012, como o primeiro material pertencente a classe de isolantes topológicos cristalinos. Devido à organização de sua rede, que se cristaliza na estrutura do sal de rocha, com simetria cúbica de face centrada, Figura 1.3 (a), sua topologia não trivial se apresenta em estados metálicos de superfície, com um número par de cones de Dirac, em planos cristalinos de alta simetria, como $\{001\}$, $\{110\}$ e $\{111\}$ (HSIEH et al., 2012). A Figura 1.3 (b) representa a primeira zona de Brillouin (ZB) do SnTe, destacando os planos (001) e (111). A projeção dos quatro pontos L equivalentes da primeira ZB volumétrica na superfície do plano (111) leva a um cone de Dirac no ponto $\bar{\Gamma}$ e três no ponto \bar{M} , enquanto essa projeção na superfície do plano (001) apresenta quatro cones de Dirac no ponto \bar{X} .

Figura 1.3- Estrutura cristalina e primeira zona de Brillouin do SnTe.



(a) O SnTe apresenta a estrutura cristalina do sal de rocha com simetria da rede cúbica de face centrada (CFC). (b) A sua topologia não trivial se manifesta em estados metálicos de superfície em planos cristalinos de alta simetria. A projeção dos pontos L equivalentes da primeira zona de Brillouin nos planos de simetria (111) e (001) é representada pelos quatro cones de Dirac.

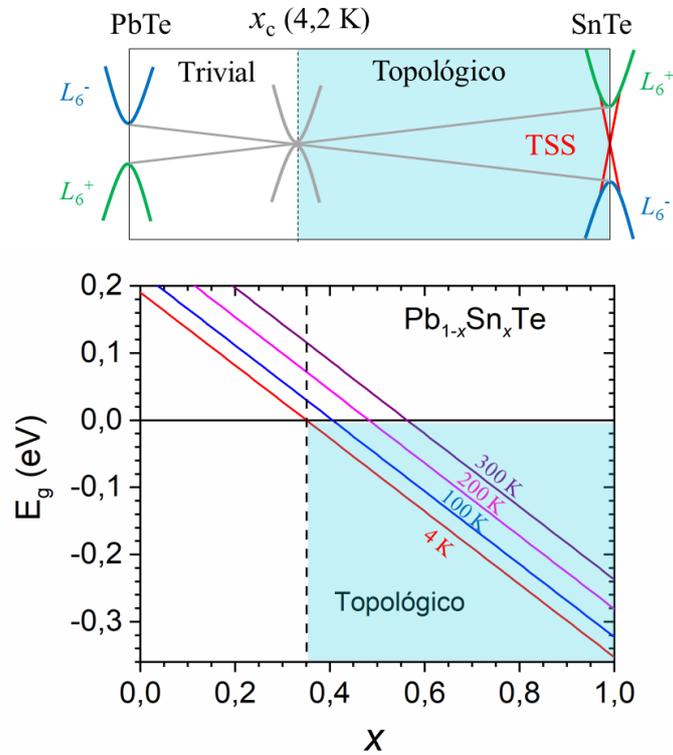
Fontes: Hsieh et al. (2012); Okazaki (2019).

Uma condição necessária para o aparecimento dos estados topológicos de superfície é a inversão de bandas. A liga de $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$ apresenta uma estrutura de bandas que depende da concentração de Sn. Para o telureto de chumbo (PbTe), os extremos das bandas de condução e de valência ocorrem no ponto L da ZB e o material é considerado semiconductor de *gap* estreito convencional, onde os estados permitidos com simetria L^{6-} e L^{6+} correspondem, respectivamente, ao mínimo da banda de condução e ao máximo da banda de valência. Com o aumento da porcentagem atômica de Sn, o *gap* do material torna-se nulo em uma concentração crítica de Sn (x_c). A partir desse ponto, o aumento na concentração de Sn leva a uma estrutura de bandas invertida, isto é, o nível L^{6+} passa a corresponder ao mínimo da banda de condução e o nível L^{6-} ao máximo da banda de valência (DIMMOCK; MELNGAILIS; STRAUSS, 1966; FERREIRA et al., 1999). Nessa região de inversão de bandas, o material passa a se comportar como um isolante topológico cristalino. O painel superior da Figura 1.4 mostra uma representação esquemática da inversão de bandas no $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$. A energia de *gap* da liga $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$ é obtida em função da concentração de Sn e da temperatura pela relação (NIMTZ; SCHLICHT, 1983):

$$E_g(\text{meV}) = 190 - 543x + 0,45T(K)^2/(T(K) + 50). \quad (1.1)$$

No painel inferior da Figura 1.4 a energia de *gap* é plotada em função da concentração de Sn para quatro diferentes temperaturas. Por esse gráfico pode-se observar que o valor da concentração crítica de Sn é de $x_c = 0,35$ em 4,2 K e de $x_c = 0,56$ em temperatura ambiente (300 K).

Figura 1.4 – Representação esquemática da inversão de banda da liga $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$.



O $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$ apresenta uma estrutura de bandas que depende da porcentagem atômica de Sn. Para o PbTe, a energia de *gap* é de 0,19 eV em 4,2 K e os extremos das bandas de condução (BC) e de valência (BV) se localizam nos pontos L^{6-} e L^{6+} da primeira zona de Brillouin. O aumento da concentração de estanho leva a diminuição do *gap* até um ponto crítico em torno de $x_c = 0,35$ (em 4,2 K) no qual o *gap* se anula. A partir deste ponto, o aumento da concentração de Sn leva a um estado de bandas invertidas, onde os pontos L^{6-} e L^{6+} passam a corresponder, respectivamente, ao máximo da BV e mínimo da BC, com E_g de 0,35 eV para o SnTe na mesma temperatura. Nessa região de bandas invertidas o material é considerado um isolante topológico. Em temperatura ambiente (300 K) o ponto crítico onde ocorre a inversão de bandas é de $x_c = 0,56$.

Fonte: Okazaki (2019).

Posteriormente a previsão teórica, no mesmo ano de 2012, foi feita a primeira constatação experimental por ARPES de um isolante topológico cristalino em cristais volumétricos de SnTe, onde foi possível observar uma banda de superfície metálica no formato de cone de Dirac projetados no plano (001) com pontos de Dirac próximos às bordas \bar{X} (TANAKA et al., 2012).

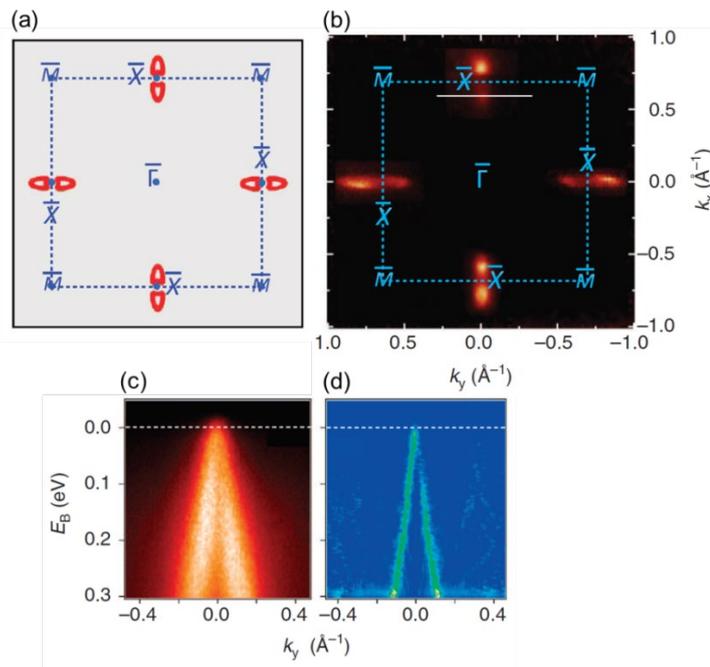
Ainda em 2012, medições ARPES em um cristal volumétrico de $\text{Pb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Te}$ comprovaram a existência de um número par de cones de Dirac polarizados em *spin*, revelando uma ordem topológica cristalina, como mostrado na Figura 1.5 (XU et al., 2012). A Figura 1.5 (a) mostra a projeção do ponto \bar{X} no plano (001) de acordo com o resultado dos cálculos dos estados de superfície com energia de 0,02 eV abaixo dos pontos de Dirac. A Figura 1.5 (b) apresenta o mapa ARPES na mesma configuração com contornos isoenergéticos e energia de ligação $E_B = 0,02$ eV, cobrindo a primeira zona de Brillouin, comprovando a posição dos quatro pontos de Dirac assinalados por \bar{X} . A Figura 1.5 (c) evidencia a curva de dispersão ao longo da linha branca em (b), mostrando claramente um dos cones de Dirac. A imagem processada pela derivada de segunda ordem do espectro ARPES em (c) é apresentada na Figura 1.5 (d), demonstrando a linearidade da dispersão e indicando que os portadores de carga são Férmions de Dirac sem massa.

A técnica ARPES tem se mostrado muito eficiente para a determinação experimental dos estados topológicos de superfície. No entanto, devido à pequena profundidade de escape do fotoelétron ejetado, a observação efetiva dos cones de Dirac requer que a superfície do material seja plana e isenta de contaminantes, tornando-a limitada para situações não ideais. Além das medições por ARPES, mensurações de condução elétrica pelos estados de superfície são essenciais para o desenvolvimento de tecnologia com esses materiais. No entanto, tais medições têm se mostrado um grande desafio devido aos defeitos residuais (principalmente vacâncias) que contribuem para a indesejável condução paralela pelo volume do material, mascarando a condução pelos estados metálicos de superfície e a observação das correntes de *spin* polarizadas.

O fenômeno de inversão de bandas, necessário para o surgimento dos estados de superfície, é extremamente sensível a perturbações externas e, com isso, torna-se possível controlar a transição de fase por diferentes formas como, por exemplo, a variação de pressão e temperatura, além das interações magnéticas. Para diversas aplicações, é

necessário um controle rígido da concentração de portadores e da posição do nível de Fermi. Entretanto, as ligas isolantes topológicas de $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$ apresentam um caráter intrínseco tipo- p , devido às vacâncias metálicas nativas do material, que cria níveis aceitadores na banda de valência, mascarando os estados de superfície e impedindo a visualização dos cones de Dirac pela técnica ARPES. Uma maneira de controlar a posição do nível de Fermi é a dopagem extrínseca tipo- n para compensar e controlar a concentração de portadores de carga. Neste aspecto, o bismuto se mostra como uma alternativa de material dopante que permite sintonizar o nível de Fermi na extensão da banda de valência até a banda de condução, o que pode viabilizar a observação dos estados de superfície na região do *gap* do isolante topológico $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$ (VOLOBUEV et al., 2017).

Figura 1.5 - Estados topológicos de superfície de um cristal volumétrico de $\text{Pb}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}\text{Te}$.



Estados topológicos de superfície de um cristal volumétrico de $\text{Pb}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}\text{Te}$ à 10 K com percentual atômico de Sn na região de inversão de bandas: (a) cálculos dos estados de superfície com energia de 0,02 eV abaixo dos pontos de Dirac – projeção no plano (001). (b) Mapa ARPES na mesma configuração cobrindo a primeira zona de Brillouin com contornos isoenergéticos e energia ligação $E_B = 0,02$ eV, comprovando a presença dos pontos de Dirac próximos às bordas dos pontos \bar{X} . (c) Curva de dispersão do espectro ARPES ao longo da linha branca em (b), evidenciando o formato de cone. (d) Imagem processada por um filtro de segunda derivada do espectro ARPES mostrado em (c), destacando a linearidade da dispersão.

Fonte: Xu et al. (2012).

Com isso, o objetivo deste trabalho foi sintetizar amostras de $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$ dopadas com diferentes concentrações de bismuto pela técnica de epitaxia de feixe molecular e analisar a influência dos diferentes níveis de dopagem nas propriedades estruturais, elétricas e de superfície do material. Além disso, paralelamente, foi realizado o estudo de estruturas quânticas envolvendo camadas da ordem de dezenas de nanômetros do composto SnTe. No Capítulo 2 são descritas as principais características do PbSnTe, como estrutura cristalina e propriedades elétricas, além das características estruturais do substrato de BaF_2 . O Capítulo 3 é dedicado à descrição da técnica de epitaxia de feixe molecular e dos processos de crescimento envolvidos e também ao detalhamento do equipamento MBE utilizado neste trabalho. O Capítulo 4 apresenta as técnicas de caracterização estrutural, elétrica e de superfície utilizadas neste trabalho para investigar as amostras crescidas. No Capítulo 5 são apresentados os resultados e as discussões. Esse capítulo é dividido em duas Seções que tratam separadamente dos resultados dos filmes de PbSnTe dopados com Bi e do crescimento e caracterização de uma estrutura com poço quântico de SnTe. O Capítulo 6 relata as conclusões do trabalho.

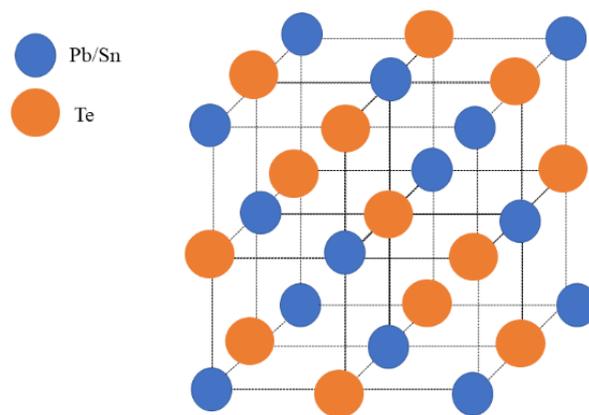
2 MATERIAIS

Este capítulo é dedicado a descrição de algumas características estruturais e elétricas dos materiais estudados neste trabalho. Além disso, são apresentadas características estruturais do substrato de BaF₂.

2.1 Pb_(1-x)Sn_(x)Te

Os semicondutores de *gap* estreito das famílias IV e VI, como o PbTe e o SnTe, se cristalizam na estrutura do sal de rocha com simetria da rede cúbica de face centrada (CFC), pertencente ao grupo espacial Fm $\bar{3}$ m. A rede cristalina destes materiais pode ser vista como a combinação de duas sub-redes CFC interpostas, cada uma contendo apenas um tipo de átomo e dispostas na metade do comprimento da aresta em relação a outra, como ilustrado na Figura 2.1 (SPRINGHOLZ, 1994). O PbTe e SnTe apresentam, respectivamente, parâmetros de rede no valor de $a_{PbTe} = 6,462 \text{ \AA}$ e $a_{SnTe} = 6,327 \text{ \AA}$ em temperatura ambiente (NIMTZ; SCHLICHT, 1983 ; DALVEN, 1969). Entretanto, abaixo de 100 K, o SnTe sofre uma leve distorção ao longo da direção (111), apresentando uma estrutura romboédrica (PEREIRA, 2013).

Figura 2.1 – Estrutura cristalina do (Pb,Sn)Te.



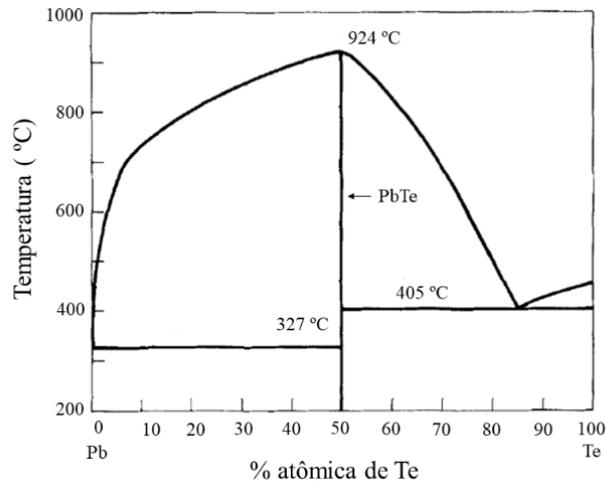
O composto (Pb,Sn)Te se cristaliza na estrutura do sal de rocha com simetria cúbica de face centrada (CFC).

Fonte: Produção da autora.

Por possuírem a mesma estrutura cristalina e pelo fato do chumbo e o estanho terem raios atômicos e eletronegatividade próximos, o PbTe e SnTe podem formar a liga pseudobinária $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$, que apresenta solubilidade sólida, com a incorporação dos átomos ocorrendo de forma substitucional, em todo intervalo de composição.

As características elétricas destes materiais podem ser determinadas pelos desvios na estequiometria do composto. O PbTe apresenta fase sólida somente em torno da região estequiométrica, representado por uma linha sólida em 50% no diagrama de fase da Figura 2.2. Este regime é estreito, de modo que a largura da linha, no equilíbrio térmico, é de 0,031 em porcentagem atômica (SPRINGHOLZ, 1994). Em consequência destes desvios, defeitos pontuais são criados e atuam como dopantes, criando níveis aceitadores ou doadores de elétrons. Assim, o excesso de Te ou Pb pode resultar em semicondutores do tipo-*p* (vacâncias de chumbo), ou do tipo-*n* (vacâncias de telúrio), respectivamente, sendo possível alcançar densidade de portadores do tipo-*n* da ordem de 10^{16} a 10^{18} cm^{-3} e do tipo-*p* entre 10^{17} e 10^{19} cm^{-3} , ainda que densidades naturais de portadores $\leq 10^{17}$ não sejam comuns. Já para o SnTe, Figura 2.3, também estabelecido na proporção de 50%, a linha do desvio estequiométrico apresenta largura maior que 1 em porcentagem atômica, o que leva a existência apenas do material tipo-*p* com alta densidade de buracos, chegando a ordem de 10^{21} cm^{-3} . A Figura 2.4 apresenta o diagrama de fase das ligas de $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$ com ampliação em torno da linha de estequiometria e mostra os valores da densidade de portadores para diferentes concentrações de estanho. É possível observar que para ligas com composição $x < 0,2$ o excesso de metal (telúrio) confere ao semicondutor um caráter tipo-*n* (tipo-*p*) e quanto maior a concentração de estanho, maior o desvio para o lado *p* do diagrama, sendo que para composições $x > 0,2$ um caráter exclusivamente do tipo-*p* é observado nos compostos.

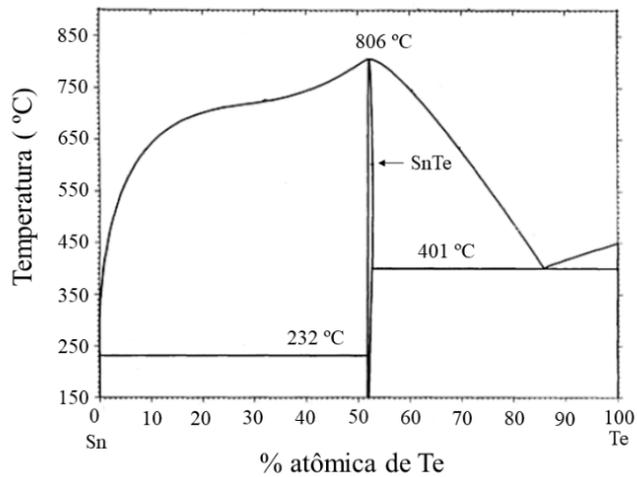
Figura 2.2 – Diagrama de fase de temperatura *versus* composição para o PbTe.



O diagrama de fase do PbTe mostra que este material possui fase sólida apenas na região estequiométrica, representada pela linha sólida em 50%, com temperatura de fusão em 924 °C.

Fonte: Adaptado de Melngailis e Harman (1970).

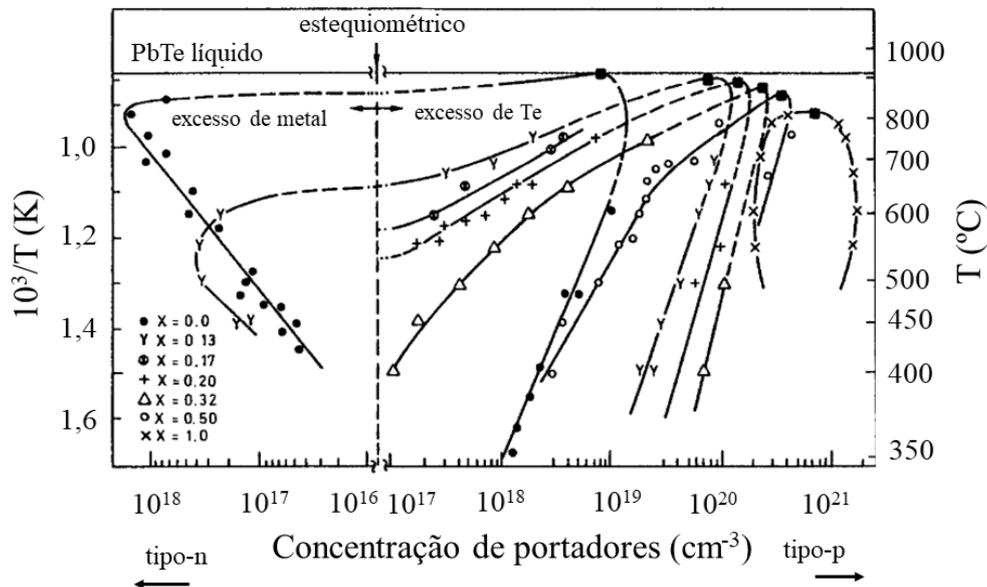
Figura 2.3 - Diagrama de fase de temperatura *versus* composição para o SnTe.



No diagrama de fase do SnTe, a linha da proporção estequiométrica em 50% apresenta largura maior que 1 em porcentagem atômica, com temperatura de fusão em 806 °C.

Fonte: Adaptado de Sharma e Chang (2016).

Figura 2.4 – Diagrama de fase de ligas de $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$ ampliado em torno da linha estequiométrica.



Ampliação em torno da linha de estequiometria para compostos $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$ com diferentes composições de Sn. Observa-se que para ligas com $x < 0,2$ o excesso de metal corresponde a um semicondutor do tipo- n e o excesso de telúrio ao tipo- p . Além disso, quanto maior a concentração de estanho na liga, maior é o desvio para o lado p do diagrama, de forma que para composições $x > 0,2$ um caráter exclusivamente do tipo- p é observado nos compostos.

Fonte: Adaptado de Nimtz e Schlicht (1983).

2.2 Substrato

Em ciência dos materiais, substrato é o termo utilizado para descrever o material base sobre o qual o processo de deposição ocorrerá. No crescimento epitaxial, o substrato é um monocristal que serve de matriz para o material que será depositado, moldando a organização dos átomos e moléculas, que se repetirá ao longo do empilhamento subsequente.

Ao longo dos anos com a pesquisa e desenvolvimento de semicondutores, diversos materiais vêm sendo usados como substrato na epitaxia de compostos IV-VI, como o silício (Si), arseneto de gálio (GaAs) e outras ligas de compostos III-V. Para que um material seja escolhido como substrato, é necessário que ele apresente algumas propriedades essenciais para que o crescimento ocorra de modo que o surgimento de defeitos na estrutura do filme seja minimizado. O requisito inicial é que o substrato

apresente estabilidade térmica nas temperaturas de crescimento do filme, o que implica em ter-se baixa pressão de vapor, isto é, resistência à decomposição térmica. Além disso, substratos e filmes devem apresentar valores próximos tanto de parâmetro de rede quanto de coeficiente de expansão térmica, garantindo que, durante a variação térmica das amostras, não ocorram grandes deformações na rede cristalina ou, até mesmo, trincas no filme (SPRINGHOLZ, 1994). A Tabela 2.1 apresenta algumas propriedades de alguns materiais que são usados no crescimento epitaxial de compostos IV-VI, onde a é o parâmetro de rede da estrutura cristalina, β é o coeficiente de expansão térmica linear e E_g é a energia do *gap* a temperatura ambiente.

Tabela 2.1 - Algumas propriedades dos materiais mais usados como substrato no crescimento epitaxial de compostos IV-VI.

Material	Estrutura cristalina	a (Å)	Orientação usada	β a 300 K ($10^{-6}/K$)	E_g a 300 K (eV)
PbTe	Sal de rocha	6,462	(001)	19,8	0,319
PbSe	Sal de rocha	6,124	(001)	19,4	0,278
PbS	Sal de rocha	5,936	(001)	20,3	0,410
SnTe	Sal de rocha	6,327	(001)	21,0	0,185
BaF ₂	Fluorita	6,200	(111)	18,8	10,5
CaF ₂	Fluorita	5,463	(111)	19,1	12
Si	Diamante	5,431	(111),	2,6	1,17
GaAs	Blenda de zinco	5,653	(001)	5,9	1,42

Fonte: Springholz e Bauer (2013).

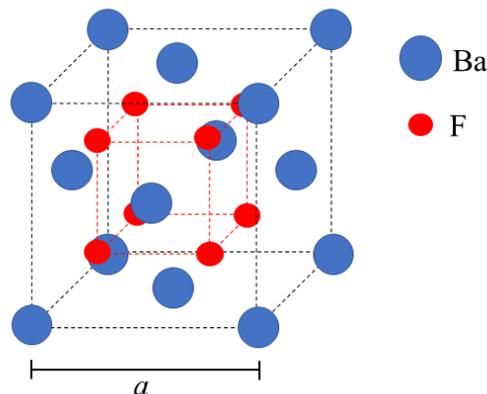
Alguns materiais, quando utilizados como substrato na deposição de filmes de compostos IV-VI, como os relacionados na Tabela 2.1, apresentam considerável desajuste de parâmetro de rede e coeficiente de expansão térmica ($> 10\%$), além de, em alguns casos, estrutura cristalina distinta. Uma maneira de contornar essas restrições é usar, ou depositar, camadas epitaxiais entre o filme e o substrato. Isto é, estas camadas entrepostas,

com parâmetros físicos intermediários, são utilizadas para absorverem desajustes advindos da heterojunção e, portanto, reduzir a densidade de defeitos no filme.

O fluoreto de bário (BaF_2), apesar de possuir estrutura cristalina diferente dos compostos IV-VI, tem se mostrado uma boa opção de substrato para o crescimento de filmes destes compostos, já que apresenta coeficiente de expansão térmica e parâmetro de rede muito próximos dos compostos de sais de chumbo, com diferenças de 1,2% para o PbSe e 4,2% para o PbTe (SPRINGHOLZ; BAUER, 2013). Assim, o crescimento de filmes epitaxiais IV-VI sobre BaF_2 ocorre de forma ordenada e com poucas chances de haver tensões na rede ou degradação morfológica com a variação de temperatura. Adicionalmente, o BaF_2 é um material altamente isolante elétrico e opticamente transparente em toda a região do infravermelho médio, características essenciais para o estudo de propriedades elétricas e ópticas dos filmes sobre ele depositados.

O BaF_2 apresenta estrutura cristalina cúbica, do tipo fluorita, pertencente ao grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Sua célula unitária é composta por quatro átomos de bário e oito átomos de flúor, com parâmetro de rede $a = 6,200 \text{ \AA}$ (SPRINGHOLZ, 1994), representada na Figura 2.5. Por possuir ligações fracas entre os átomos de flúor, do tipo van der Waals, o BaF_2 pode ser facilmente clivado ao longo da família de planos $\{111\}$, apresentando uma superfície apropriada para o crescimento epitaxial de compostos IV-VI.

Figura 2.5 – Estrutura cristalina cúbica do BaF_2 .



Estrutura cristalina cúbica do BaF_2 , do tipo fluorita, que tem como base um átomo de bário para dois de flúor e parâmetro de rede de $6,200 \text{ \AA}$.

Fonte: Produção da autora.

3 EPITAXIA POR FEIXE MOLECULAR

Este capítulo é dedicado à descrição da técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE – *Molecular Beam Epitaxy*), utilizada neste trabalho para o crescimento das amostras.

3.1 Descrição da técnica MBE

A epitaxia por feixe molecular é uma técnica avançada na qual o crescimento de filmes epitaxiais ocorre em condições de ultra alto vácuo (UHV – *Ultra-High Vacuum*), sobre um substrato monocristalino aquecido, através da interação de espécies adsorvidas provenientes de feixes moleculares, que são produzidos por evaporação ou sublimação de células de efusão altamente estáveis (CHO; ARTHUR, 1975).

O que distingue o MBE de outras técnicas de deposição a vácuo é sua significativa precisão de controle de crescimento dos filmes cristalinos, tornando-os bases das estruturas mais avançadas na física do estado sólido, eletrônica e optoeletrônica. O rápido desenvolvimento desta técnica foi promovido devido ao grande interesse no estudo das propriedades físicas de semicondutores de heteroestruturas e estruturas de multicamadas, que apresentam muitas propriedades físicas que podem ser exploradas.

Na técnica de MBE, o crescimento se desenvolve em condições longe do equilíbrio termodinâmico e é governado, principalmente, pela cinética dos processos de superfície que ocorrem quando as espécies constituintes dos feixes moleculares reagem com a superfície do substrato ou de algum filme pré depositado (HERMAN; SITTER, 1996). Uma vez que o ambiente de crescimento esteja em UHV, com pressões da ordem de 10^{-10} Torr, o livre caminho médio das moléculas é muito maior que a distância que separa as fontes do substrato. Com isso, o feixe de partículas chega ao substrato sem sofrer colisões com o gás residual presente no sistema e a condição de UHV é fundamental para que não haja a incorporação de impurezas na composição do filme.

Um sistema importante para o controle do crescimento das camadas por MBE é o conjunto de obturadores mecânicos individuais de cada fonte, que podem ser acionados para interromper os feixes moleculares rapidamente, com um tempo de atuação da ordem de 0,2 segundos (SPRINGHOLZ, 1994). Devido a essa rápida ação entre abertura e fechamento, o crescimento pode ser controlado em nível inferior ao de uma única camada

atômica ou molecular, o que permite a construção de estruturas complexas e interfaces abruptas (FRANCHI, 2012).

A compatibilidade do sistema MBE com métodos de análise *in situ* sensíveis à superfície, como, por exemplo, difração de elétrons de alta energia emergentes de reflexão rasante (RHEED – *Reflection High Energy Electron Diffraction*), que permite o acompanhamento da deposição do filme em tempo real, conduziu a um melhor conhecimento sobre processos microscópicos envolvidos no crescimento e sobre a morfologia da superfície.

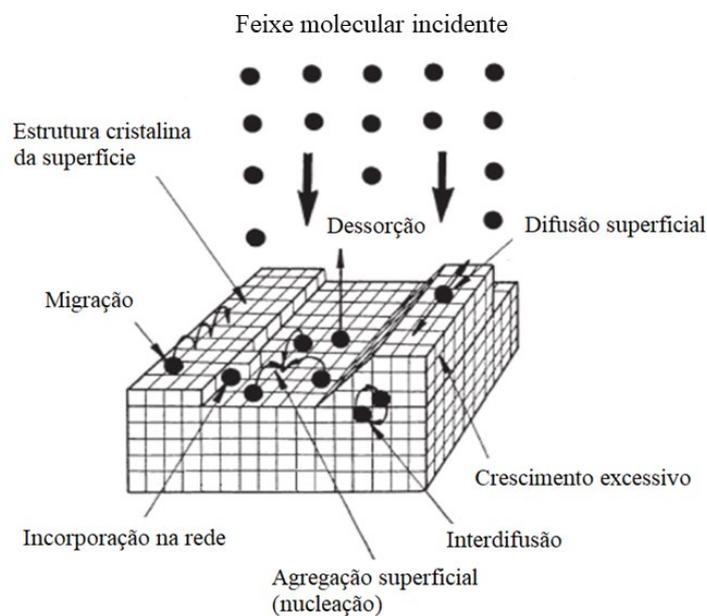
Além da alta precisão no controle do crescimento, o MBE apresenta vantagens em relação a outras técnicas de deposição a vácuo, como, por exemplo, a possibilidade de sublimação e/ou evaporação simultânea de diferentes materiais. Assim, muitos compostos e uma ampla variedade de composição de ligas podem ser preparadas em um sistema de MBE. Também é possível obter diferentes tipos de estruturas de multicamadas de compostos distintos, com composições de liga diversificadas e variados níveis de dopagem que podem ser crescidos em sequência. Por ocorrer longe do equilíbrio termodinâmico, isto é, com a temperatura do substrato inferior a temperatura das fontes, mesmo os compostos e as estruturas em camadas termodinamicamente instáveis podem ser preparados. Além disso, as condições de crescimento podem ser modificadas em uma grande extensão de parâmetros de crescimento e, deste modo, podem ser otimizadas para requisitos específicos de aplicações, como baixa temperatura de crescimento, alta qualidade da interface, alta mobilidade e baixa densidade de defeitos, tornando o MBE uma ferramenta ideal para a pesquisa científica e para a necessidade da indústria eletrônica de dispositivos semicondutores (SPRINGHOLZ, 1994).

3.2 Processos de crescimento

A camada epitaxial é formada a partir da interação dos feixes moleculares, provenientes das diferentes fontes, com a superfície do substrato. Uma série de processos físico-químicos ocorrem durante o crescimento, sendo os mais importantes listados a seguir e esquematizados na Figura 3.1.

- a) Adsorção dos átomos constituintes ou moléculas que colidem com a superfície do substrato;
- b) Migração de superfície e dissociação das moléculas adsorvidas;
- c) Incorporação dos átomos constituintes no filme em crescimento;
- d) Dessorção térmica das espécies atômicas ou moleculares que não foram incorporadas no filme.

Figura 3.1 – Processos de superfície que podem ocorrer durante o crescimento.



Diferentes processos físicos e químicos podem ocorrer durante o crescimento de um filme epitaxial, devido à interação do feixe com a superfície do substrato. Os principais tipos de interação são a adsorção dos átomos ou moléculas ao colidirem com a superfície, a migração e a dissociação das moléculas adsorvidas, a dessorção térmica das espécies que não foram incorporadas à rede cristalina, e a incorporação dos átomos no filme em crescimento.

Fonte: Adaptado de Herman e Sitter (1996).

De início, para que o crescimento epitaxial ocorra, é necessário que as partículas incidentes fiquem aderidas à superfície do substrato, ou do filme. Este fenômeno é conhecido como adsorção. Nele as partículas, situadas na interface sólido-vapor, podem sofrer atrações desiguais das duas fases, mas quando a cinética de superfície e as condições termodinâmicas são favoráveis, a adesão no sólido acontece. Neste particular,

a superfície sólida é chamada de adsorvente, enquanto a partícula adsorvida é dita adsorvato.

Há dois tipos de adsorção, a física e a química, dependendo do tipo de forças responsáveis pelo fenômeno. A adsorção física, também chamada de fisissorção, refere-se ao caso em que não há transferência de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente e as forças atrativas são do tipo van der Waals. Já a adsorção química, também chamada de quimissorção, está relacionada aos processos em que há a transferência de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, ou seja, ocorrem reações químicas. Neste caso, a interação de van der Waals ainda está em ação e pode, ou não, contribuir significativamente na energia total de ligação da partícula que se encontra adsorvida na superfície do sólido. Em geral, as energias envolvidas na adsorção física são inferiores às envolvidas na adsorção química. A natureza das forças de ligação na adsorção física, geralmente, mostra pouca, ou até mesmo nenhuma, dependência da orientação da camada superficial e o adsorvato. No entanto, no processo de adsorção química, a orientação da superfície exerce uma influência dominante. Com isso, diferentes ligações podem ser formadas com o adsorvato e, até mesmo, com orientação diferente do substrato.

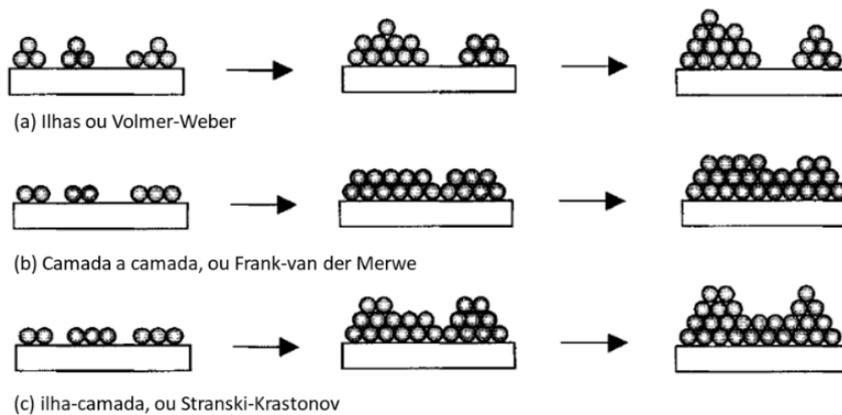
As partículas que incidem na superfície sólida, por exemplo, no substrato possuem energia cinética igual a energia térmica da fonte que as originou. Ao atingir a superfície do substrato, que possui temperatura inferior à da fonte, as partículas podem perder parte dessa energia e, ainda assim, retornar à fase vapor, porém com um valor menor do que a energia de incidência. A este fenômeno dá-se o nome de dessorção. Por outro lado, as partículas incidentes, sob adsorção física, podem se unir na superfície do adsorvente, através de ligações químicas, e se alojarem em partes que resultam em um conjunto ordenado - ou nucleação -, perante a coordenação do adsorvente. Não se trata de um processo de ligação química propriamente dita, embora chegue próximo por envolver elétrons, mas é um pouco mais fraco. Entretanto, as partículas só serão definitivamente incorporadas à rede cristalina quando o número total de ligações for efetivamente completado, impossibilitando sua migração e/ou dessorção. A este fenômeno dá-se o nome de incorporação. (BAUER; SPRINGHOLZ, 1992).

Como mencionado, a deposição de filmes finos envolve a nucleação de partículas, de modo que o processo inicial tem um importante papel na formação microestrutural do

filme (HERMAN; SITTER, 1996). O crescimento de camadas epitaxiais pode ocorrer pelo menos de três modos, representados na Figura 3.2:

- a) Nucleação em ilhas (tridimensional), ou modo Volmer-Weber;
- b) Camada a camada (bidimensional), ou modo Frank-van der Merwe;
- c) Camada-ilha, ou modo Stranski-Krastonov.

Figura 3.2 – Modos de crescimento de filmes epitaxiais.



O processo inicial de deposição de filmes por fase vapor pode ocorrer pelo menos de três modos: (a) crescimento em ilhas, pequenos aglomerados do material sublimado se transformam em ilhas de agregados na superfície do substrato e coalescem de forma independente, formando um filme contínuo, com dezenas de monocamadas de espessura; (b) crescimento camada a camada, ocorre quando as espécies incidentes são mais fortemente ligadas ao substrato do que entre si, formando, dentro da idealidade, uma monocamada completa antes da formação da camada seguinte; (c) crescimento camada-ilha, trata-se de uma combinação intermediária entre os dois primeiros modos de crescimento, onde, de início, há a formação de algumas poucas camadas completas seguidas pelo surgimento de ilhas.

Fonte: Adaptado de Cao (2004).

No crescimento em ilhas, Figura 3.2 (a), como o nome diz, a superfície do filme se caracteriza com a formação de ilhas. Isso ocorre quando os átomos incidentes são mais fortemente ligados uns aos outros do que com o substrato. Muitos sistemas de deposição de metais sobre substratos isolantes elétricos, haletos alcalinos e grafite apresentam este tipo de crescimento no início de sua deposição.

No crescimento camada a camada, Figura 3.2 (b), inicialmente, há a formação de uma monocamada completa antes que a deposição da próxima camada aconteça e as forças de

ligação entre as camadas e o substrato tornam-se menos intensas à medida que o filme cresce. Este decréscimo monotônico na intensidade das forças de ligação, em direção ao valor do cristal volumétrico, assegura a formação de uma camada completa antes que se inicie o crescimento da próxima. Assim, o filme que apresenta um crescimento camada a camada mostra uma superfície plana e isenta de irregularidades, como é observado no crescimento epitaxial de filmes monocristalinos.

No modo camada-ilha, Figura 3.2 (c), há a formação simultânea de algumas camadas no modo Frank-van der Merwe seguidas de ilhas. Ainda que as primeiras monocamadas sejam planas, a superfície se torna gradualmente irregular e ilhas são formadas à medida que a espessura aumenta. Este processo de rugosidade é influenciado pelo alto grau de tensão acumulada no filme devido à diferença entre os parâmetros de rede do filme e do substrato (CAO, 2004).

3.3 Sistema MBE

O sistema MBE utilizado neste trabalho, instalado no Grupo de Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais e Plasma (GPDMP)/INPE, é de fabricação da marca francesa Riber, modelo 32P e dedicado ao crescimento de compostos IV-VI e V-VI. O equipamento, adquirido em 1995, é mostrado na Figura 3.3.

O equipamento é composto por três câmaras de aço inoxidável, sendo elas: (a) de carregamento, (b) preparação e (c) crescimento, como mostrado na Figura 3.4. As câmaras deste sistema são separadas por válvulas do tipo gaveta, que permitem o total isolamento de cada uma delas.

A câmara de carregamento é utilizada para a introdução e retirada do porta substrato e trabalha em condições de alto vácuo, com pressão em torno de 10^{-7} Torr. A pressão de operação é estabelecida por meio de um sistema de duas bombas, isto é, uma do tipo *scroll* seca, utilizada no vácuo primário, e uma turbo molecular. Uma vez inserido na câmara de carregamento, o porta substrato é transladado até a câmara de preparação e de crescimento através de um conjunto de hastes de transferência, com acoplamento magnético.

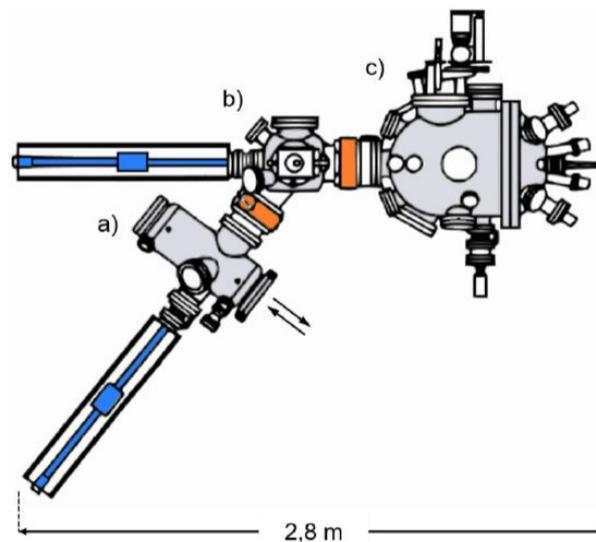
Figura 3.3 – Equipamento MBE Riber, modelo 32P, localizado nas instalações do Grupo de Pesquisa e Desenvolvimento em Materiais e Plasma no INPE.



Foto do equipamento MBE instalado no GPDMP/INPE.

Fonte: Produção da autora.

Figura 3.4 – Ilustração da vista superior do equipamento MBE Riber 32P.



Sistema de MBE formado por três câmaras: (a) de carregamento, por onde é feita a inserção e retirada do porta substrato pela janela indicada pelas duas setas; (b) preparação, onde é feita a desgaseificação do substrato; (c) crescimento, local onde ocorre a deposição dos filmes. As câmaras são isoladas por válvulas de ultra alto vácuo, destacadas com a cor laranja na figura, enquanto o translado do porta substrato é feito através de hastes com acoplamento magnético, representadas pela cor azul. O equipamento, no total, apresenta uma envergadura de 2,8 m.

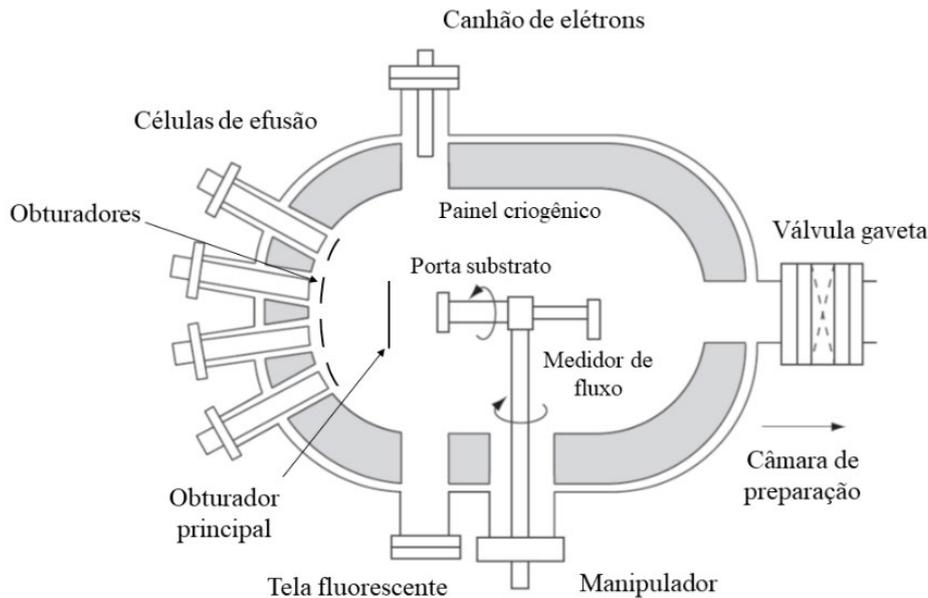
Fonte: Okazaki (2019).

A câmara de preparação é apropriada à desgaseificação do substrato, ou seja, para a remoção de elementos químicos contaminantes que possam, eventualmente, ser adsorvidos pela superfície durante o traslado desde o local de preparo até sua introdução no equipamento. Esta câmara é mantida em ultra alto vácuo, com pressões menores que 10^{-9} Torr, por uma bomba iônica.

A câmara de crescimento é adequada à deposição dos filmes epitaxiais. Ela é mantida em ultra alto vácuo, da ordem de 10^{-10} Torr, por uma bomba iônica e por uma unidade de sublimação de titânio, que faz a captura de moléculas mais leves, como o hidrogênio. A Figura 3.5 mostra uma representação da câmara de crescimento e alguns de seus componentes. Essa câmara também possui um sistema de resfriamento com nitrogênio líquido, representado por um painel criogênico, que funciona como armadilha para gases residuais. Esta condição garante que o livre caminho médio das moléculas seja maior que a distância que separa as fontes do substrato. Assim, é possível garantir a não contaminação do filme, durante o processo de crescimento, e um alto controle no processo de dopagem. Nesta câmara, está instalado um conjunto de fontes de sublimação, que produzem os feixes atômicos ou moleculares. No equipamento Riber, modelo 32P, podem ser instaladas um total de oito fontes ordenadas em uma calota esférica e equidistantes do porta substrato. As fontes originam a vazão da carga acondicionada em cadinho de nitreto de boro pirolítico (NBp), em formato cilíndrico com uma de suas extremidades aberta. Cada cadinho contém uma carga específica, na forma de barras policristalinas. No equipamento instalado no GPDMP/INPE tem-se uma carga de telureto de chumbo rico em metal ($Pb_{0,505}Te_{0,495}$) e uma carga de telureto de estanho estequiométrico ($Sn_{0,50}Te_{0,50}$), que são materiais semicondutores de *gap* estreito, e uma carga de telureto de bismuto (Bi_2Te_3) usado como elemento dopante do tipo-*n*. Das cinco fontes restantes, uma é formada pelo elemento químico európio (Eu), usado para o crescimento de ligas ternárias semicondutoras semimagnéticas de *gap* largo, que entra em substituição ao elemento do grupo IVA, duas fontes contém o elemento telúrio (Te), usado para compensar a perda preferencial de Te e no crescimento de heteroestruturas múltiplas e, as outras duas fontes restantes são reservadas aos sais binários de fluoreto de cálcio (CaF_2) e fluoreto de bário (BaF_2), usados, distintamente, no crescimento dos teluretos e suas ligas pseudobinárias sobre substratos de silício. Além disso, estes materiais podem ser usados para a deposição de capas protetoras em filmes epitaxiais que, quando expostos à atmosfera ativa, formam

camadas de óxido que degradam a superfície. No caso dos materiais topológicos a oxidação impossibilita as análises de superfície *ex situ* (FORNARI *et al.*, 2016).

Figura 3.5 – Representação da câmara de crescimento.



Cargas sólidas são acondicionadas em fontes de sublimação e o equipamento utilizado neste trabalho possui um total de oito células - porém, apenas quatro são visíveis no corte horizontal - isoladas termicamente entre si por um circuito de nitrogênio líquido, nominado painel criogênico. As fontes são aparelhadas com obturadores mecânicos individuais e, além deles, também um obturador principal, posicionado entre as fontes e o porta substrato, interrompe simultaneamente a vazão de todas as fontes. O porta substrato é preso a um manipulador, que permite a sua exposição ao feixe ou de um medidor iônico de pressão, do tipo Bayard-Alpert. Desta forma, é possível expor o medidor às fontes e proteger o substrato. O equipamento ainda possui um sistema RHEED, que consiste em um canhão de elétrons e uma tela fluorescente onde são observados os padrões de difração.

Fonte: Adaptado de Frigieri *et al.* (2011).

Para melhorar a homogeneidade do filme, o porta substrato pode rotacionar com velocidade angular constante de até 8 rpm. Uma outra ferramenta acoplada ao sistema de MBE para o controle do processo de crescimento, através da caracterização da superfície, é o sistema RHEED, fabricado pela Staib Instruments, Inc, como é descrito no próximo capítulo.

4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Este capítulo é dedicado à descrição das técnicas de caracterização estrutural, elétrica e de superfície utilizadas neste trabalho.

4.1 Difração de elétrons de alta energia emergentes de reflexão rasante

A difração de elétrons de alta energia emergentes de reflexão rasante (RHEED – *Reflection High Energy Electron Diffraction*) é uma ferramenta importante no estudo de superfícies cristalinas, podendo fornecer informações qualitativas do modo de crescimento através de projeções azimutais durante a deposição, comentado a seguir.

Na técnica RHEED, um feixe de elétrons de alta energia é gerado em um cátodo de filamento quente e direcionado com baixos ângulos para a superfície da amostra, sendo espalhado e projetado em uma tela fluorescente. Tipicamente, a energia do feixe pode variar entre 5 e 50 keV, dependendo das características do canhão de elétrons, e o ângulo de incidência na superfície do filme não é superior a 5° (BAUER; SPRINGHOLZ, 1992). Devido ao baixo ângulo de incidência, apenas as camadas atômicas mais externas do filme são analisadas, o que possibilita a detecção de desordens superficiais, em tempo real, durante o crescimento.

A formação dos padrões de RHEED na tela fluorescente se dá devido à intersecção dos bastões da rede recíproca bidimensional com a esfera de Ewald, centrada na origem da rede recíproca, onde o feixe de elétrons incide sobre a amostra. A esfera de Ewald é definida como uma esfera de raio k , onde \mathbf{k}_i e \mathbf{k} são os vetores de onda do feixe incidente e difratado, respectivamente. A Figura 4.1 exibe uma representação da superfície da esfera de Ewald e da condição de difração para as medições de RHEED em uma superfície ideal.

Para que ocorra a intersecção dos bastões com a casca da esfera de Ewald, a condição de Laue para a difração diz que a diferença entre os vetores de onda incidente \mathbf{k}_i e difratado \mathbf{k} seja igual a um vetor \mathbf{q} da rede recíproca. Considerando $q = 2\pi/d_{hkl}$, onde d_{hkl} é a distância entre planos da rede real com índices de Miller hkl e sendo $k_i = k = 2\pi/\lambda$, onde λ é o comprimento de onda dos elétrons incidentes, pode-se deduzir que:

$$\text{sen } \theta = \frac{q/2}{k} = \frac{2\pi/2d_{hkl}}{2\pi/\lambda} = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}. \quad (4.1)$$

Portanto,

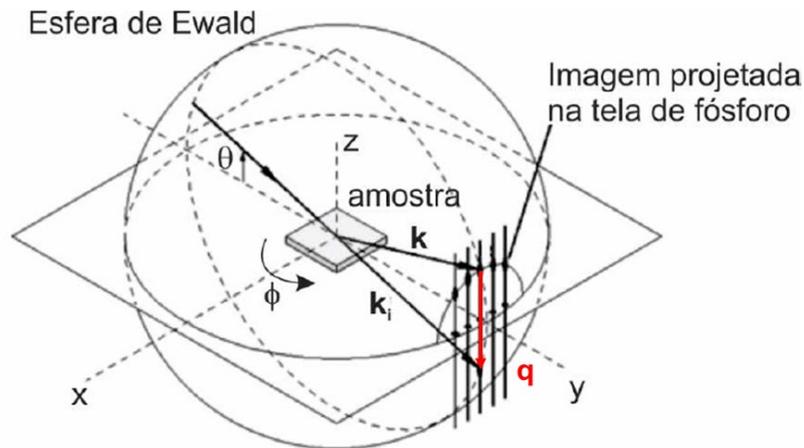
$$\lambda = 2d_{hkl}\text{sen } \theta. \quad (4.2)$$

O comprimento de onda do feixe de elétrons, em função do potencial acelerador, é calculado a partir da seguinte equação, onde V é dado em Volts e λ em Å:

$$\lambda \approx \frac{12,247}{\sqrt{V(1+10^{-6}V)}}. \quad (4.3)$$

A energia do feixe de elétrons usado durante as medições de RHEED neste trabalho foi de 16 keV. De acordo com a Equação 4.3, o comprimento de ondas para os elétrons incidentes é $\lambda = 0,096$ Å, que corresponde ao módulo do vetor de onda $k_i = 65,4$ Å⁻¹. Considerando uma separação típica entre planos da rede real de $d_{hkl} = 3$ Å, um valor característico para o módulo do vetor da rede recíproca é $q = 2,1$ Å⁻¹. Dessa forma, o módulo do vetor de onda incidente é cerca de 30 vezes maior que o espaçamento da rede recíproca. Consequentemente, a esfera de Ewald toca vários bastões da rede recíproca ao mesmo tempo, satisfazendo simultaneamente a condição de Laue ($\mathbf{k} - \mathbf{k}_i = \mathbf{q}$) e, portanto, a Lei de Bragg (Equação 4.2). Assim, o padrão de RHEED aparece na tela de fósforo como pontos de máximos de difração dispostos em um semicírculo, conforme mostrado na Figura 4.1 (FORNARI, 2017).

Figura 4.1 – Representação da esfera de Ewald.



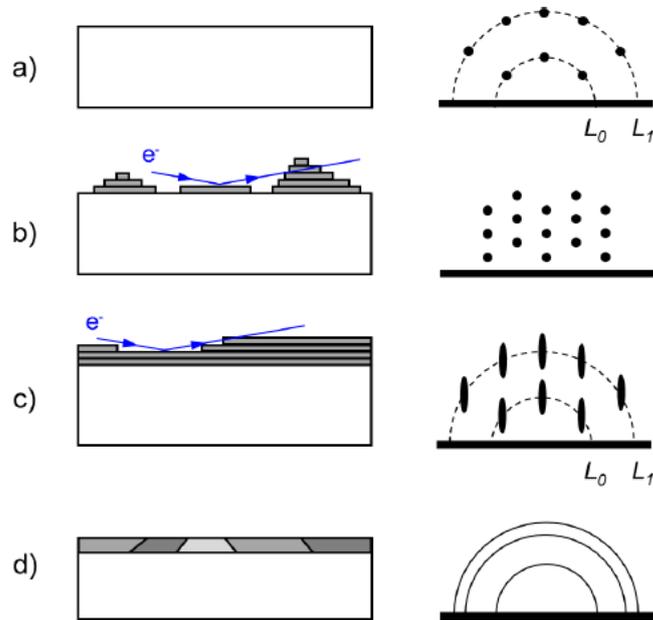
Representação das condições para construção de Ewald ilustrando o padrão de difração para uma superfície ideal, onde k e k_i são os vetores de onda do feixe difratado e incidente, q é um vetor da rede recíproca da superfície da amostra, θ é o ângulo de incidência do feixe de elétrons e ϕ é o ângulo de rotação azimutal da amostra.

Fonte: Fornari (2017).

Em uma situação real, o padrão de difração, projetado na tela fluorescente, se apresenta como listras perpendiculares à linha de sombra (Figura 4.2), mesmo quando a amostra ou o substrato apresentam superfícies com boa planicidade. Isso ocorre devido à exígua dispersão em energia do feixe de elétrons, o que gera uma pequena variação no vetor de onda do feixe incidente e, conseqüentemente, o espessamento da casca da esfera de Ewald. Além disso, pequenos defeitos e vibrações térmicas na rede alargam a espessura das colunas da rede recíproca e, assim, a intersecção da rede recíproca com a esfera de Ewald apresenta padrões diferentes dos previstos teoricamente (FORNARI, 2017).

A Figura 4.2 representa alguns padrões de RHEED de acordo com a morfologia da superfície. Assim, torna-se fácil constatar mudanças morfológicas durante o crescimento através da observação dos padrões mostrados na tela fluorescente.

Figura 4.2 - Representação dos padrões de difração de RHEED projetados na tela fluorescente, de acordo com a morfologia da superfície.



Os padrões de difração projetados na tela de RHEED mostram, em tempo real, a morfologia da superfície do filme em quatro situações distintas: (a) pontos igualmente espaçados, bem delineados e dispostos sobre os semicírculos de Laue, que indicam uma superfície plana monocristalina; (b) pontos fixos, característico do crescimento em ilhas tridimensionais. Nesta situação, a superfície apresenta-se rugosa; (c) pontos alongados, próprios em superfícies planas, mas afetadas com pequenas desordens, por exemplo, com degraus; (d) linhas contínuas, em semicírculos concêntricos, devido às formações policristalinas. Na figura, L_0 e L_1 representam as zonas de Laue de ordem zero e um, respectivamente.

Fonte: Okazaki (2019).

Para uma superfície monocristalina com baixa rugosidade e reduzida densidade de defeitos, o padrão de RHEED se apresenta na forma de pequenos pontos brilhantes, bem delineados, sobre os semicírculos de Laue, por exemplo, L_0 e L_1 , como representados na Figura 4.2 (a). Porém, fora da idealidade, na presença de rugosidade, esse padrão transforma-se em pontos espessos e alongados, por exemplo, como mostrado na Figura 4.2 (c), podendo apresentarem-se como listas contínuas e ainda mais espessas. Quando a deposição ocorre por meio da formação de ilhas tridimensionais, o feixe é transmitido através delas e gera um padrão de difração por transmissão, representado na Figura 4.2 (b). Na presença de diferentes orientações, como no caso de filmes

policristalinos, o padrão de pontos desaparece e em seu lugar surgem semicírculos concêntricos, Figura 4.2 (d).

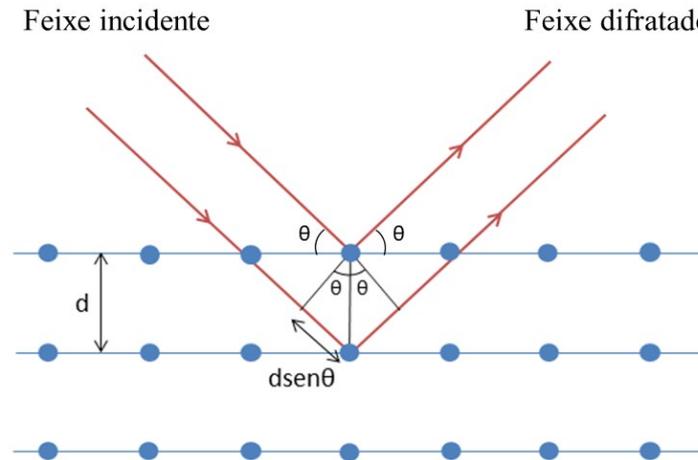
O equipamento MBE instalado no GPDMP/INPE possui um sistema RHEED, EK-35, fabricado pela empresa Staib Instruments, Inc., com um canhão de elétrons de até 35 keV, um painel de controle para o ajuste da posição e do foco do feixe em diferentes pontos da amostra. Também tem uma tela fluorescente, usada como anteparo, para projetar os padrões de difração, uma câmera de dispositivo de carga acoplado (CCD – *Charge-Coupled Device*), e um aplicativo KSA 400 para a aquisição e processamento das imagens. Neste trabalho, a corrente elétrica e tensão do canhão foram ajustados em 1,45 A e 16 keV, respectivamente, e o ângulo de incidência do feixe não foi superior a 5°, para se ter a penetração do feixe de elétrons apenas nas camadas mais externas.

4.2 Difração de raios X

Uma das técnicas mais utilizadas para investigar a estrutura cristalina dos materiais é a difração de raios X (DRX). Os raios X possuem comprimento de onda que varia entre 0,1 e 100 Å, mas que no foco de interesse se restringe a uma faixa entre 0,2 e 1,9 Å, pois corresponde à ordem do espaçamento entre os planos atômicos em um cristal.

Em 1913, W. L. Bragg apresentou uma explicação para o fenômeno da difração de raios X por um cristal. Ao incidir um feixe de raios X com ângulo θ sobre os planos de um cristal, ele é refletido specularmente, com o mesmo ângulo θ em relação aos planos. Os feixes refletidos por planos atômicos paralelos adjacentes formam um padrão de difração com mínimos e máximos de interferência. A interferência construtiva ocorre quando a diferença de caminho óptico entre os feixes é um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente ($n\lambda$). A condição para se ter máximos de difração (interferência construtiva) é dada pela Lei de Bragg, apresentada na Equação 4.2. Sua representação é mostrada na Figura 4.3 (KITTEL, 1953).

Figura 4.3 – Representação esquemática do fenômeno da difração de raios X.



Uma onda plana de raios X incide sobre um cristal com um ângulo de incidência θ e os feixes são refletidos pelos planos cristalinos no mesmo ângulo θ (espalhamento elástico). O fenômeno da difração de raios X ocorre quando os feixes refletidos por planos atômicos paralelos adjacentes sofrem interferência, formando um padrão de difração. A condição para que ocorra interferência construtiva (máximos no padrão de difração) é que a diferença de caminho óptico ($2 d \text{sen}\theta$) entre os feixes difratados seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda dos raios X incidente ($n \lambda$).

Fonte: Produção da autora.

A forma diferencial da Lei de Bragg, mostrada na Equação (4.4), determina a resolução necessária no comprimento de onda dos raios X incidente ($\Delta\lambda/\lambda$) e na divergência do ângulo de incidência do feixe ($\Delta\theta$) para se conseguir medir variações nas distâncias entre os planos cristalinos ($\Delta d/d$) do material a ser caracterizado (RAPPL, 1998).

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} - \frac{\Delta \theta}{\tan \theta}. \quad (4.4)$$

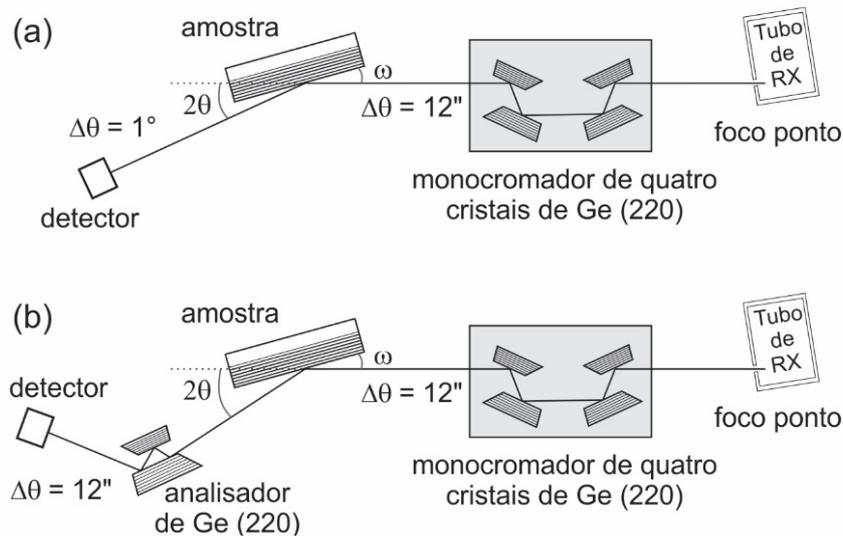
Os processos em cristais (epitaxia, implantação, difusão, entre outros) provocam variações nas distâncias interplanares ($\Delta d/d$) da ordem de 10^{-5} a 10^{-3} . Dessa forma, para se resolver variações dessa magnitude é necessário que tanto a dispersão espectral ($\Delta\lambda/\lambda$) quanto a divergência do feixe dos raios X incidente sejam da mesma ordem de grandeza. Entretanto, difratômetros de raios X convencionais não apresentam divergência do feixe incidente ($\Delta\theta$) inferior a 10^{-3} radianos e, além disso, a radiação emitida por um tubo com anodo de cobre apresenta separação entre as linhas $k\alpha_1$ e $k\alpha_2$ da ordem de $\Delta\lambda/\lambda \sim 10^{-3}$.

Estas limitações do difratômetro convencional inviabilizam as análises em cristais com variações nas distâncias interplanares menores que 10^{-3} , sendo necessário um equipamento com maior resolução.

4.2.1 Difração de raios X de alta resolução e mapas do espaço recíproco

Difratômetros de raios X de alta resolução apresentam algumas diferenças nas configurações básicas do sistema. A principal evolução, em relação aos difratômetros convencionais, é o monocromador de quatro cristais, ou de Bartels (BARTELS, 1982), representado na Figura 4.4. Este monocromador é constituído por quatro cristais de germânio ultrapuros orientados na direção [110], de modo que ao ser posicionado em frente ao tubo de raios X, o feixe incidente é refletido pelos planos (220) do Ge cristalino (FORNARI, 2017). Após quatro reflexões, o feixe na saída do monocromador passa a apresentar somente a linha $K\alpha_1$ do cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com dispersão espectral $\Delta\lambda/\lambda = 2 \times 10^{-4}$ e divergência angular $\Delta\theta = 12''$, que corresponde a $5,8 \times 10^{-5}$ radianos. O feixe difratado pela amostra pode ir direto para o detector com uma abertura de 1° (configuração de detector aberto ou *rocking curve* mostrada na Figura 4.4 (a)) ou passar por um analisador de corte (2 cristais de Ge (220)), reduzindo a entrada do feixe difratado no detector para $\Delta\theta = 12''$. Essa configuração, chamada de triplo-eixo e representada na Figura 4.4 (b), fornece a possibilidade de se distinguir entre variações no espaçamento dos planos da rede cristalina $\Delta d/d$ e variações na orientação angular desses planos na amostra cristalina (mosaicidade). Ela também permite realizar mapas do espaço recíproco em torno de um (ou mais) ponto(s) da rede recíproca.

Figura 4.4 – Representação do difratômetro de raios X nas configurações de alta resolução.



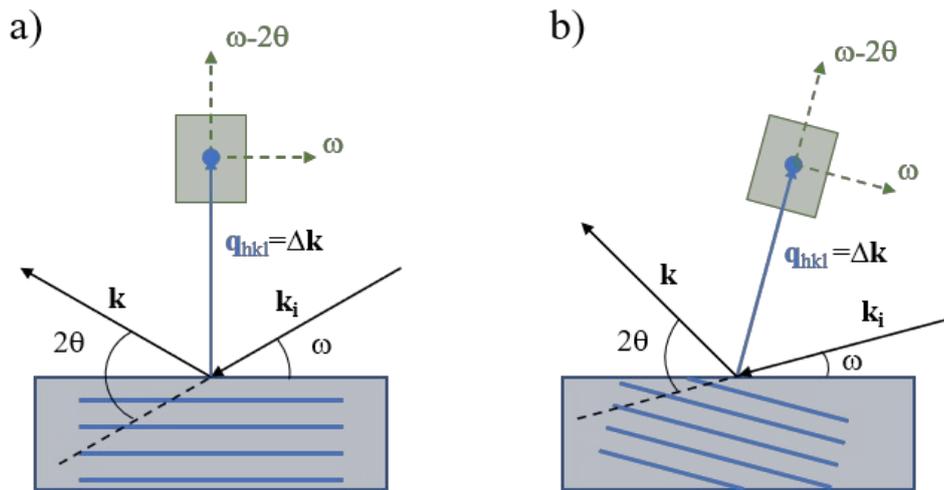
Configurações do difratômetro de raios X em alta resolução. Com o tubo de raios X posicionado no foco ponto, o feixe passa por um monocromador de quatro cristais de germânio e apresenta na saída uma dispersão espectral $\Delta\lambda/\lambda = 2 \times 10^{-4}$ e divergência angular $\Delta\theta = 12''$. O feixe monocromático incide na amostra, fixada no goniômetro, com o ângulo ω . (a) O feixe difratado pela amostra pode ir direto para o detector com abertura angular de 1° (configuração de detector aberto ou *rocking curve*) ou (b) passar por um analisador de corte composto por dois cristais de Ge, que reduz o ângulo de aceitação do detector para $\Delta\theta = 12''$ (configuração de triplo-eixo).

Fonte: Fornari (2017).

Dentro do formalismo da difração no espaço recíproco, cada família de planos cristalinos separados de uma distância d_{hkl} na rede direta corresponde a um ponto na rede recíproca dado pelo vetor \mathbf{q}_{hkl} , perpendicular a essa família de planos e com módulo $q = 2\pi/d_{hkl}$. O vetor \mathbf{q}_{hkl} vai da origem do espaço recíproco até o respectivo ponto na rede recíproca. O vetor de difração ($\Delta\mathbf{k}$) é definido como a diferença entre os vetores de onda dos raios X incidente (\mathbf{k}_i) e difratado (\mathbf{k}), ou seja, $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}$. Na condição de Laue de interferência construtiva, o vetor de difração é igual ao vetor da rede recíproca \mathbf{q}_{hkl} , isto é $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{q}_{hkl}$. A Figura 4.5 (a) mostra uma representação esquemática da condição de difração em torno de um ponto da rede recíproca relativo a uma família de planos cristalinos hkl paralelos à superfície da amostra (reflexão simétrica), enquanto a Figura 4.5 (b) apresenta esse esquema para um ponto da rede recíproca assimétrico correspondente a uma família de planos hkl inclinados em relação à superfície da amostra. Nessa representação, ω é o ângulo entre o feixe incidente e a superfície da amostra e 2θ é o ângulo entre o feixe

incidente e o feixe difratado, também chamado de ângulo de Bragg. Nesse esquema, no espaço recíproco, a varredura $\omega-2\theta$ corresponde a uma varredura radial ao longo do vetor de difração $\Delta\mathbf{k}$. Em termos dos ângulos do difratômetro, a varredura $\omega-2\theta$ é realizada com a movimentação simultânea do detector e da amostra, com 2θ sendo incrementado com o dobro do valor de incremento de ω . Já a varredura ω , que é realizada varrendo-se o ângulo ω com o detector fixo em 2θ , corresponde no espaço recíproco a uma varredura tangencial perpendicular à direção do vetor de difração $\Delta\mathbf{k}$. Essas duas varreduras estão representadas com setas tracejadas na Figura 4.5. Cada tipo de varredura é sensível a certas deformações na estrutura da amostra, que resultam em alterações na forma, tamanho e posição dos pontos da rede recíproca.

Figura 4.5 – Representação da difração de raios X no espaço recíproco.



Representação esquemática da difração de raios X para (a) um ponto da rede recíproca simétrico correspondente a uma família de planos cristalinos hkl da rede direta paralelos à superfície da amostra (vetor da rede recíproca \mathbf{q}_{hkl} perpendicular à superfície da amostra) e (b) para um ponto da rede recíproca assimétrico relativo a uma família de planos cristalinos hkl inclinados em relação à superfície da amostra. Nessa representação, a condição de Laue (máximo de difração) é satisfeita, ou seja, o vetor de difração $\Delta\mathbf{k}$ dado pela diferença entre os vetores de onda incidente (\mathbf{k}_i) e difratado (\mathbf{k}) é igual ao vetor da rede recíproca \mathbf{q}_{hkl} . O ângulo ω entre o feixe incidente e a superfície da amostra e o ângulo de Bragg 2θ entre o feixe incidente e o feixe difratado são mostrados na figura. A varredura $\omega-2\theta$ e a varredura ω encontram-se representadas pelas setas tracejadas. Os retângulos verdes correspondem a mapas do espaço recíproco em torno dos respectivos pontos da rede recíproca que podem ser obtidos através de varreduras $\omega-2\theta$ com diferentes valores de ω .

Fonte: Produção da autora.

O difratômetro de raios X da Panalytical X'Pert, instalado no GPDMP/INPE, é constituído por um goniômetro de alta resolução, equipado com dois discos ópticos para movimentos independentes de ω e 2θ , com resolução de $0,0001^\circ$. O porta-amostra acoplado ao goniômetro permite a movimentação nos eixos z (translação ao longo da normal à amostra), usada para o ajuste da altura e nos eixos x/y (translação no plano da amostra) para fazer a análise em diferentes pontos na amostra. Além disso, é possível realizar a rotação azimutal ϕ (360°), permitindo a incidência do feixe em diferentes azimutes e a rotação do ângulo de inclinação ψ ($\pm 90^\circ$) para ajustar a amostra ao plano de difração ou incliná-lo. Este difratômetro na configuração de detector aberto foi utilizado para se fazer varreduras ω e varreduras ω - 2θ nos filmes epitaxiais crescidos neste trabalho.

Os mapas do espaço recíproco são obtidos fazendo várias varreduras ω - 2θ para diferentes valores de ω . Assim, a posição do vetor de difração $\Delta\mathbf{k}$ é varrida de modo a mapear a intensidade espalhada na região em torno do ponto hkl da rede recíproca, como representado pelos retângulos verdes na Figura 4.5. Os mapas do espaço recíproco são construídos plotando-se a intensidade medida em curvas de nível em função das coordenadas no espaço recíproco. Para isso, as coordenadas angulares, ω e 2θ , são convertidas em coordenadas do espaço recíproco, q_x (componente no plano da amostra) e q_z (componente perpendicular à superfície da amostra), de acordo com as relações (PIERSCH; HOLY; BAUMBACH, 2004):

$$q_x = -\frac{4\pi}{\lambda} [\text{sen}(\omega - \theta) \cdot \text{sen } \theta] \quad (4.5)$$

e

$$q_z = \frac{4\pi}{\lambda} [\cos(\omega - \theta) \cdot \text{sen } \theta]. \quad (4.6)$$

Neste trabalho, mapas do espaço recíproco foram obtidos em um difratômetro de raios X de alta resolução Bruker equipado com um espelho Göbel e um monocromador de Ge (220) posicionado após o tubo de raios X, gerando radiação $\text{Cu K}\alpha_1$ colimada e monocromática. Um detector de descarga gasosa foi usado para monitorar a intensidade

do feixe difratado. As medições dos mapas do espaço recíproco foram realizadas na Universidade de Würzburg, Alemanha.

4.3 Microscopia eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um versátil instrumento para a observação e análise de características microestruturais dos sólidos, que possui alta resolução e permite a visualização tridimensional das amostras. Seu princípio de funcionamento consiste na utilização de um feixe de elétrons colimado para visualização da superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas. O sinal do detector é transmitido a uma tela catódica que possui varredura sincronizada com a do feixe incidente. A maioria dos instrumentos utiliza como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido. O feixe de elétrons, assim produzido, é acelerado e colimado sob tensões tipicamente de 1 a 50 kV. Em outras palavras, o feixe é acelerado pela alta tensão que existe entre o filamento e o anodo e, em seguida, é focalizado sobre a amostra, com um diâmetro de feixe menor que 4 nm, por meio de três lentes eletromagnéticas. A interação do feixe incidente com a amostra gera elétrons secundários e fótons que podem ser coletados por detectores e convertidos em sinal de vídeo (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). Quando o feixe incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se formando um volume de interação, cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra, como representado na Figura 4.6.

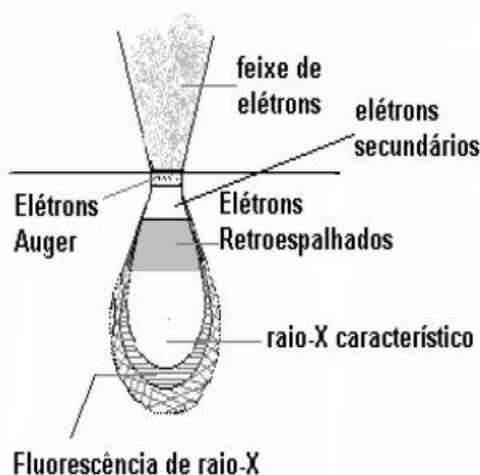
Para serem detectados, as partículas ou ondas eletromagnéticas resultantes da interação do feixe com a amostra devem retornar a superfície em direção ao detector e a profundidade máxima de detecção, assim como a resolução, dependem da energia com que essas partículas ou radiações o atingem.

Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra, entretanto, os mais utilizados para a formação das imagens são os gerados pelos elétrons secundários (SE - *Secondary electrons*) e pelos elétrons retroespalhados (BSE - *backscattering electrons*). Os elétrons secundários apresentam baixa energia (< 50 eV) e formam micrografias com alta resolução (de 3 a 5 nm). Estes elétrons possuem um livre caminho médio dentro da amostra que varia de 2 a 20 nm, por isso, apenas os elétrons gerados junto à superfície podem ser reemitidos. Já os elétrons retroespalhados possuem energia que varia de 50 eV

até o valor de energia dos elétrons primários, sendo os de menor energia os responsáveis pelas informações de profundidade da amostra.

Neste trabalho, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução com emissão de campo (FEG - *Field Emission Gun*) Tescan Mira 3, localizado no GPDMP/INPE. Este sistema utiliza-se de um forte campo magnético junto ao aquecimento do filamento para auxiliar na produção dos elétrons, que permite a obtenção de imagens com mais alta magnificação e resolução.

Figura 4.6 – Representação do volume de interação do feixe de elétrons incidente com a superfície da amostra.



Ao atingir uma amostra, a interação do feixe de elétrons com a matéria gera partículas e ondas eletromagnéticas utilizadas na formação das imagens.

Fonte: Dedavid; Gomes; Machado (2007).

4.4 Resistividade e efeito Hall

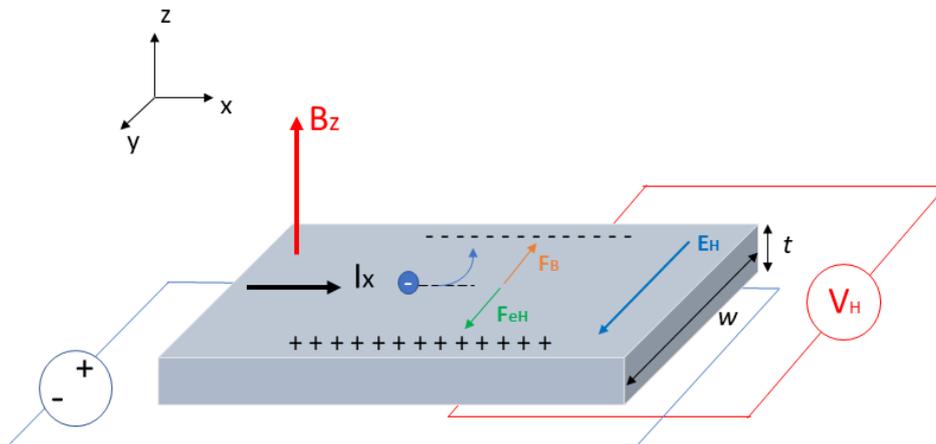
Em 1897 o físico E. H. Hall estudou a influência das forças que surgem em um condutor com fluxo de corrente elétrica na presença de um campo magnético externo. Seu experimento se baseou no argumento de que a resistência mensurada deveria aumentar, uma vez que a corrente é desviada para um lado do condutor (ASHCROFT; MERMIN, 1976). O experimento de Hall é representado na Figura 4.7. Com a aplicação de campos, elétrico (E) e magnético (B), externos em um material condutor, surge uma força

resultante que age sobre as cargas, que é descrita pela equação (OKAZAKI, 2019; PERES, 2008; IBACH; LÜTH, 2009):

$$m_e \frac{dv}{dt} = (-e)(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) - \frac{\mathbf{p}}{\tau}, \quad (4.7)$$

onde m_e , \mathbf{v} e e são, respectivamente, massa, velocidade e carga do elétron, enquanto $\frac{\mathbf{p}}{\tau}$ é a taxa de perda de momento linear \mathbf{p} em relação ao tempo de espalhamento τ .

Figura 4.7 – Representação esquemática do Efeito Hall.



Aplicando-se um campo elétrico em um condutor na direção x , uma corrente I_x flui pelo material. Ao aplicar-se um campo magnético B_z normal ao plano do condutor, os portadores de carga sofrem a ação de uma força magnética F_B , conhecida como força de Lorentz. A força de Lorentz causa um desvio no trajeto dos portadores de carga na direção y , gerando uma diferença de potencial no condutor, chamada de tensão Hall (V_H). A polarização das cargas gera um campo elétrico Hall (E_H), que resulta em uma força elétrica Hall (F_{eH}) em sentido oposto a F_B . No equilíbrio, a força elétrica Hall entra em equilíbrio com a força de Lorentz e a corrente passa a fluir apenas na direção x novamente.

Fonte: Produção da autora.

Considerando um campo elétrico com componentes nas direções x e y e um campo magnético aplicado na direção z , escritos como:

$$\mathbf{E} = E_x \hat{i} + E_y \hat{j}, \quad (4.8)$$

$$\mathbf{B} = B_z \hat{k}. \quad (4.9)$$

No equilíbrio, a aceleração da carga é nula e a Equação (4.7) pode ser reescrita na forma matricial:

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_e/(-e\tau) & -B \\ B & m_e/(-e\tau) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \end{pmatrix}. \quad (4.10)$$

A densidade de corrente em função da velocidade é dada por:

$$\mathbf{J} = -e n \mathbf{v}, \quad (4.11)$$

onde n é a densidade volumétrica dos portadores de carga majoritários.

Assim, pode-se representar o vetor velocidade na forma matricial como:

$$\begin{pmatrix} v_x \\ v_y \end{pmatrix} = -\frac{1}{ne} \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix}, \quad (4.12)$$

Dessa forma, a Equação (4.10) pode ser reescrita como:

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_0 & B/ne \\ -B/ne & \rho_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix}, \quad (4.13)$$

ou, de maneira simplificada,

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{J}, \quad (4.14)$$

onde ρ é o tensor resistividade e ρ_0 é a resistividade quando o campo é nulo, descrita como:

$$\rho_0 = m_e/ne^2\tau, \quad (4.15)$$

Como a condutividade é $\sigma = \rho^{-1}$, calculando-se o inverso do tensor resistividade tem-se que:

$$\sigma = \frac{ne^2}{m_e} \begin{pmatrix} \tau/(1 + \omega_c^2\tau^2) & -\omega_c\tau^2/(1 + \omega_c^2\tau^2) \\ \omega_c\tau^2/(1 + \omega_c^2\tau^2) & \tau/(1 + \omega_c^2\tau^2) \end{pmatrix}, \quad (4.16)$$

onde ω_c é conhecido como frequência ciclotrônica e é dada por:

$$\omega_c = \frac{eB}{m_e}. \quad (4.17)$$

Devido à curvatura da banda de valência e condução em seus extremos, as forças eletromagnéticas atuam sobre cargas com massa efetiva m^* diferente da massa ciclotrônica m_c . Assim, as componentes paralela (σ_{xx}) e transversal (σ_{xy}) do tensor condutividade podem ser escritas como:

$$\sigma_{xx} = \frac{ne^2\tau/m^*}{1 + \omega_c^2\tau^2} \quad (4.18)$$

e

$$\sigma_{xy} = \frac{ne^2\omega_c\tau^2/m^*}{1 + \omega_c^2\tau^2}. \quad (4.19)$$

Desta forma, a aplicação de um campo elétrico em uma amostra na direção x , resulta na movimentação de elétrons e buracos na mesma direção, dando origem a uma corrente I_x .

Com a aplicação de um campo B , na direção z , pequeno suficiente para que $\omega_c\tau \ll 1$, a força magnética resultante desvia os portadores de carga na direção y , como ilustrado na Figura 4.7. Assim, a densidade de corrente pode ser escrita da forma:

$$\mathbf{J} = \rho^{-1}\mathbf{E} = \boldsymbol{\sigma}\mathbf{E} \quad (4.20)$$

ou

$$\begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & -\sigma_{xy} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{xx} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}. \quad (4.21)$$

Devido ao desvio causado pela força magnética, o acúmulo de cargas em um dos lados da amostra cria uma diferença de potencial transversal, na direção y , conhecida como

tensão Hall (V_H). A polarização das cargas gera um campo elétrico Hall ($\mathbf{E}_H = E_y \hat{j}$), que resulta em uma força elétrica Hall (\mathbf{F}_{eH}) no sentido oposto ao da força magnética (\mathbf{F}_B), causando a saturação de V_H quando estas forças entram em equilíbrio. Assim, os portadores voltam a se mover apenas na direção x , seguindo o sentido de corrente de I_x e a densidade de corrente J_y passa a ser nula. Desta forma:

$$E_y = -\frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}} E_x \quad (4.22)$$

e

$$J_x = \frac{E_x}{\sigma_{xx}} (\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2). \quad (4.23)$$

A relação entre o campo elétrico Hall (E_y) e a densidade de corrente na direção x é descrita pela constante Hall:

$$R_H = \frac{E_y}{B J_x}. \quad (4.24)$$

Substituindo as Equações (4.22) e (4.23) em (4.24), tem-se:

$$R_H = -\frac{\sigma_{xy}}{B(\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2)}. \quad (4.25)$$

Das Equações (4.18) e (4.19), tem-se que:

$$\sigma_{xy} = \omega_c \tau \sigma_{xx}. \quad (4.26)$$

Assim, a Equação (4.25) pode ser escrita como:

$$R_H = -\frac{1}{ne}. \quad (4.27)$$

A densidade de corrente também pode ser definida como a quantidade de carga por unidade de tempo que passa através de uma área da seção transversal $A = tw$, onde t é a espessura da amostra e w sua largura, ou seja, $J_x = I_x/A$. A diferença de potencial entre dois pontos é definida como $V = Ew$ e, assim, a Equação (4.24) pode ser reescrita como:

$$R_H = \frac{V_H t}{I_x B} = -\frac{1}{ne}. \quad (4.28)$$

Como B e t são constantes, sabendo-se a intensidade da corrente aplicada e medindo-se a tensão transversal, pode-se determinar o tipo e a densidade dos portadores de carga majoritários da amostra, sendo o sinal negativo correspondente aos elétrons e o sinal positivo aos buracos. Além disso, é possível calcular a mobilidade (μ) dos portadores, conhecendo-se a constante Hall (R_H) e a resistividade do material (ρ_0), através da relação:

$$\mu = \frac{R_H}{\rho_0}. \quad (4.29)$$

4.4.1 Método de van der Pauw

O método de van der Pauw pode ser utilizado para a determinação da resistividade e tensão Hall, através de medições das tensões longitudinais e transversais. Este método pode ser aplicado às amostras planas de formato arbitrário, desde que os contatos sejam suficientemente pequenos e estejam próximos das bordas da superfície. Além disso, as amostras devem ser homogêneas na espessura e na superfície (L. J. VAN DER PAUW, 1958).

A medição da resistividade é feita passando-se uma corrente elétrica entre dois contatos adjacentes na superfície da amostra e medindo-se a tensão entre os dois contatos opostos, sem a aplicação de campo magnético. A Figura 4.8 (a) representa a disposição dos contatos em uma amostra plana. Fazendo-se passar uma corrente do contato 2 para o 1 (I_{21}), a tensão é mensurada entre os contatos 3 e 4 (V_{34}). Através destes valores, a resistência R_{xx} ($R_{21,34}$) pode ser obtida através da Lei de Ohm:

$$R_{21,34} = \frac{V_{34}}{I_{21}}. \quad (4.30)$$

Entretanto, para se obter uma melhor estatística e precisão da medida, a resistividade é obtida através da média entre a polarização direta e reversa através das quatro combinações possíveis de contatos adjacentes nas bordas da amostra. Aplicando-se uma

corrente I entre estes pares de contatos e medindo-se os valores de tensão, é possível calcular dois valores para a resistividade (VAN DER PAUW, 1958):

$$\rho_A = \frac{\pi}{\ln 2} f_A t \frac{(V_{12}-V_{23}+V_{34}-V_{41})}{4I} \quad (4.31)$$

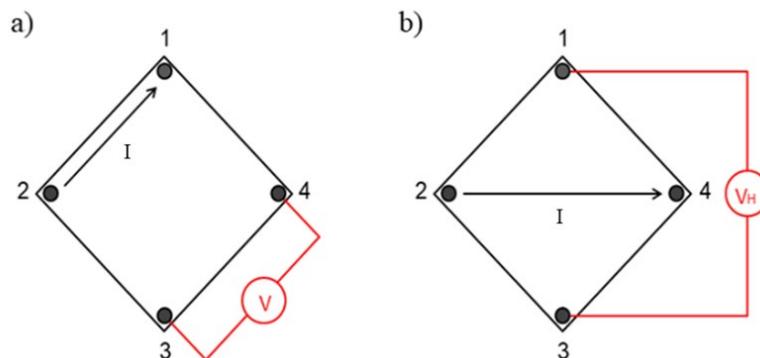
e

$$\rho_B = \frac{\pi}{\ln 2} f_B t \frac{(V_{21}-V_{32}+V_{43}-V_{14})}{4I}, \quad (4.32)$$

sendo ρ_A e ρ_B as resistividades em $\Omega \cdot \text{cm}$, t a espessura do filme em centímetros e f_A e f_B os fatores de van der Pauw, que estão relacionados à disposição geométrica dos contatos na superfície da amostra. Estes fatores são obtidos através das razões das tensões, dadas por $Q_A = \frac{V_{12}-V_{23}}{V_{34}-V_{41}}$ e $Q_B = \frac{V_{21}-V_{32}}{V_{43}-V_{14}}$ aplicadas à relação:

$$\frac{Q-1}{Q+1} = \frac{f}{0,693} \operatorname{arc} \cosh \left(\frac{e^{0,693/f}}{2} \right). \quad (4.33)$$

Figura 4.8 – Representação da geometria do método de van der Pauw.



No método de van der Pauw são usados quatro contatos elétricos dispostos próximos as bordas da superfície de um filme de formato arbitrário. (a) A resistência longitudinal, R_{xx} , é obtida quando se faz passar uma corrente elétrica entre dois contatos adjacentes e mede-se a tensão entre os outros dois contatos. (b) Já a resistência transversal é mensurada aplicando-se uma corrente entre dois contatos não adjacentes e medindo-se a tensão entre os dois remanescentes. Com a aplicação de um campo magnético perpendicular à superfície da amostra, a tensão transversal mensurada é a tensão Hall.

Fonte: Produção da autora.

Assim, calculando-se ρ_A e ρ_B , a resistividade do material é a média entre eles:

$$\rho = \frac{\rho_A + \rho_B}{2}. \quad (4.34)$$

Na medição do efeito Hall, a corrente é aplicada entre dois contatos opostos, como representado na Figura 4.8 (b). A corrente flui de 2 para 4, e na presença de um campo magnético externo perpendicular ao plano da superfície da amostra, a tensão V_{13+} é mensurada entre os contatos 1 e 3, onde o sinal de V indica o sentido das linhas do campo magnético. Em seguida, o sentido da corrente é invertido, de 4 para 2, e a tensão V_{31+} é obtida. A corrente é, então, aplicada entre os terminais 1 e 3 e a tensão V_{42+} é mensurada. Da mesma forma, ao inverter-se o sentido da corrente, é obtido o valor da tensão V_{24+} . Posteriormente, o sentido do campo magnético é invertido e, com os mesmos procedimentos descritos acima, são obtidas as tensões V_{31-} , V_{13-} , V_{42-} e V_{24-} . Assim, conhecendo-se estes oito valores de tensão Hall, é possível determinar dois coeficientes Hall através das relações:

$$R_{HA} = \frac{10^8 t}{B} \frac{(V_{42+} - V_{24+} + V_{24-} - V_{42-})}{I} \quad (4.35)$$

e

$$R_{HB} = \frac{10^8 t}{B} \frac{(V_{31+} - V_{13+} + V_{13-} - V_{31-})}{I}, \quad (4.36)$$

onde B é o módulo do campo magnético, em Gauss.

Desta forma, calcula-se o fator Hall específico (R_H) do material através da média de R_{HA} e R_{HB} :

$$R_H = \frac{R_{HA} + R_{HB}}{2}. \quad (4.37)$$

Assim, com os valores de R_H e ρ , é possível calcular a concentração e o tipo de portadores de carga e a mobilidade, através das Equações (4.27) e (4.29), mostradas na seção anterior.

As medições de resistividade e efeito Hall foram realizadas em um sistema Hall Keithley 180A, instalado no GPDMP/INPE, com campo magnético de até 0,7 T. O sistema é esquematizado na Figura 4.9.

Figura 4.9 – Esquema do sistema de medição de resistividade e efeito Hall.

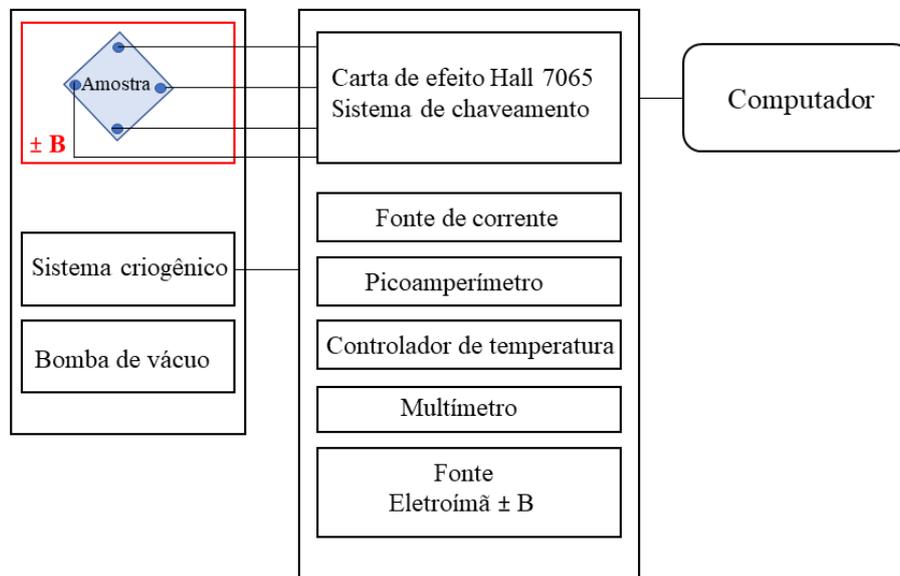


Diagrama esquemático do sistema para medição de resistividade e efeito Hall em campo magnético de até 0,7 T. O sistema é controlado por um aplicativo com interface IEEE-488 instalado no computador de comando. A amostra é conectada a uma carta de efeito Hall que faz o chaveamento dos contatos para obter os dados de resistividade e fator Hall. O porta amostra faz contato térmico com um dedo frio, resfriado por um criostato de circuito fechado de He gasoso que pode chegar a uma temperatura de 12 K.

Fonte : Produção da autora

4.5 Técnicas de análise de superfície

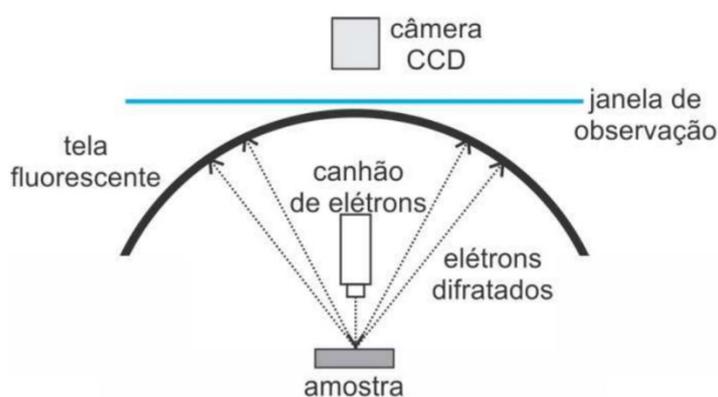
4.5.1 Difração e elétrons de baixa energia

A difração de elétrons de baixa energia (LEED - *Low Energy Electron Diffraction*) é uma técnica muito utilizada na análise de materiais monocristalinos, devido a sua alta

sensibilidade a desordens superficiais. Nesta técnica, são utilizados elétrons na faixa de energia de 20 à 1000 eV, com profundidade média de análise variando de 4 à 10 Å (em torno de 2 à 5 monocamadas atômicas).

Na técnica LEED, um feixe de elétrons é gerado por um filamento quente de tungstênio e é acelerado em direção à amostra por uma diferença de potencial elétrico. No caminho, o feixe passa por um conjunto de lentes e aparatos ópticos, atingindo a amostra com um diâmetro médio típico de 1 mm. Ao interagir com a amostra, alguns elétrons são retroespalhados e acelerados na direção de uma tela de fósforo, que é mantida a uma diferença de potencial próxima de 5 kV. Sobre a tela fluorescente aparece então uma figura de difração (FORNARI, 2017). Os dados são coletados através de uma câmera CCD colocada junto à janela de observação da tela fluorescente, que adquire as imagens e as transmite para o computador. Todo o sistema encontra-se no interior de uma câmara de ultra alto vácuo (10^{-10} Torr), para a conservação da limpeza da superfície do material analisado. A Figura 4.10 mostra uma representação do sistema para medição por LEED. O padrão de difração da superfície do material mostra a representação da rede bidimensional no espaço recíproco. Através deste padrão é possível obter informações sobre a simetria da rede cristalina na superfície da amostra (SILVA, 2009).

Figura 4.10 – Representação esquemática do sistema de medição por LEED.



Representação esquemática do sistema de análise por LEED. Um feixe de elétrons é acelerado em direção à superfície da amostra e os elétrons ao interagir com os átomos do material sofrem espalhamento e são projetados em uma tela fluorescente. Os sinais são coletados através de uma câmara CCD, acoplada à janela de observação, e transmitidos para um computador.

Fonte: Fornari (2017).

4.5.2 Espectroscopia de fotoemissão

A espectroscopia de fotoemissão (PES - *Photoemission Spectroscopy*) é uma técnica de análise da estrutura eletrônica dos sólidos baseada no efeito fotoelétrico. Esta técnica pode ser dividida de acordo com o comprimento de onda, λ , utilizado para excitar os elétrons do sólido. Isto é, a espectroscopia de fotoemissão por raios X (XPS - *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), cuja energia dos fótons incidentes é da ordem da energia dos raios X (~ 1500 eV) e a espectroscopia de fotoemissão por ultravioleta (UPS - *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*), que se utiliza de radiação incidente ultravioleta de baixa energia (~ 20 eV). Dentro da UPS, os sistemas de medição ainda podem ser divididos no modo integrado em ângulo, que fornece uma medida da densidade de estados e no modo resolvido em ângulo, que provê a dispersão das bandas de energia dos sólidos.

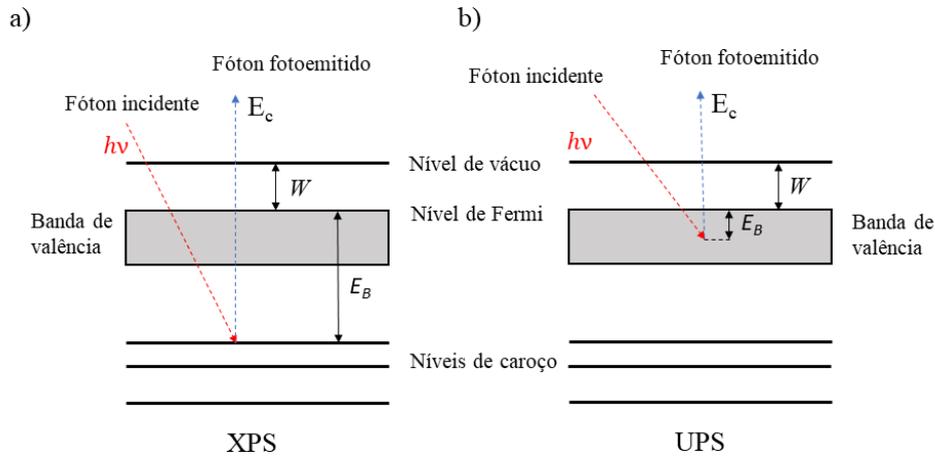
A técnica de PES consiste na incidência de um fóton, com energia $h\nu$, e na análise da energia cinética dos elétrons ejetados pela superfície da amostra devido a absorção deste fóton. A energia cinética, E_c , do fotoelétron que deixa o átomo alvo é dada por:

$$E_c = h\nu - E_B - W, \quad (4.38)$$

onde E_B é a energia de ligação do fotoelétron em relação ao nível de Fermi e W é a função trabalho do material, que é a energia necessária para levar o elétron do nível de Fermi até o vácuo.

Devido à energia do feixe incidente, os elétrons fotoejetados por XPS e UPS provêm de regiões diferentes. Como a energia do feixe incidente em XPS é alta, os elétrons são fotoejetados das camadas eletrônicas mais internas, próximas ao núcleo eletrônico, também chamado de níveis de caroço. Em UPS, devido à baixa energia do feixe incidente, os elétrons fotoejetados pertencem aos níveis de valência do material. A Figura 4.11 mostra uma representação do diagrama de energias para as técnicas de PES.

Figura 4.11 – Diagrama de energia para as técnicas de espectroscopia de fotoemissão.



Diagramas de energia para as técnicas de espectroscopia de fotoemissão. (a) Um fóton com energia $h\nu$ incide no material, transferindo sua energia aos elétrons, que podem ser ejetados para fora do material com energia cinética E_c . Se a energia do fóton for alta o suficiente, os elétrons podem ser ejetados dos níveis de caroço, para o caso do XPS ou, caso a energia do fóton seja menor, (b) da banda de valência para o UPS. Para ser detectado, o fotoelétron, além de possuir energia maior que a energia de ligação, E_B , deve atingir o nível de vácuo, superando a energia da função trabalho, W .

Fonte: Produção da autora.

4.5.2.1 Espectroscopia de fotoemissão por raios X

A espectroscopia de elétrons fotoemitidos por raios X (XPS) é uma das principais técnicas de análise de superfícies, sendo empregada na análise de vários tipos de amostra, como metais, semicondutores, cerâmicas e amostras biológicas. Nesta técnica de espectroscopia, são utilizados como fontes de radiação anodos de alumínio ou magnésio, com energia $h\nu$ de 1486,6 ou 1253,6 eV para as linhas $K\alpha$ de Al ou Mg, respectivamente (NASCENTE, 1998).

Como os níveis de energia são quantizados, os fotoelétrons possuem uma distribuição de energia cinética na forma de picos discretos, associados às camadas eletrônicas do átomo fotoionizado. A identificação dos elementos presentes na superfície é feita pela determinação da energia de ligação dos picos dos fotoelétrons provenientes dos níveis de caroço.

Em XPS é preciso levar em conta a separação spin-órbita em dubletos, ou seja, para um elétron desemparelhado em um orbital degenerado (s, p, d, f), o momento angular de *spin*, S , e o momento angular orbital, L , podem se combinar de diversas maneiras, produzindo estados que são caracterizados pelo momento angular total do elétron, dado por $J = |L \pm S|$, onde $L = 0, 1, 2, \dots$ e $S = \frac{1}{2}$. Assim, as energias destes estados são diferentes, pois os momentos magnéticos (devido ao *spin* e ao movimento orbital) podem se opor ou se reforçar. As degenerescências destes estados são dadas por $2J + 1$ e as intensidades relativas desses picos são dadas pela razão das degenerescências. Por exemplo, para um orbital 4f ($L = 3$), tem-se que $J = |3 \pm \frac{1}{2}|$, que dá origem a duas componentes, 4f_{7/2} e 4f_{5/2}, cujas intensidades relativas são $(2 \times \frac{7}{2} + 1) : (2 \times \frac{5}{2} + 1)$, que é igual a 4:3 (NASCENTE, 1998).

4.5.2.2 Espectroscopia de elétrons fotoemitidos resolvida em ângulo

A espectroscopia de elétrons fotoemitidos resolvida em ângulo (ARPES - *Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy*) é uma das categorias da técnica de UPS para análises de superfícies, que ganhou notoriedade com o estudo dos isolantes topológicos, por ser uma das únicas técnicas capazes de fornecer uma visão direta dos estados de superfície destes materiais.

A técnica ARPES, diferentemente da XPS, utiliza-se de fótons de baixa energia e analisa, em ambiente de ultra alto vácuo, a energia e o ângulo dos elétrons ejetados e a sua direção para compor uma imagem. Comumente, os sistemas ARPES empregam lâmpadas de Hélio que utilizam a linha de emissão He I α , que corresponde a energia de 21,2 eV (FORNARI, 2017).

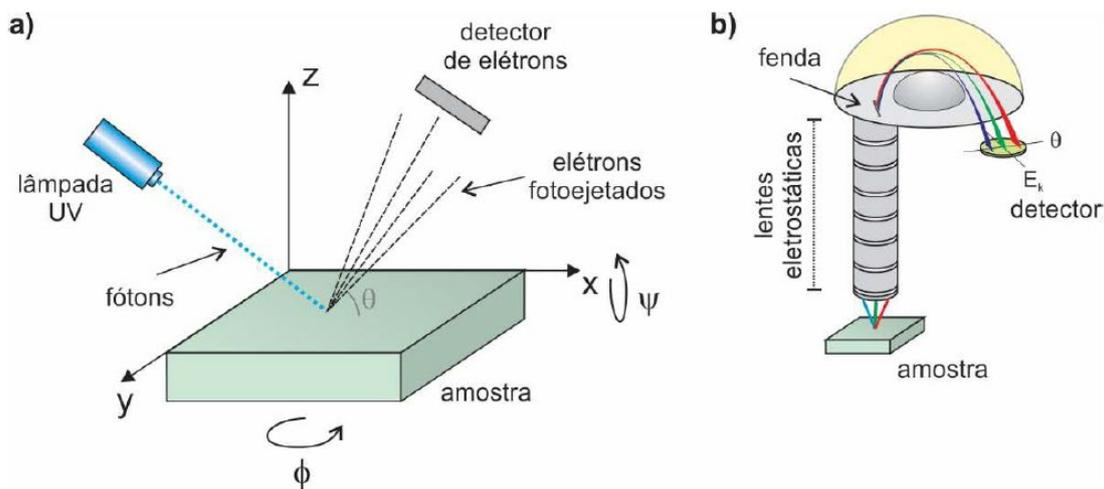
Em ARPES, como já mencionado, fótons com energia $h\nu$ atingem a superfície da amostra e, devido ao efeito fotoelétrico, elétrons são ejetados do sólido com energia cinética E_c . Ao atingirem o nível de vácuo, os elétrons fotoejetados são analisados em função do ângulo de ejeção e de sua energia. A Figura 4.12 (a) mostra uma representação esquemática da técnica de medição por ARPES. Com a variação dos ângulos ϕ e ψ é possível acessar diferentes direções na zona de Brillouin e, também, tangenciar a superfície da amostra. O detector, representado na Figura 4.12 (b), formado por um conjunto de lentes eletrostáticas, cuja função é colimar os elétrons fotoejetados, mede a

energia cinética dos elétrons e sua energia de ligação pode ser calculada através da Equação (4.38). A transformação para coordenada no espaço recíproco k_{\parallel} a partir do ângulo de ejeção do elétron (θ) e da energia cinética (E_c), é obtida pela relação:

$$k_{\parallel} = \frac{\sqrt{2m_e E_c}}{\hbar} \sin \theta (\sin \phi + \cos \phi), \quad (4.39)$$

onde m_e é a massa de repouso do elétron, \hbar é a constante reduzida de Planck e ϕ é o ângulo azimutal de medição.

Figura 4.12 – Esquema representativo do experimento por ARPES.



Esquema representativo do sistema de medição ARPES. (a) Um feixe de fótons incide sobre a superfície da amostra e, devido ao efeito fotoelétrico, elétrons são ejetados. Os elétrons fotoejetados são detectados e sua análise se dá em função do ângulo de ejeção θ . Rotações em ϕ e ψ são possíveis, permitindo o acesso a diferentes direções na zona de Brillouin. (b) Representação em detalhes do detector de elétrons resolvido em energia e ângulo.

Fonte: Fornari (2017).

Os experimentos de LEED foram realizadas com equipamento Thermo VG Scientific. As análises de XPS e ARPES foram conduzidas usando-se um analisador Scienta SES200. As análises de superfície foram realizadas em parceria com a Universidade de Würzburg, na Alemanha.

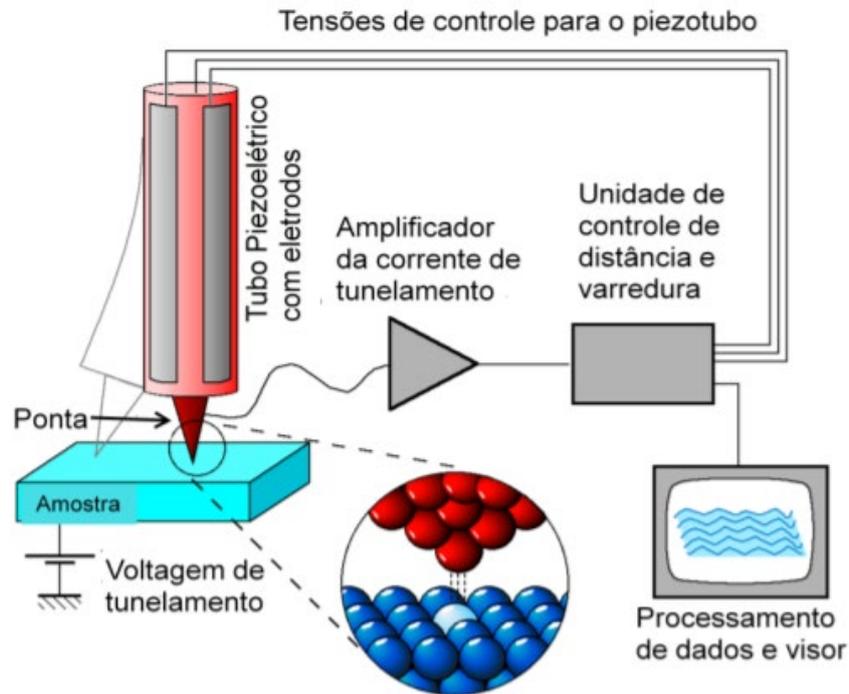
4.5.3 Microscopia de varredura por tunelamento

A microscopia de varredura por tunelamento (STM – *Scanning Tunneling Microscopy*) é uma técnica de análise de superfície que mostrou um grande avanço para a microscopia, pois tornou possível não só a geração de imagens tridimensionais de superfícies com resolução atômica, como também permitiu a manipulação de átomos superficiais com a vantagem de provocar danos mínimos à amostra. Além disso, uma grande vantagem do STM é sua operação tanto em meios sólidos quanto em líquidos ou gasosos. O principal componente de um STM é a sonda, que permite gerar imagens com grandes magnificações. A leitura da superfície da amostra e, conseqüentemente, a geração da imagem ocorre devido à corrente elétrica que surge entre a ponta (sonda) e a amostra quando aplicada uma diferença de potencial entre as duas, chamada de corrente de tunelamento. O princípio físico que rege o funcionamento do STM é o efeito túnel (ou tunelamento) que ocorre com a penetração de barreiras de potencial por elétrons com energia total menor que o potencial da barreira. Este fenômeno não se enquadra no formalismo clássico da física, podendo ser explicado somente pela teoria quântica.

Outro elemento importante em um STM são as cerâmicas piezoelétricas, que apresentam a propriedade de se contrair ou se expandir ao serem submetidas a uma diferença de potencial. Isso garante a precisão no movimento da ponta necessária durante o processo de varredura da amostra (SANTOS, 2010). A Figura 4.13 mostra uma representação esquemática do funcionamento básico de um STM.

As análises por STM foram realizadas em um equipamento VT STM XA, da empresa Omicron, localizado na Universidade de Würzburg, na Alemanha.

Figura 4.13 – Representação esquemática do funcionamento do STM.



Esquema de funcionamento básico do STM. Os átomos da ponta interagem com os da amostra gerando uma corrente de tunelamento devido à diferença de potencial entre elas. Essa corrente é amplificada e processada por aplicativos adequados, que formam a imagem da topografia da superfície analisada.

Fonte: Santos (2010).

4.6 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR - *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*) é uma variação da técnica de espectroscopia de infravermelho (IRS – *Infrared Spectroscopy*), que utiliza dois feixes de radiação eletromagnética para obter um interferograma, gerando um sinal através da diferença de caminho óptico entre os dois feixes. Através de cálculos por transformada de Fourier a distância do comprimento óptico pode ser convertida para o valor da frequência de radiação e vice-versa (GONÇALVES, 2012). A utilização da transformada de Fourier garante a otimização das funções de IRS, permitindo maior sensibilidade e velocidade de análise.

As análises por FTIR foram realizadas no modo transmissão, com número de onda, k , variando de 6.000 a 500 cm^{-1} em um equipamento Perkin Elmer, modelo Frontier, localizado no LIT/INPE.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Além das análises de filmes de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ dopados com diferentes concentrações de bismuto, também foi realizado, neste trabalho, um estudo com poço quântico de SnTe , crescido por MBE. Neste capítulo, os resultados para os dois tipos de amostras são apresentados separadamente nas Seções 5.1 e 5.2.

5.1 Filmes de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ dopados com bismuto

Como já descrito na Introdução (Capítulo 1), o $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$ é um material isolante topológico cristalino para composições de Sn onde ocorre o fenômeno de inversão de bandas (veja Figura 1.4). Entretanto, como mencionado na Seção 2.1, o $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$ apresenta um caráter intrínseco tipo- p , devido às vacâncias de metal nativas do material, que criam níveis aceitadores na banda de valência e mascaram a visualização dos estados de superfície. Uma solução para este problema é a dopagem extrínseca tipo- n para compensar e controlar a concentração dos portadores de carga neste material. Essa seção descreve o crescimento, por MBE, de filmes finos de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ dopados com bismuto e as diversas caracterizações realizadas nessas amostras. O $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$ com $x = 0,5$ possui as bandas invertidas para temperaturas menores que 220 K. Espera-se, com isso, estudar a influência da dopagem extrínseca com bismuto nos parâmetros elétricos e no comportamento dos estados de superfície desse material.

5.1.1 Crescimento das amostras

O crescimento das amostras, inicia-se com a separação, ou clivagem, de lâminas deslgadas, a partir de monocristais volumétricos, de BaF_2 no formato de prisma retangular com base no plano (111), comercializados pela empresa Korth Kristalle GmbH. Em outras palavras, lâminas com área de $15 \times 15 \text{ mm}^2$ foram clivadas e fixadas no porta substrato com solução líquida de In-Ga, por tensão superficial e com a face recém clivada exposta. A Figura 5.1 apresenta uma foto da lâmina recém clivada de BaF_2 , à esquerda, e uma amostra após a deposição de um filme de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$, à direita.

Figura 5.1– Imagem do substrato de BaF₂ e do filme de Pb_{0,5}Sn_{0,5}Te.

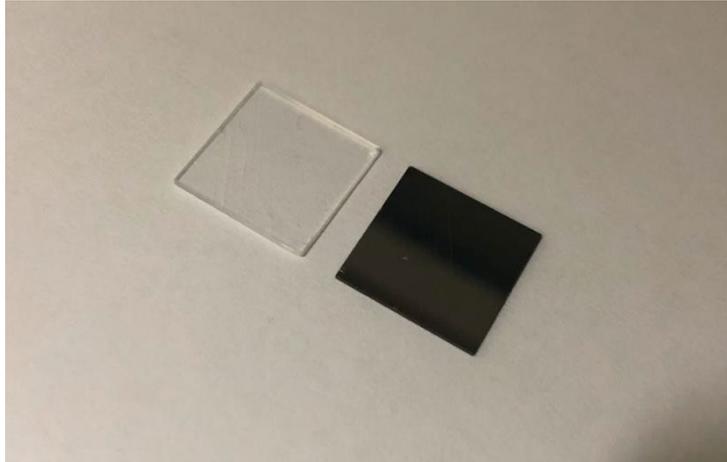


Foto do substrato de BaF₂ com área de 15 x 15 mm² antes (a esquerda) e depois (a direita) da deposição do filme de Pb_{0,5}Sn_{0,5}Te dopado com Bi.

Fonte: Produção da autora.

O porta substrato é, então, inserido na câmara de carregamento do MBE, ilustrada na Figura 3.4, e transferido para a câmara de preparação com o auxílio de hastes externas. Nesta câmara, o substrato passa por um processo de desgaseificação durante 30 min, com temperatura de 150 °C. Após este processo, o porta substrato é transferido para a câmara de crescimento onde é realizada uma limpeza térmica, à 300 °C, durante 10 min, para a total remoção de impurezas que possam ter sido adsorvidas nos processos anteriores. As câmaras do MBE são descritas na Seção 3.3 e ilustradas na Figura 3.4.

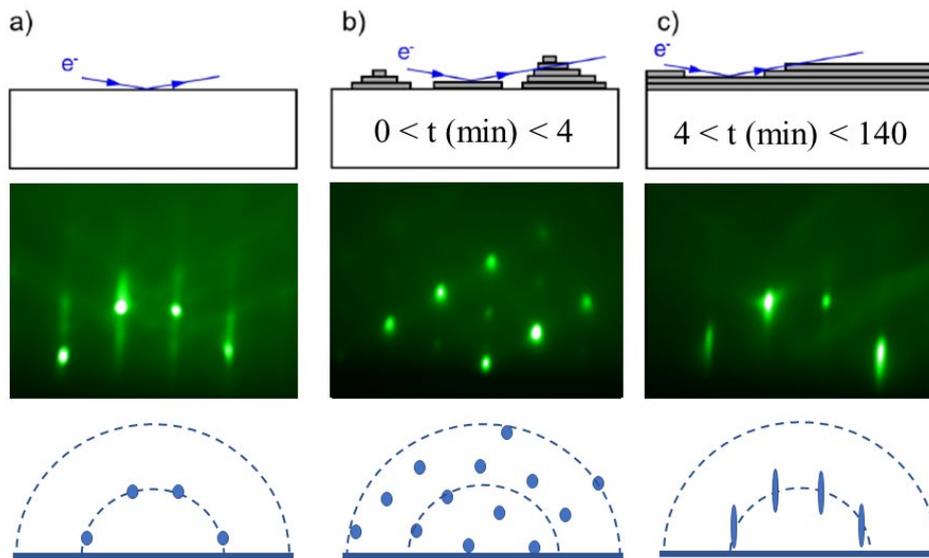
Para determinar a temperatura de trabalho das fontes é necessário realizar a medição da vazão associada à pressão equivalente do feixe (BEP – *Beam Equivalent Pressure*), com a utilização de um medidor iônico de pressão do tipo Bayard-Albert, localizado no lado oposto ao porta substrato, como representado na Figura 3.5. Previamente, foram realizados experimentos de calibração para determinar a temperatura ideal das fontes e do substrato a fim de se obter as melhores condições para o crescimento na taxa de deposição e estequiometria desejadas. A concentração nominal de estanho ($x = 0,5$) foi calculada através da relação dos BEPs, dada pela equação:

$$x = BEP_{SnTe} / (BEP_{PbTe} + BEP_{SnTe}). \quad (5.1)$$

Os valores utilizados no crescimento das amostras deste trabalho são apresentados na Tabela 5.1. A temperatura do substrato utilizada para o crescimento foi de 240 °C. Um total de sete amostras da liga $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ foram crescidas variando-se a concentração de dopante através do controle da temperatura da fonte de Bi_2Te_3 . Com um tempo de crescimento de 2h20min, estimava-se crescer filmes com 2 μm de espessura (t) a uma taxa de deposição (ϕ) de 2,5 Å/s.

Durante a síntese das amostras, a monitorização por RHEED iniciou-se com o padrão de difração do substrato de BaF_2 , com imagens capturadas antes do início do crescimento. A princípio, observa-se o padrão característico de uma superfície plana, monocristalina e com alto grau de perfeição, caracterizada por pontos de difração arranjados no semicírculo de Laue de ordem zero, como mostrado na Figura 5.2 (a) e descrito na Seção 4.1 (Figura 4.2 (a)). Com a abertura dos obturadores, a imagem de RHEED muda para um padrão de pontos fixos na tela, Figura 5.2 (b), mostrando que o crescimento do filme se inicia com a nucleação de ilhas, também conhecido como modo Volmer-Weber (representado na Figura 4.2 (b)). Este modo de crescimento ocorre quando a força de ligação entre os átomos do feixe sublimado é maior que a força com a superfície do substrato. Após cerca de 4 min o padrão de difração começa a se modificar, Figura 5.2 (c), e passa a apresentar o formato de pontos alongados, característico de superfícies planas, mas com alguma desordem superficial, indicando que as ilhas coalesceram e o modo de crescimento passou a ser bidimensional (representado na Figura 4.2 (c)). Este padrão de crescimento se mantém até o final da deposição do filme.

Figura 5.2 – Padrões de RHEED obtidos durante o crescimento do filme de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ dopados com Bi.



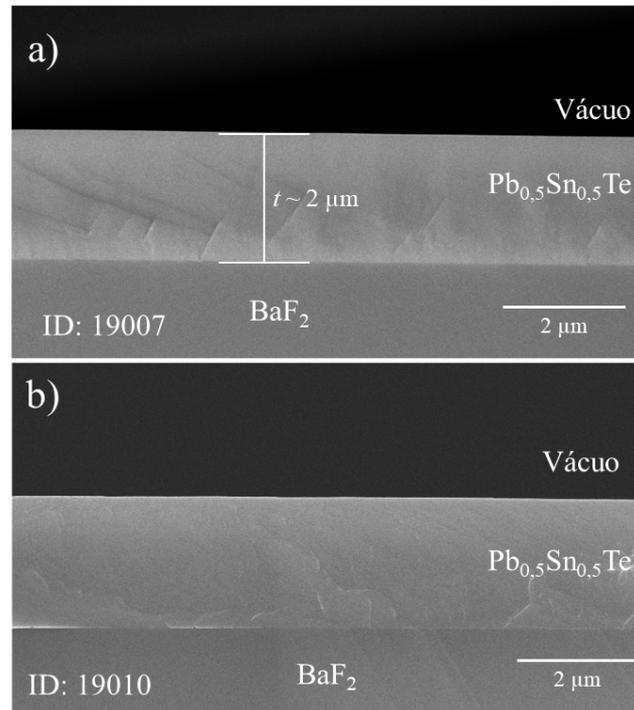
Imagens de RHEED obtidas durante o crescimento do filme de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ dopada com 0,07% de Bi (ID: 20001). (a) A monitorização iniciou-se com o substrato de BaF_2 , apresentando um padrão de pontos de difração dispostos no semicírculo de Laue de ordem zero, característico de superfícies planas monocristalinas. (b) Com a abertura dos obturadores, o padrão passa a ser de pontos fixos na tela, indicando que o crescimento se inicia com a formação de ilhas. (c) Após 4 min de deposição, o padrão de RHEED muda para o formato de pontos alongados, que indica uma superfície plana, mas que apresenta alguma desordem superficial, mostrando que o crescimento passou para o modo bidimensional.

Fonte: Adaptado de Okazaki (2019).

Após o crescimento, as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG), descrita na Seção 4.3, para obter-se o valor real da espessura dos filmes. A Figura 5.3 mostra as imagens da seção transversal de duas amostras, que representam toda a série devido a sua similaridade. A Figura 5.3 (a) apresenta a amostra não dopada (ID: 19007) e a Figura 5.3 (b) apresenta a amostra dopada com 0,10% de Bi (ID: 19010). As imagens foram obtidas com tensão de aceleração do feixe de 20 kV e detector de elétrons secundários. Imagens de MEV-FEG foram gravadas para toda a série de amostras de $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$ dopada com bismuto e os valores de espessura obtidos para cada filme são mostrados na Tabela 5.1. O valor médio da espessura encontrado para a série foi de $(2,1 \pm 0,1) \mu\text{m}$. Ainda na Figura 5.3 (a) e (b) é possível observar as deslocações formadas nos estágios iniciais de crescimento,

identificadas no filme pelas linhas inclinadas de 30° em relação à direção de crescimento $[111]$ próximos à interface com o substrato. Essas deslocações ocorrem para acomodar a diferença entre os parâmetros de rede do filme e do substrato e estão relacionadas ao crescimento em ilhas observado por RHEED e mostrado na Figura 5.2 (b).

Figura 5.3 – Imagens da seção transversal das amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ obtidas por MEV-FEG.



Imagens obtidas por MEV-FEG para as amostras (a) não dopada (ID: 19007) e (b) dopada com 0,10% de Bi (ID: 19010) com espessura média de $2,1 \mu\text{m}$. É possível observar com clareza as interfaces entre o substrato e o filme e entre o filme e o vácuo do sistema.

Fonte: Produção da autora.

Tabela 5.1 – Parâmetros de crescimento, por MBE, das amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ dopadas com bismuto: temperatura (T) e pressão equivalente de feixe (BEP) das respectivas células de efusão, dopagem nominal de Bi (x_{Bi}), espessura do filme (t) e taxa de deposição (φ).

ID	T (°C)			BEP (Torr)			x_{Bi} (%)	t (μm)	φ ($\text{\AA}/\text{s}$)
	PbTe	SnTe	Bi_2Te_3	PbTe	SnTe	Bi_2Te_3			
19007	629	681	-	$7,9 \times 10^{-7}$	$7,7 \times 10^{-7}$	-	0	2,1	2,5
19011	630	683	681	$8,0 \times 10^{-7}$	$7,7 \times 10^{-7}$	$3,0 \times 10^{-10}$	0,02	1,9	2,3
19012	630	684	683	$8,0 \times 10^{-7}$	$7,9 \times 10^{-7}$	$5,0 \times 10^{-10}$	0,03	2,3	2,7
20000	630	684	684	$7,9 \times 10^{-7}$	$7,5 \times 10^{-7}$	$9,0 \times 10^{-10}$	0,06	2,2	2,6
20001	630	683	684	$8,0 \times 10^{-7}$	$7,6 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-9}$	0,07	2,3	2,7
19010	630	684	683	$7,9\text{E} \times 10^{-7}$	$7,5 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^{-9}$	0,10	2,1	2,5
20002	630	684	684	$7,9\text{E} \times 10^{-7}$	$7,5 \times 10^{-7}$	$2,3 \times 10^{-9}$	0,15	2,0	2,4

Fonte: Produção da autora.

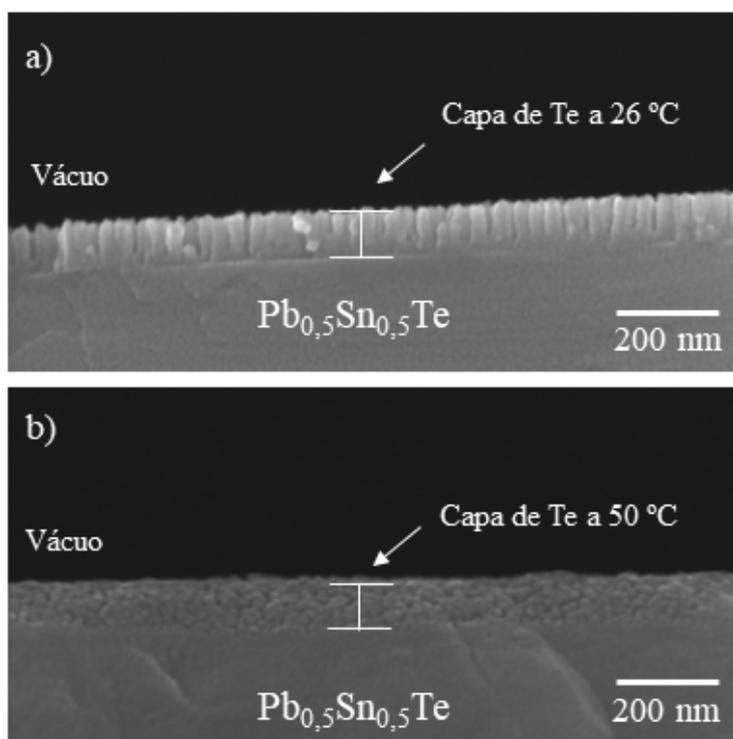
5.1.2 Deposição da capa de telúrio

Visando proteger os filmes contra a oxidação natural que ocorre devido à exposição à atmosfera ambiente para a posterior caracterização por técnicas de análise de superfície, foi crescida uma série de amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ dopadas com bismuto recobertos por uma fina (~ 100 nm) camada de telúrio.

Inicialmente, foram crescidos filmes similares aos descritos na Seção 5.1.1, recobertos com uma capa de Te depositada à temperatura de $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ID: 19009). Os parâmetros de crescimento dos filmes são os mesmos apresentados na Tabela 5.1 e para o crescimento da capa protetora foram utilizadas duas fontes de Te com temperaturas de 329 e $343\text{ }^{\circ}\text{C}$, que resultaram em BEPs de $4,3 \times 10^{-7}$ e $4,2 \times 10^{-7}$ Torr, respectivamente. O tempo de crescimento das capas foi de 10 min, para obtenção de uma espessura estimada de 100 nm. A espessura real da capa de Te foi mensurada através de imagens da seção transversal da amostra por MEV-FEG, com tensão de aceleração do feixe de 25 kV e detector de elétrons secundários. A Figura 5.4 (a) mostra a imagem obtida para a amostra ID: 19009, onde é possível observar que a capa protetora de Te cresceu em forma colunar. Como descrito na Seção 5.1.5.1, essa estrutura granular facilita a difusão de oxigênio para o filme, causando a oxidação de sua superfície, o que prejudica as análises feitas nessa superfície. A espessura mensurada das capas de Te foi de aproximadamente 100 nm, como esperado.

Com a intenção de obter uma capa protetora de Te que não permitisse a difusão de oxigênio para o filme, uma nova série de filmes de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ dopados com bismuto foi crescida nas mesmas condições citadas anteriormente, porém, a deposição da capa protetora de Te de cerca de 100 nm foi feita à temperatura de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na Figura 5.4 (b) é possível observar que o aumento da temperatura de deposição causou uma mudança na estrutura da capa, que apresentou uma morfologia granular, sem espaços para difusão de oxigênio, mostrando-se ideal para a preservação do filme. Os resultados sobre a eficácia da capa protetora de Te são apresentados na Seção 5.1.5.1.

Figura 5.4 – Imagens MEV-FEG da seção transversal das amostras com filmes de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ recobertos com capa de telúrio.



Imagens, obtidas por MEV-FEG, das capas protetoras de Te: (a) depositadas a 26°C, onde é possível observar uma morfologia colunar, que facilita a difusão de oxigênio para o filme, e (b) a 50°C, que apresenta morfologia granular, sem espaços para difusão do oxigênio, mostrando-se mais adequada para a preservação do filme.

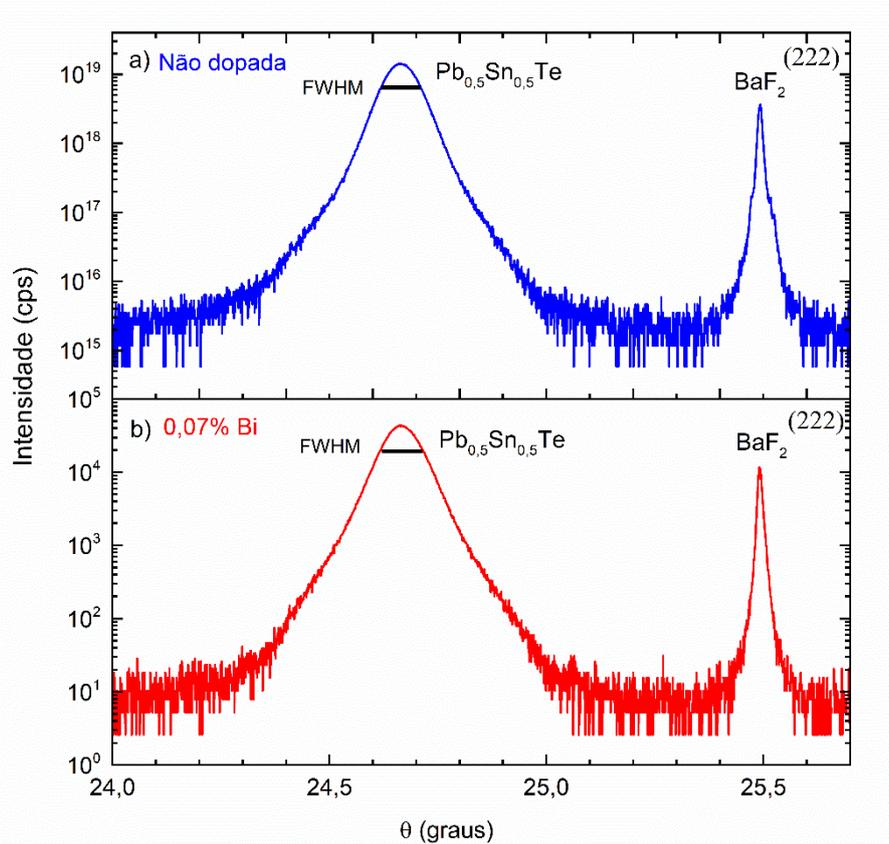
Fonte: Produção da autora.

5.1.3 Caracterização por difração de raios X

Os parâmetros estruturais dos filmes foram obtidos pela técnica de difração de raios X em alta resolução (HRXRD – *High Resolution X-Ray Diffraction*), descrita na Seção 4.2.1. Varreduras ω - 2θ foram realizadas em torno dos picos de Bragg (222) do filme e do substrato para todas as amostras, com o difratômetro na configuração de detector aberto (Figura 4.4 (a)) e usando a radiação $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). A Figura 5.5 mostra as curvas de difração de raios X em torno dos picos (222) das amostras não dopada (ID: 19007) e dopada com 0,07% de Bi (ID: 20001). Pode-se observar que as duas curvas de difração são bem semelhantes e as curvas obtidas para as outras amostras também apresentaram o mesmo aspecto, mostrando que a dopagem com bismuto não exerce

influência nas curvas de difração de raios X, como esperado. Nesses gráficos o eixo angular ω já está corrigido para o ângulo de Bragg θ , tendo-se como referência a posição angular do pico de Bragg (222) do substrato de BaF_2 ($a = 6,200 \text{ \AA}$, $\theta = 25,4921^\circ$).

Figura 5.5 – Curvas de difração de raios X em torno dos picos de Bragg (222).



Varredura ω - 2θ em torno dos picos de Bragg (222) do filme de PbSnTe e do substrato de BaF_2 para as amostras (a) não dopada (ID: 19007) e (b) dopada com 0,07% de Bi (ID: 20001). O eixo angular é corrigido para o ângulo de Bragg θ , tendo-se como referência a posição do pico de Bragg do BaF_2 . O parâmetro de rede do filme é determinado por meio da lei de Bragg usando a posição angular do pico do filme obtido diretamente do gráfico. A largura à meia altura (FWHM) do pico do filme é indicada em ambos os gráficos.

Fonte: Produção da autora.

Assim, com o valor da posição angular θ para o pico do filme de PbSnTe obtido diretamente do gráfico é possível se obter o parâmetro de rede a do filme através da relação de Bragg:

$$a = \frac{\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2 \operatorname{sen}(\theta)}, \quad (5.2)$$

onde λ é o comprimento de onda do raio X incidente e hkl são os índices de Miller do plano cristalino, 222 nesse caso. Considerando a dependência linear do parâmetro de rede a com a composição da liga, dada pela Lei de Vegard (BIS; DIXON, 1969), é possível obter o valor da composição real de Sn na liga através da relação:

$$x = \frac{a_{PbTe} - a}{a_{PbTe} - a_{SnTe}}, \quad (5.3)$$

onde a_{PbTe} e a_{SnTe} são os valores dos parâmetros de rede dos cristais volumétricos das ligas binárias PbTe e SnTe, respectivamente ($a_{PbTe} = 6,462 \text{ \AA}$ e $a_{SnTe} = 6,327 \text{ \AA}$). Os valores do parâmetro de rede (a) da porcentagem atômica real de Sn (x), obtidos pelas curvas de difração de todas as amostras são mostrados na Tabela 5.2. Os valores médios obtidos para o parâmetro de rede e para a composição de Sn, foram $(6,393 \pm 0,002) \text{ \AA}$ e $(0,51 \pm 0,02)$, respectivamente.

Os valores de FWHM do pico (222) do filme de $Pb_{0,5}Sn_{0,5}Te$ para todas as amostras também são mostrados na Tabela 5.2 e o valor médio ficou em $(330 \pm 30)''$ dentro da série. Esse valor é cerca de 8 vezes maior que largura do pico (222) do substrato de BaF_2 (FWHM = $42''$). Como a desordem em qualquer liga binária é máxima para concentrações em torno de 50%, o valor de FWHM encontrado para o filme de $Pb_{0,5}Sn_{0,5}Te$ é bastante razoável quando comparado com $100''$ para o PbTe (FERREIRA et al., 1998) e $200''$ para o SnTe (OKAZAKI et al., 2018). Assim, pode-se considerar que os filmes de $Pb_{0,5}Sn_{0,5}Te$ dopados com bismuto apresentam uma boa qualidade cristalina.

Tabela 5.2 – Parâmetros estruturais dos filmes de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ dopados com Bi, crescidos por MBE: dopagem nominal de Bi (x_{Bi}), parâmetro de rede (a), porcentagem atômica de Sn mensurada (x) e largura à meia altura (FWHM) do pico de Bragg (222) do filme de PbSnTe .

ID	x_{Bi} (%)	a (Å)	x	FWHM (")
19007	0	6,394	0,50	332
19011	0,02	6,395	0,50	304
19012	0,03	6,394	0,50	303
20000	0,06	6,391	0,53	356
20001	0,07	6,394	0,50	370
19010	0,10	6,392	0,52	344
20002	0,15	6,389	0,54	260

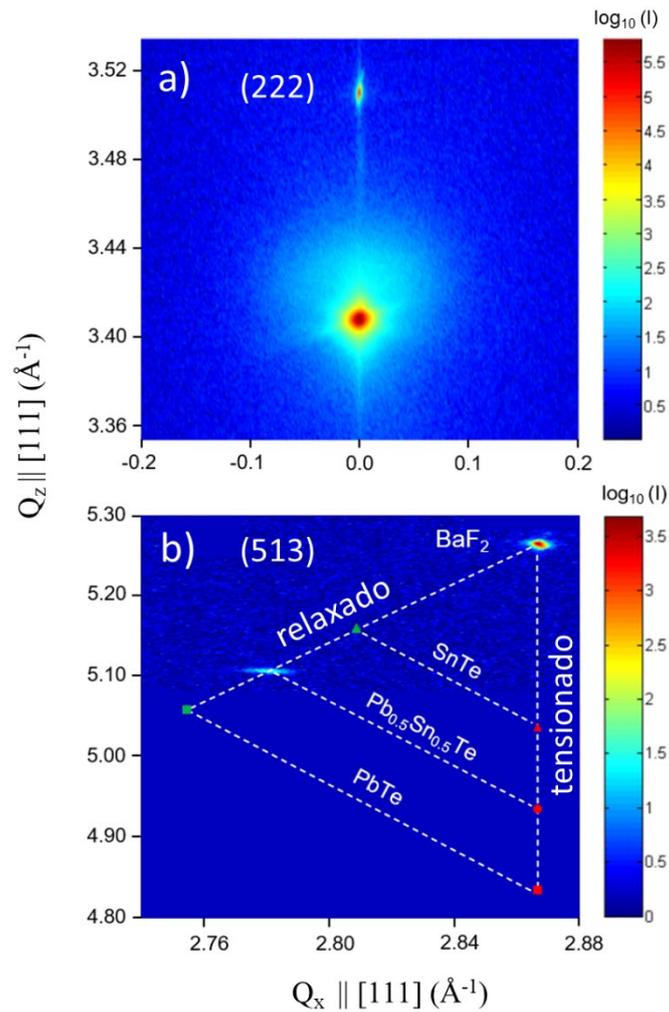
Fonte: Produção da autora.

Com o objetivo de se obter informações mais detalhadas da estrutura das amostras, mapas do espaço recíproco (RSM – *Reciprocal Space Maps*) foram mensurados em torno de pontos da rede recíproca simétrico e assimétrico, como descrito na Seção 4.2.1. A Figura 5.6 mostra os mapas da rede recíproca medidos em torno dos pontos simétrico (222) e assimétrico (513) para a amostra de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ não dopada (ID 19007). As barras coloridas representam a intensidade do espalhamento em contagens por segundo (cps) em escala logarítmica. O alargamento da intensidade espalhada em torno do ponto da rede recíproca do $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$, observado na Figura 5.6 (a), é devido à estrutura mosaica causada pelas deslocamentos formadas durante os estágios iniciais de crescimento para acomodar a diferença de 3% entre os parâmetros de rede do filme e do substrato, já mencionada anteriormente. Este resultado corrobora mais uma vez com o crescimento em ilhas observado por RHEED na Figura 5.2 (b) e com as imagens observadas por MEV-FEG mostradas na Figura 5.3.

No RSM assimétrico (531), Figura 5.6 (b), o ponto do $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ está exatamente posicionado ao longo da linha que conecta os pontos do SnTe e PbTe volumétricos, representados pelos símbolos verdes no mapa. Este resultado mostra que o filme com 2 μm de espessura está completamente relaxado, exibindo uma célula unitária cúbica não

distorcida, sem tensão residual. Além disso, o centro do pico referente ao filme encontra-se no meio da linha que conecta o SnTe e o PbTe, o que é esperado para um filme com 50% de concentração de estanho. As posições dos pontos da rede recíproca para materiais completamente tensionados ao substrato de BaF₂ são representados pelos símbolos vermelhos na Figura 5.6 (b).

Figura 5.6 – Mapas do espaço recíproco da amostra de Pb_{0,5}Sn_{0,5}Te/BaF₂.



Mapas do espaço recíproco mensurados na vizinhança dos pontos (a) simétrico (222) e (b) assimétrico (513) do substrato de BaF₂ e do filme epitaxial de Pb_{0,5}Sn_{0,5}Te. As barras de cores correspondem ao logaritmo da intensidade espalhada (I) em contagens por segundo.

Fonte: Produção da autora.

5.1.4 Caracterizações elétricas

As propriedades elétricas dos filmes de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ dopados com bismuto foram obtidas por meio de medidas de resistividade e efeito Hall em função da temperatura, como descrito na Seção 4.4.

Figura 5.7 – Porta amostras do sistema de medição de resistividade e efeito Hall.



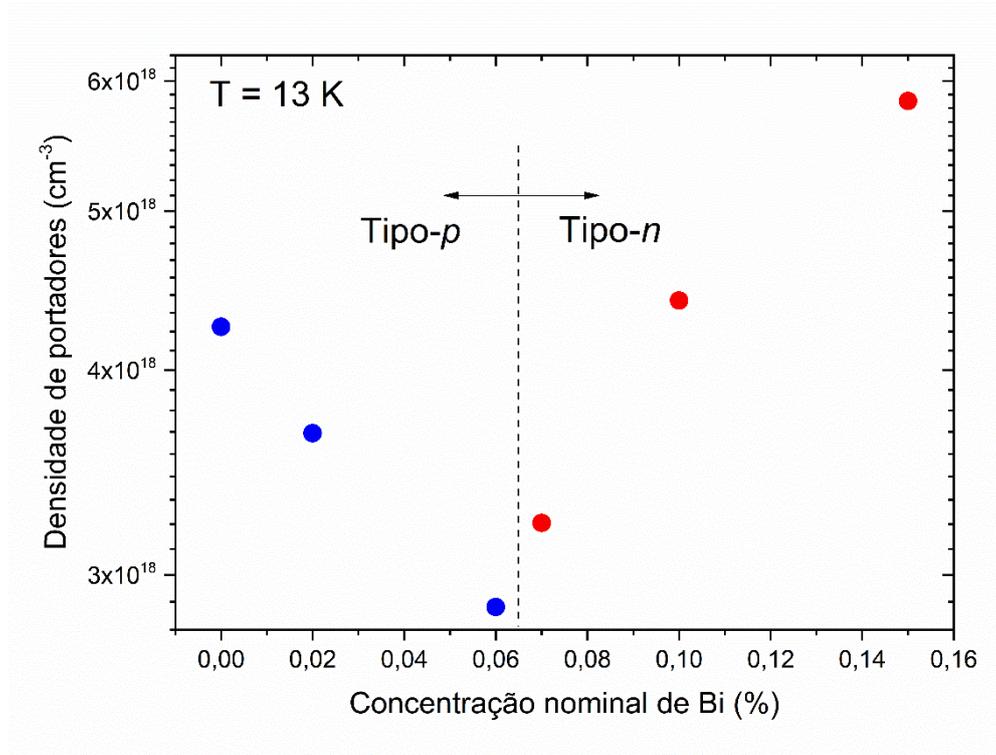
Foto do porta amostras de cobre utilizado no sistema de medições de efeito Hall com um filme de $\text{PbSnTe}/\text{BaF}_2$ soldado na geometria de van der Pauw.

Fonte: Produção da autora.

Os contatos elétricos nas amostras foram feitos na geometria de van der Pauw, como mencionado na Seção 4.4.1, utilizando-se fios de ouro de $50\ \mu\text{m}$ de diâmetro, soldados na superfície do filme de PbSnTe com índio. Inicialmente, a ponta do fio de ouro é molhada em uma solução de fluxo de solda e aderido à superfície por tensão superficial. O comportamento ácido desta solução serve para remover o óxido que se forma na superfície, tanto do filme quanto do fio, durante a soldagem. São feitos quatro contatos nos vértices da amostra e, em seguida, o contato elétrico é estabelecido com o uso de um pedaço pequeno de In , com diâmetro inferior a $0,3\ \text{mm}$, que é pressionado contra o fio de forma a aderi-lo à superfície. Posteriormente, a amostra é aquecida rapidamente até a temperatura de fusão do In para total aderência. Em seguida, a amostra é colocada no porta amostras de cobre e os fios são conectados nos contatos elétricos, como mostrado na Figura 5.7. O porta amostras é, então, preso no dedo frio do criostato de circuito fechado de He e conectado ao sistema de medição de resistividade e efeito Hall representado na Figura 4.9. Medições de resistividade, densidade de portadores e mobilidade foram realizadas com a aplicação de um campo magnético de $0,7\ \text{T}$ e em

temperaturas variando de 13 a 300 K. A Tabela 5.3 mostra os resultados das medições elétricas a 13 K e a 300 K para todas as amostras da série.

Figura 5.8 – Densidade de portadores em função da concentração nominal de Bi a 13 K.

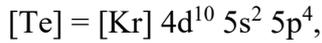
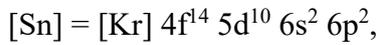
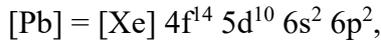


Densidade de portadores em função da concentração nominal de bismuto em 13 K. O material não dopado apresenta caráter tipo-*p* (●) devido às vacâncias de metal. Com o aumento da concentração atômica de bismuto, a densidade de buracos diminui e a partir de 0,07% o material muda para tipo-*n* (●).

Fonte : Produção da autora.

A Figura 5.8 mostra os valores da densidade de portadores em função da concentração nominal de Bi à 13 K. É possível observar, de forma clara, uma inversão no caráter elétrico dos filmes em torno de 0,06 % de dopagem. Como esperado, o filme não dopado exibe um caráter tipo-*p* devido às vacâncias de metal, em conformidade com o diagrama de fase da Figura 2.4. Com o aumento da concentração de Bi até 0,06%, a concentração de buracos diminui e para uma concentração de 0,07% o caráter elétrico do filme muda para tipo-*n* e a concentração de elétrons aumenta até o valor de dopagem de 0,15%. Esses resultados demonstram que a dopagem tipo-*n* com Bi é efetiva para mudar o caráter elétrico do material. Esse resultado pode ser explicado pelas configurações eletrônicas

dos elementos envolvidos. As configurações eletrônicas dos elementos presentes na liga de PbSnTe são

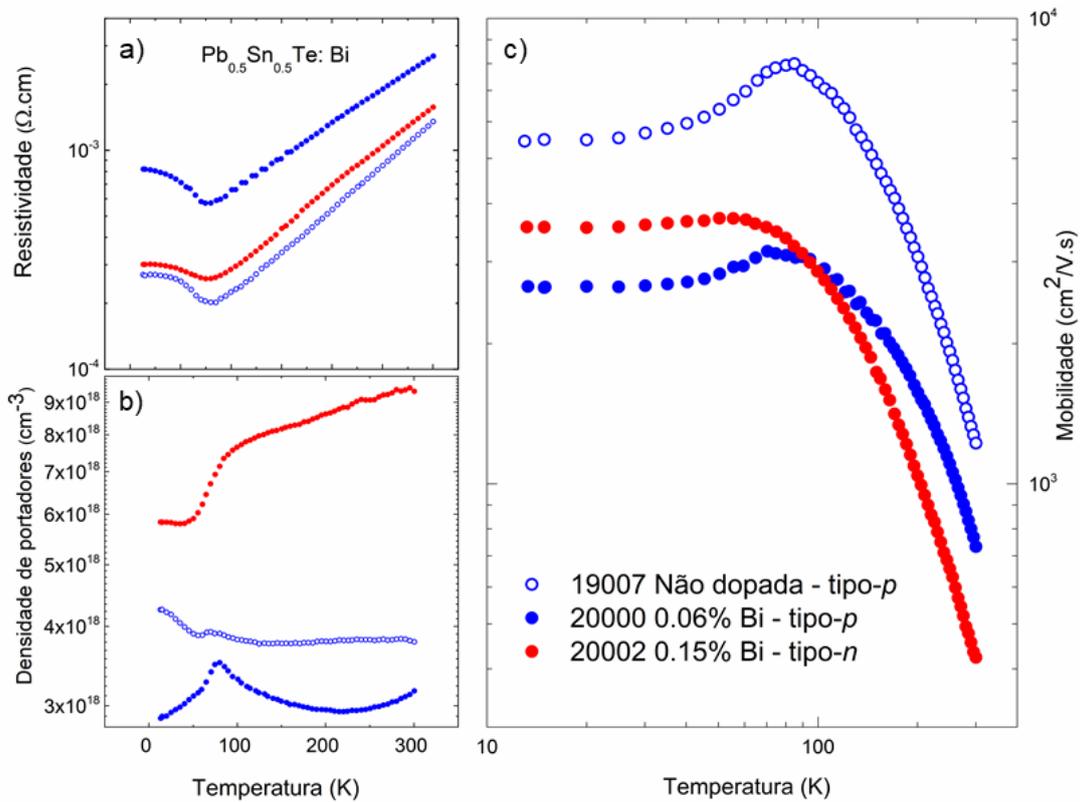


o que resulta nas valências Pb^{2+} , Sn^{2+} e Te^{2-} . Para o material intrínseco, os átomos de metal compartilham os elétrons de valência com o telúrio, formando o cristal covalente. Na dopagem extrínseca com bismuto, os átomos de Bi entram de forma substitucional nos sítios de metal (Pb/Sn) e como a valência do bismuto é Bi^{3+} (configuração eletrônica = $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$), ele compartilha 2 elétrons no cristal covalente e o elétron excedente contribui para a dopagem tipo- n . Portanto, assim que a densidade de Bi substitucional é aumentada, com o aumento da dopagem, os buracos livres das vacâncias de metal são compensados, diminuindo a concentração de buracos até que ela inverta para tipo- n e a densidade de elétrons livres passe a aumentar com o acréscimo da dopagem. Dessa forma, o resultado apresentado na Figura 5.8 indica que o Bi está entrando de forma substitucional nos sítios de metal, levando a uma efetiva dopagem extrínseca tipo- n com bismuto no cristal de PbSnTe. Além disso, a dopagem pode ser controlada regulando-se a oferta de bismuto no crescimento por MBE.

A Figura 5.9 exibe as curvas de densidade de portadores, resistividade e mobilidade Hall em função da temperatura, entre 13 e 300 K. Para melhor visualização dos resultados, são mostradas as curvas de três amostras representativas da série (ID: 19007, ID: 20000 e ID: 20002). As curvas de resistividade, Figura 5.9 (a), apresentam um crescimento exponencial para temperaturas maiores que 90 K, demonstrando o comportamento metálico das amostras. Além disso, é possível observar um ponto de mínimo bem definido em torno de 75 K, que está relacionado ao ponto onde a inversão de bandas ocorre. Neste ponto, o coeficiente de variação da energia de *gap* com a temperatura (dE_g/dT) muda de sinal, o que influencia os mecanismos de espalhamento, levando a um comportamento anômalo observados nas curvas de resistividade (FERREIRA et al., 1999; ABRAMOF et al., 1997; DIXON; BIS, 1968). A densidade de portadores, mostrada na Figura 5.9 (b), permanece quase constante, com desvio padrão em torno de 10% em toda a janela de temperatura independente do nível de dopagem, o que é característico de semicondutores

de *gap* estreito com nível de impureza ressonante nos extremos das bandas de valência ou condução, ou mesmo dentro das bandas. A mobilidade Hall, Figura 5.9 (c), apresenta um máximo que corresponde ao ponto de mínimo da resistividade. Além disso, a mobilidade Hall é limitada por fônons acústicos em altas temperaturas, de acordo com a relação $\mu = T^{-5/2}$ e satura em temperaturas mais baixas devido aos defeitos residuais presentes no $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$.

Figura 5.9 – Propriedades elétricas dos filmes epitaxiais de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ dopados com Bi.



(a) Resistividade, (b) densidade de portadores e (c) mobilidade Hall medidos em função da temperatura para as amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ não dopada (○), dopada com 0,06% (●) e dopada com 0,15% (●) de bismuto.

Fonte : Produção da autora.

Tabela 5.3 – Parâmetros elétricos obtidos por medições de resistividade e efeito Hall nas temperaturas de 13 K e 300 K das amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ dopadas com bismuto: tipo e densidade de portadores (p/n), resistividade (ρ) e mobilidade (μ).

ID	x_{Bi}	Tipo de portador	13 K			300 K		
			ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$)	p/n (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$)	p/n (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
19007	0,00	p	$2,7 \times 10^{-4}$	$4,2 \times 10^{-18}$	$5,4 \times 10^3$	$1,3 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{18}$	$1,2 \times 10^3$
19011	0,02	p	$2,9 \times 10^{-4}$	$3,7 \times 10^{-18}$	$5,8 \times 10^3$	$1,7 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{18}$	$1,3 \times 10^3$
19012	0,03	p	$7,3 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-18}$	$3,8 \times 10^3$	$3,8 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{18}$	$6,9 \times 10^2$
20000	0,06	p	$8,2 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-18}$	$2,6 \times 10^3$	$2,7 \times 10^{-4}$	$3,2 \times 10^{18}$	$7,3 \times 10^2$
20001	0,07	n	$6,6 \times 10^{-4}$	$3,2 \times 10^{-18}$	$2,9 \times 10^3$	$3,2 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{19}$	$1,3 \times 10^2$
19010	0,10	n	$2,8 \times 10^{-4}$	$4,4 \times 10^{-18}$	$5,1 \times 10^3$	$1,6 \times 10^{-4}$	$7,2 \times 10^{18}$	$5,2 \times 10^2$
20002	0,15	n	$3,0 \times 10^{-4}$	$5,8 \times 10^{-18}$	$3,6 \times 10^3$	$1,6 \times 10^{-4}$	$9,4 \times 10^{18}$	$4,2 \times 10^2$

Fonte: Produção da autora.

5.1.5 Análises de superfície

As amostras dos filmes de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ dopadas com bismuto recobertos com a capa protetora de Te foram investigadas por algumas técnicas de análise de superfície (XPS, LEED, STM e ARPES) em cooperação com a Universidade de Würzburg, na Alemanha.

5.1.5.1 Remoção da capa protetora de Te

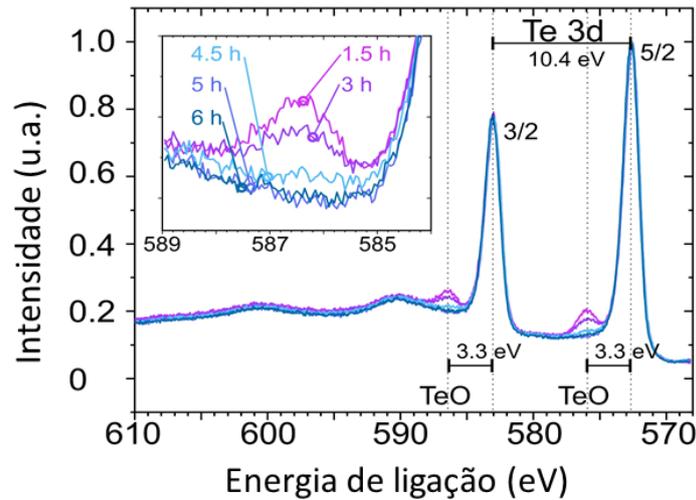
Como mencionado na Seção 5.1.2, amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ dopadas com bismuto foram crescidas com uma capa protetora de telúrio, para evitar a oxidação do filme, visando futuras análises de superfície. Para tais análises, a parte oxidada das capas protetoras de Te foi removida por *sputtering*, sem a exposição do filme ao ar, em uma câmara de UHV com canhão de íons de argônio, operado a 1 kV com corrente de emissão de 10 mA. A parte remanescente da camada protetora foi desorvida termicamente, com processo de recozimento, em um manipulador à 230 °C, durante 15 min, equipado com controlador PID para estabilizar a temperatura e monitorado com sistema RHEED à 30 keV.

Como mostrado na Figura 5.4 (a), a capa de Te depositada à 26 °C cresceu com morfologia colunar, possibilitando a difusão do oxigênio até a superfície do filme, enquanto a capa depositada à 50 °C mostrou uma morfologia granular, sem espaços para a permeação do oxigênio, sendo assim a ideal para proteção do filme. Devido a isso, as amostras com capa protetora depositada à 26 °C foram descartadas. Os resultados a seguir correspondem à amostra com capa protetora de Te depositada à 50 °C.

A Figura 5.10 apresenta o espectro de XPS da capa protetora de Te, onde é possível observar, além dos picos $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$ e seus satélites plasmônicos, os picos menos intensos pertencentes ao TeO localizados na região de maior energia, próximo aos picos 3d do telúrio. O destaque em torno do pico de TeO em 586,5 eV mostra uma atenuação na intensidade com o aumento do tempo de *sputtering*, indicando que a porção da capa de Te oxidada é completamente removida após 6 horas de *sputtering* com Ar^+ . Após o processo de *sputtering*, imagens de LEED em 54 eV da superfície dos filmes foram obtidas antes (Figura 5.11 (a)) e após (Figura 5.11 (b)) o recozimento em 230 °C, durante 15 min. Antes do recozimento, a imagem LEED encontra-se embaçada, não sendo possível reconhecer um padrão devido ao espalhamento difuso. Já após o recozimento, a

imagem de LEED apresenta pontos bem definidos, formando um padrão hexagonal, característico da simetria rotacional tripla da superfície do PbSnTe (111). O formato e a definição dos pontos no fundo claro indicam que a superfície primitiva do PbSnTe é recuperada após a completa remoção da capa protetora de Te.

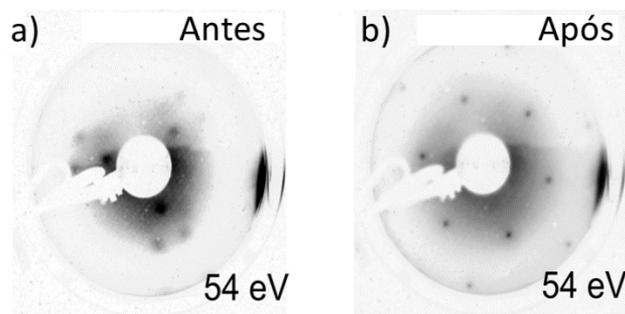
Figura 5.10 – Espectro XPS da amostra de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ recoberta com capa de telúrio.



Espectro XPS da amostra com capa de Te em função do tempo de pulverização de Ar^+ . O destaque mostra uma ampliação em torno do pico de TeO em 586,5 eV, mostrando que os picos de TeO desaparecem após 6 h de *sputtering*.

Fonte: Produção da autora.

Figura 5.11 – Imagens obtidas por LEED para a superfície dos filmes de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$.



Imagens de LEED obtidas em 54 eV (a) antes e (b) após o recozimento à 230 °C, por 15 min, onde é possível observar que o padrão hexagonal da superfície (111) é recuperado após este procedimento.

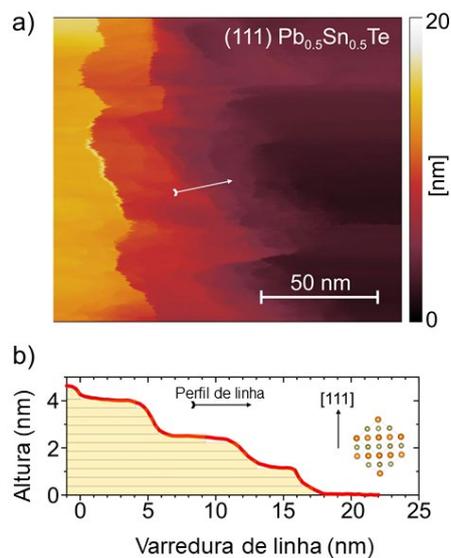
Fonte: Produção da autora.

5.1.5.2 Microscopia de varredura por tunelamento

Imagens por STM foram obtidas após a dessorção térmica da capa protetora de Te, em temperatura ambiente e com pressão de base na câmara inferior a 1×10^{-9} mbar. As imagens foram obtidas no modo de corrente constante, com tensão de polarização de 0,5 V e corrente de tunelamento de 100 pA.

A Figura 5.12 apresenta a imagem de STM da superfície (111) da amostra de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ não dopada (ID: 19007) após a remoção da capa protetora de Te. As bordas dos degraus mostrados na figura, originados pelo crescimento bidimensional, são bastante claros e corroboram com os resultados obtidos por RHEED (Figura 5.2) e MEV-FEG (Figura 5.3), mostrados anteriormente. O perfil de profundidade ao longo da seta branca desenhada na Figura 5.12 (a) é mostrado na Figura 5.12 (b). A partir deste perfil de linha, é possível concluir que os degraus são compostos de 3 a 4 monocamadas da célula unitária de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ ao longo da direção [111] (1 monocamada = $a/\sqrt{3} = 0,37$ nm, sendo $a = 0,6393$ nm). Este resultado demonstra que a superfície do $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ é preservada após os processos de *sputtering* e recozimento.

Figura 5.12 – Imagem de STM da superfície (111) do $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$.



(a) Imagem de STM da superfície (111) da amostra não dopada de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ após a remoção da capa protetora de Te. (b) Perfil de profundidade ao longo da seta mostrada em (a).

Fonte: produção da autora.

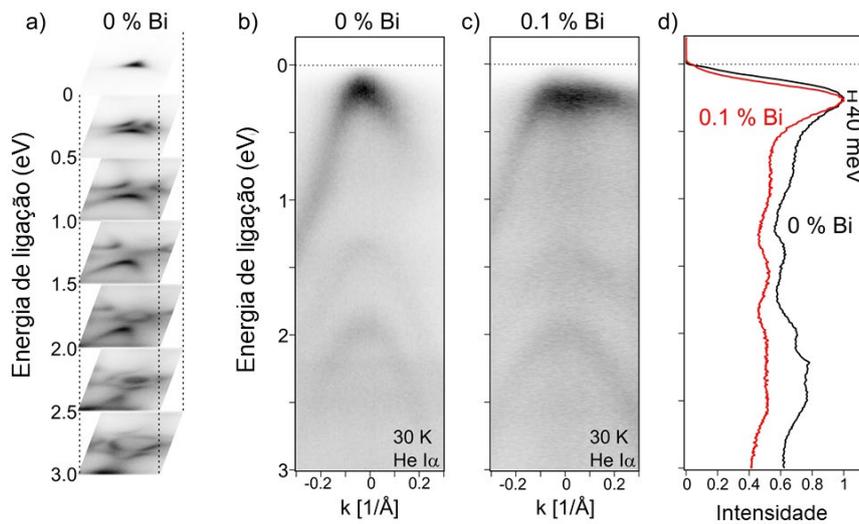
5.1.5.3 Espectroscopia de elétrons fotoemitidos resolvida em ângulo

A Figura 5.13 mostra os resultados obtidos por ARPES para a amostra não dopada de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ e dopada com 0,1% de Bi. Os experimentos por ARPES foram conduzidos usando-se uma lâmpada monocromática de He ($\text{He I}\alpha$, $h\nu = 21,2$ eV). Os mapas de energia constante, obtidos em 30 K com valores fixos de energia de ligação, são apresentados na Figura 5.13 (a). A simetria rotacional tripla da superfície (111) do PbSnTe pode ser observada a partir do nível de Fermi até as energias de ligação próximas a 2 eV. O formato nítido da dispersão e a baixa intensidade de fundo evidenciam a qualidade da amostra. A Figura 5.13 (b) mostra a projeção do espectro ARPES em torno do ponto $\bar{\Gamma}$, situado no plano (111), da recém preparada superfície da amostra de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ não dopada, em 30 K. Na energia do fóton utilizada (21,2 eV), o espectro mostra uma dispersão com formato parabólico da banda de valência do volume localizada próxima ao nível de Fermi, o que corrobora com o caráter tipo- p observado nas medições de transporte elétrico, apresentadas na Seção 5.1.3. Com a inversão de bandas, é esperada a observação dos estados de superfície. Entretanto, devido à proximidade do máximo da banda de valência do volume com o nível de Fermi, os estados topológicos de superfície não puderam ser observados.

As vacâncias catiônicas são mais termodinamicamente estáveis, levando a uma dopagem tipo- p , uma vez que o Pb^{2+} e o Sn^{2+} doam dois elétrons para o sistema. Para controlar o potencial químico, a dopagem com Bi ($[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$) fornece um elétron extra para a rede, uma vez que o Bi ocupa a posição do metal (VOLOBUEV et al., 2017). A Figura 5.13 (c) apresenta a projeção do espectro ARPES em torno do ponto $\bar{\Gamma}$, situado no plano (111), da amostra de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ dopada com 0,1% de Bi. A assimetria da dispersão da banda próxima ao nível de Fermi é devido à diferente orientação azimutal em relação ao espectro da Figura 5.13 (b). O potencial químico da amostra dopada aparece deslocado para cima na direção da banda de condução. As curvas de distribuição de energia para a amostra não dopada e dopada com 0,1% de Bi, apresentadas na Figura 5.13 (d), foram obtidas integrando-se o respectivo espectro ARPES em k de $-0,3 \text{ \AA}^{-1}$ a $+0,3 \text{ \AA}^{-1}$. Comparando as duas curvas de distribuição de energia é possível observar que o deslocamento do potencial químico é de 40 meV, que é aproximadamente metade da energia de gap do $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ (76 meV) a 30 K (NIMTZ; SCHLICHT, 1983). Este resultado aponta para um aumento de elétrons como portadores livres na amostra,

consistente com as medições de efeito Hall (Figura 5.8). Entretanto, a banda de condução do volume e os estados topológicos de superfície ainda não são observados, mostrando que pode haver uma discrepância entre o potencial químico do volume e o da superfície. Essa discrepância sugere que os átomos de Te se difundem na superfície e suprimem as lacunas de Te durante o processo térmico para dessorver a capa protetora. Estes resultados indicam que níveis mais elevados de dopagem com Bi e/ou métodos alternativos de preparação da superfície são necessários para sintonizar o nível de Fermi na banda de condução do $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$, favorecendo a observação dos estados topológicos de superfície neste material.

Figura 5.13 – Resultados obtidos por ARPES para amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$.



Medições de ARPES na superfície (111) dos filmes de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$, em 30 K, usando radiação $\text{He I}\alpha$: (a) Mapas de energia constante obtidos em diferentes valores de energia de ligação para amostra não dopada. Projeção dos espectros ARPES em torno do ponto $\bar{\Gamma}$, situado no plano (111), das amostras (b) não dopada e (c) dopada com 0,1% de Bi. (d) Curvas de distribuição de energia obtidas integrando os espectros ARPES de (b) e (c) em k entre $-0,3 \text{ \AA}^{-1}$ e $+0,3 \text{ \AA}^{-1}$.

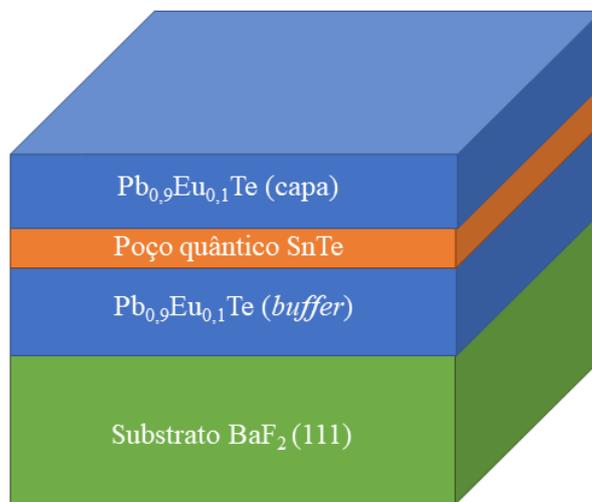
Fonte: Produção da autora.

5.2 Poço quântico de SnTe

Em um trabalho anterior do nosso grupo de pesquisa, foi realizada uma investigação da resistência longitudinal (R_{xx}) na presença de altos campos magnéticos ($B = 30 \text{ T}$) para filmes espessos ($2 \mu\text{m}$) de $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$, com concentração de Sn em toda a faixa de

composição atômica. Os filmes de SnTe apresentaram oscilações quânticas de Shubnikov - de Haas (SdH), com um padrão de batimentos bem definido, o que levantou a suspeita da observação da condução de cargas pelos estados de superfície prevista no regime isolante topológico cristalino. Entretanto, resultados mostraram que as oscilações quânticas no filme espesso de SnTe tem origem apenas no vale longitudinal do volume devido ao efeito Rashba de polarização do *spin*, que se apresenta dividido, dando origem a duas frequências de oscilação muito próximas que formam o padrão de batimentos observado (OKAZAKI et al., 2018). Devido a isso, surgiu o interesse em analisar filmes finos com dezenas de nanômetros de SnTe, onde poderia não haver a contribuição do volume na condução dos portadores, tornando possível a observação da condução apenas pelos estados de superfície. Desta forma, a ideia é crescer um filme fino de SnTe entre duas barreiras de um material isolante, formando uma estrutura de poço quântico.

Figura 5.14 – Esquematização da estrutura do poço quântico de SnTe.



Representação da estrutura do poço quântico de SnTe, embebido entre duas barreiras de $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$, crescendo sobre um substrato de BaF_2 (111).

Fonte: Produção da autora.

A estrutura pensada é representada esquematicamente na Figura 5.14. Nessa estrutura, uma camada buffer de $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$ (barreira) é crescida sobre o substrato de BaF_2 (111),

seguida da camada fina de SnTe (poço quântico) e finalizada com uma capa de $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$ (barreira). Como a energia do *gap* do $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$ é de cerca de 0,7 eV, esse material serve de barreira para os portadores de carga do SnTe que possui um *gap* com energia de 0,35 eV em 4 K (Figura 1.4). Além disso, a liga $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$ é esperada ser isolante a baixas temperaturas. Dessa forma, a condução elétrica ocorreria apenas pelo poço quântico de SnTe, o que facilitaria a análise do transporte eletrônico pelos estados de superfície do isolante topológico SnTe. O crescimento MBE e a caracterização dessa estrutura de poço quântico de SnTe / $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$ são descritos nas seções a seguir.

5.2.1 Crescimento por MBE e caracterização das amostras de calibração

Para a construção da estrutura do poço quântico de SnTe foi necessário o crescimento por MBE de amostras de calibração de $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Eu}_{(x)}\text{Te}$ e SnTe, para poder definir a taxa de crescimento dos filmes e suas espessuras e a composição de Eu na liga.

Inicialmente, foi crescido um filme de $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$ (ID: 19001) sobre um substrato monocristalino de BaF_2 preparado da mesma forma como citado na Seção 5.1.1. Para este crescimento foram utilizadas as fontes de PbTe, Eu e duas fontes de Te, para compensação do desvio estequiométrico da fonte de PbTe, citado na Seção 3.3. As temperaturas das células de PbTe e Eu foram ajustadas de modo a se obter os valores de BEP que resultassem na concentração nominal de európio desejada ($x_{\text{Eu}} = 0,1$), estimada pela relação:

$$x_{\text{Eu}} = \text{BEP}_{\text{Eu}} / (\text{BEP}_{\text{PbTe}} + \text{BEP}_{\text{Eu}}). \quad (5.4)$$

A Tabela 5.4 apresenta os valores da temperatura utilizada para cada fonte e os respectivos BEPs alcançados. O tempo de crescimento do filme foi de 3 h.

Tabela 5.4 – Parâmetros de crescimento do filme de $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$: temperatura (T) e pressão equivalente de feixe (BEP) das respectivas células de efusão.

Fonte	T (°C)	BEP (Torr)
PbTe	641	$1,1 \times 10^{-6}$
Eu	423	$9,8 \times 10^{-8}$
Te (1)	316	$1,9 \times 10^{-7}$
Te (2)	328	$1,9 \times 10^{-7}$

Fonte: Produção da autora.

A espessura do filme foi determinada através de imagens da seção transversal da amostra ID: 19001 por MEV-FEG, descrito na Seção 4.3, com detector de elétrons secundários e tensão de aceleração do feixe igual a 15 kV. A Figura 5.15 apresenta uma das imagens obtidas para essa amostra. Através destas imagens, foi obtido um valor médio de espessura do filme de $(2,32 \pm 0,02) \mu\text{m}$. Sabendo-se o tempo total de deposição (3h), foi possível calcular a taxa de deposição deste filme (ϕ), com valor de 12,9 nm/min. Esta informação é importante para determinação do tempo de crescimento das camadas de $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$ na estrutura de poço quântico.

Figura 5.15 – Imagem da seção transversal da amostra de $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$ obtida por MEV-FEG.

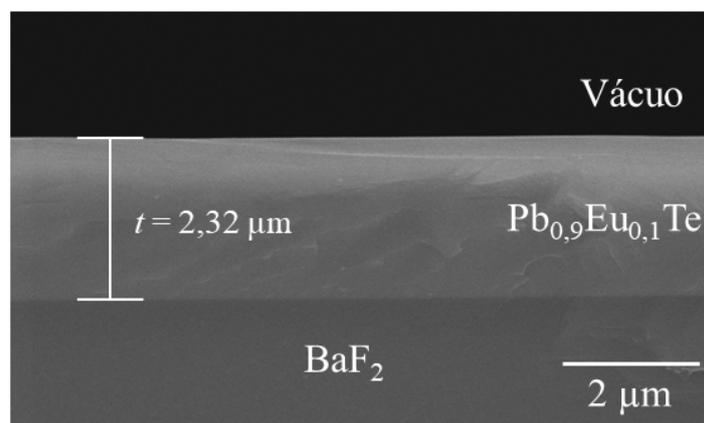
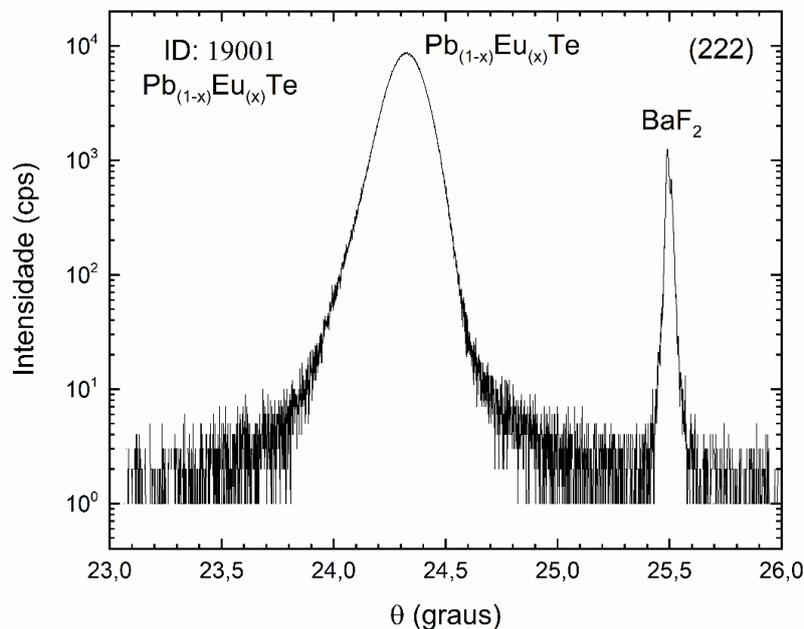


Imagem obtida por MEV-FEG para o filme de calibração de $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$ (ID: 19001), com espessura de $(2,32 \pm 0,02) \mu\text{m}$.

Fonte: Produção da autora.

Analogamente ao feito para o filme de PbSnTe (Seção 5.1.3), o parâmetro de rede do $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$ foi determinado por meio de medições de HRXRD com varredura ω - 2θ em torno dos picos de Bragg (222) do filme e do substrato de BaF_2 . A Figura 5.16 mostra a curva de difração de raios X obtida para a amostra ID: 19001. O deslocamento entre o ângulo ω e o ângulo de Bragg θ já está corrigido nesse gráfico, usando como referência o pico (222) do BaF_2 .

Figura 5.16 – Curva de difração de raios X em torno dos picos de Bragg (222) para amostra ID: 19001.



Varredura ω - 2θ em torno dos picos de Bragg (222) do filme de $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Eu}_{(x)}\text{Te}$ e do substrato de BaF_2 para a amostra ID: 19001. O parâmetro de rede do filme é determinado por meio da Lei de Bragg usando a posição angular θ do pico do filme.

Fonte: Produção da autora.

Pela posição angular θ para o pico do filme de PbEuTe , obtido diretamente do gráfico, é possível se obter o parâmetro de rede a do filme através da Equação (5.2). O valor obtido para o parâmetro de rede do $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$ foi de $a = 6,479 \text{ \AA}$.

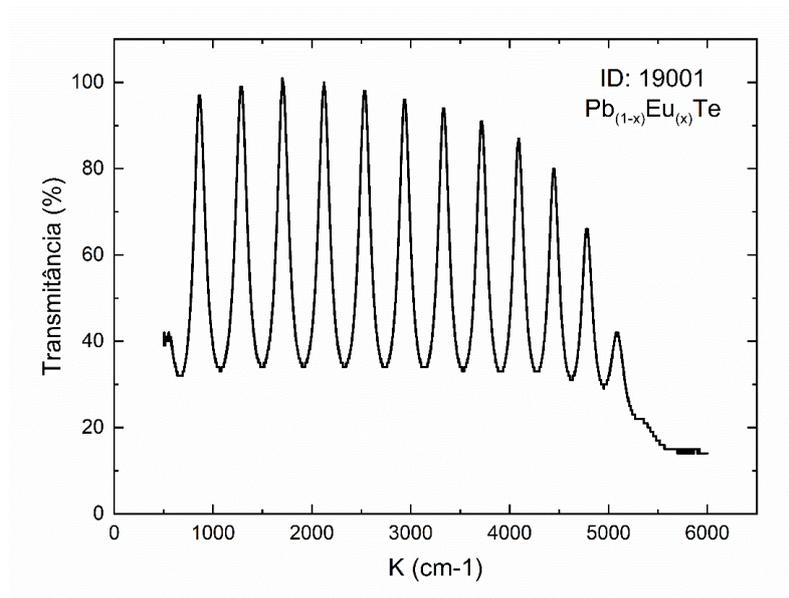
Como o parâmetro de rede do $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Eu}_{(x)}\text{Te}$ não é linear com a composição da liga (não segue a Lei de Vegard), a determinação da concentração real de Eu na liga $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Eu}_{(x)}\text{Te}$ foi realizada por meio de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

(FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*). A Figura 5.17 mostra o espectro de transmissão obtido a 295 K para a amostra ID: 19001. Devido ao seu *gap* direto, os compostos IV-VI apresentam uma queda abrupta no espectro de transmissão, que corresponde ao valor do *gap* do material. Na amostra ID: 19001, o valor observado foi em torno de $k = 5566 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde a uma energia de *gap* de aproximadamente $E_g = 690 \text{ meV}$. A concentração de Eu é determinada através da relação (YUAN et al.,1997):

$$E_g(x, T) = 189,7 + 0,48 \left(\frac{T^2}{T+29} \right) (1 - 7,56x) + 4480x, \quad (5.5)$$

onde T é a temperatura em Kelvin. Através da Equação (5.5), foi encontrado um valor de concentração de Eu de $(0,103 \pm 0,003)$ em 295 K, como estimado pela relação dos BEPs (Equação 5.4).

Figura 5.17 – Espectro de transmissão FTIR mensurado para o filme de $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Eu}_{(x)}\text{Te}$ sobre BaF_2 a 295 K.

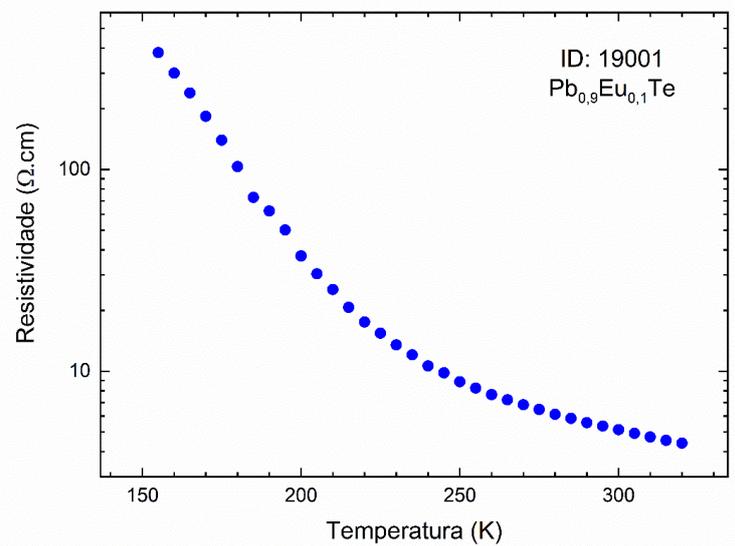


Espectro de transmitância no infravermelho em 295 K da amostra ID: 19001 utilizado para calcular a energia de *gap* do $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Eu}_{(x)}\text{Te}$.

Fonte: Produção da autora.

Para se determinar a característica elétrica do filme de $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$, a resistividade elétrica do filme de $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$ foi mensurada em função da temperatura. A Figura 5.18 apresenta a curva de resistividade para temperaturas entre 155 e 320 K. O filme se tornou muito resistivo abaixo de 155 K e não foi mais possível obter medidas confiáveis em nosso sistema abaixo dessa temperatura. O caráter isolante do material é facilmente observado pelo aumento pronunciado da resistividade assim que a temperatura diminui. A resistividade mensurada para o filme de $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$ é $4 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ a 155 K, enquanto a do SnTe é de $8 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ nessa mesma temperatura (OKAZAKI et al., 2018), ou seja, a resistividade do $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$ é 5×10^6 vezes maior que a do SnTe a 155 K. Pelo formato das curvas de resistividade, essa diferença entre as resistividades dos dois materiais torna-se ainda maior assim que a temperatura diminui abaixo de 155 K. Com isso, pode-se afirmar que o filme de SnTe é crescido entre duas camadas de material isolante, garantindo assim que a condução elétrica na estrutura quântica ocorra apenas pelo poço de SnTe.

Figura 5.18 – Resistividade em função da temperatura para o filme de $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$.



Curva de resistividade em temperaturas entre 155 e 320 K para o filme de $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$ (ID: 19001). O aumento pronunciado da resistividade com a diminuição da temperatura evidencia o caráter isolante desse material.

Fonte: Produção da autora.

O passo seguinte foi crescer um filme de SnTe e determinar sua taxa de crescimento. O preparo do substrato foi o mesmo descrito na Seção 5.1.1 e utilizado no crescimento do filme de $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$. Para este crescimento foi utilizada apenas a fonte de SnTe a temperatura de 650 °C, o que resultou em um BEP de $3,0 \times 10^{-7}$ Torr. O tempo de crescimento foi de 20 min. A Figura 5.19 apresenta uma imagem da seção transversal da amostra de SnTe (ID: 19003) obtida por MEV-FEG com detector de elétrons secundários e tensão de aceleração do feixe de 15 kV. Através de várias medidas, a espessura média calculada para o filme de SnTe foi de $(327,2 \pm 0,7)$ nm. Com o tempo de deposição de 20 minutos, a taxa de deposição calculada para o SnTe foi de $\varphi = 2,7$ nm/min.

Figura 5.19 - Imagem da seção transversal do filme de calibração de SnTe.

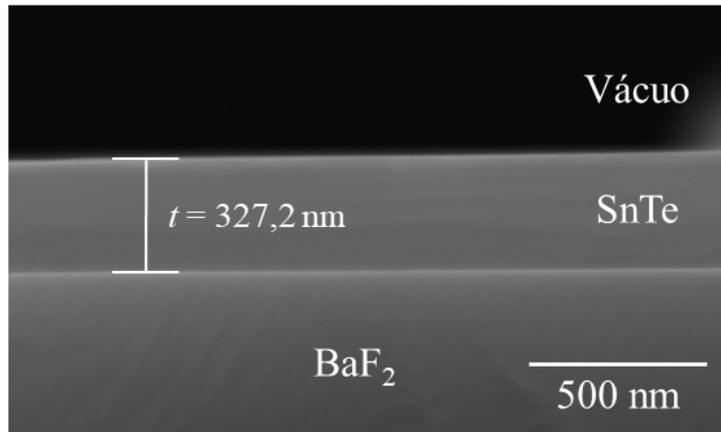


Imagem obtida por MEV-FEG da seção transversal da amostra ID: 19003 com o filme de calibração de SnTe crescido sobre BaF_2 .

Fonte: Produção da autora.

Conhecendo-se os valores das taxas de deposição do SnTe e do $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$, foi possível determinar o tempo de deposição de cada camada da estrutura de poço quântico para obtenção da espessura desejada. A próxima seção apresenta os resultados de crescimento e caracterizações da estrutura de poço quântico de SnTe.

5.2.2 Crescimento e caracterização da estrutura do poço quântico de SnTe

Usando os resultados das amostras de calibração determinados na seção anterior, a estrutura de poço quântico de SnTe entre barreiras de $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$, esquematizada na Figura 5.14, foi crescida por MBE sobre substrato de BaF_2 (111). Primeiramente, foi depositada uma camada intermediária (*buffer*) do material isolante $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$, utilizando-se as fontes de PbTe, Eu e duas fontes de Te para compensação do desvio estequiométrico do PbTe, citada na Seção 3.3. O crescimento teve um tempo total de 117 min e, conhecendo-se o valor da taxa de deposição, a espessura calculada desta camada foi de 1,50 μm . Logo em seguida, foi depositado um filme fino de SnTe sobre a camada *buffer*, com tempo de crescimento de 12 min, resultando em uma espessura de 30 nm. Por fim, foi crescida uma segunda camada da barreira $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$ (capa) sobre o SnTe. O tempo de crescimento desta camada foi de 23 min, que resultou em uma espessura nominal de 300 nm. A Tabela 5.5 apresenta os parâmetros de crescimento de cada camada desta estrutura. A amostra foi denominada ID: 19002.

A seção transversal da amostra ID: 19002 foi analisada por MEV-FEG e as imagens foram obtidas com tensão de aceleração do feixe de 15 kV e detector de elétrons secundários. A Figura 5.20 mostra uma das imagens obtidas para esta amostra. Nessa imagem pode-se distinguir nitidamente a camada *buffer* de $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$ com $(1.59 \pm 0,04)$ μm acima da interface com o substrato de BaF_2 e, no topo da amostra, uma faixa mais clara correspondente à capa de $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$ com (300 ± 10) nm de espessura. Nessa resolução, não é possível observar a camada relativa ao poço quântico de SnTe, que se encontra entre o *buffer* e a capa, devido ao fato dela ser muito fina.

Figura 5.20 - Imagem da seção transversal do poço quântico de SnTe obtida por MEV-FEG.

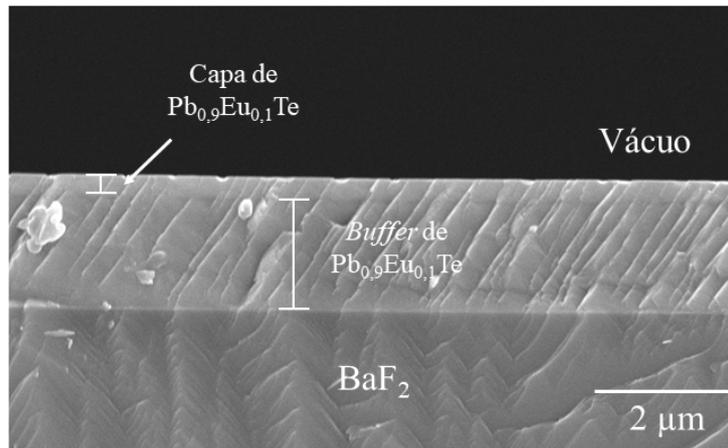
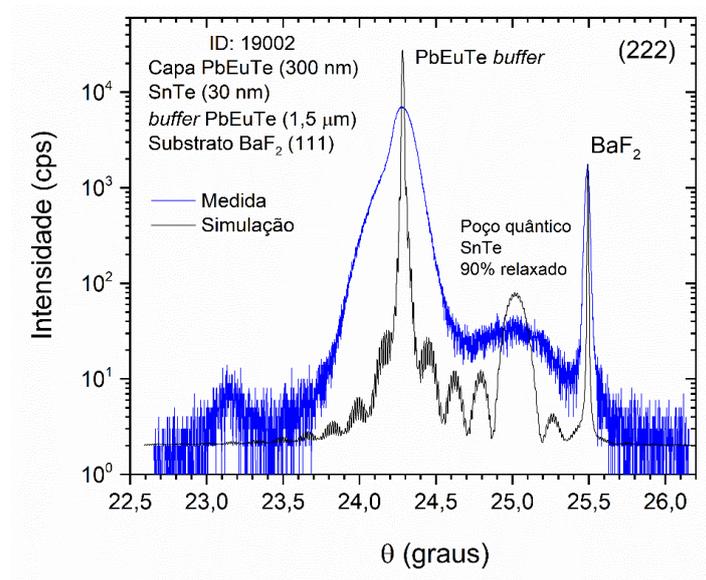


Imagem obtida por MEV-FEG para a amostra ID: 19002 (poço quântico de SnTe). A espessura reduzida do filme fino de SnTe não permite sua visualização por esta técnica. Entretanto, é possível observar a capa de $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$, que apresenta uma coloração mais clara na interface com a região de vácuo.

Fonte: Produção da autora.

Figura 5.21 – Curva de difração de raios X para a estrutura de poço quântico de SnTe.



A varredura $\omega - 2\theta$ em torno do pico (222) da estrutura de poço quântico de SnTe/ $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$ (amostra ID: 19002) é mostrada em azul. A curva calculada por teoria dinâmica de difração usando as equações de Takagi-Taupin que melhor se ajustou à curva experimental é traçada em preto. O melhor ajuste mostrou que a camada de SnTe no poço está 90% relaxada.

Fonte: Produção da autora.

Difratometria de raios X em alta resolução também foi realizada na amostra com a estrutura de poço quântico de SnTe. A varredura $\omega - 2\theta$ em torno dos picos de Bragg (222) da amostra foi realizada com o difratômetro na configuração de detetor aberto com radiação $\text{CuK}\alpha_1$ e é plotada na curva azul no gráfico da Figura 5.21. Nessa curva de difração pode-se identificar dois picos mais intensos: o pico (222) do substrato de BaF_2 , usado como referência para o eixo angular θ , e o pico (222) correspondente à camada *buffer* de $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$. Entre esses picos, nota-se um pico mais largo e bem menos intenso (~ 40 cps) que está provavelmente relacionado à camada de SnTe do poço quântico. O ombro ao lado do pico da camada *buffer* é devido a um contorno de grão que as vezes está presente no cristal de BaF_2 e é seguido pela camada *buffer*. O pico com intensidade de 10 cps em torno de 23.15° é um pico espúrio que já apareceu em outras medições nesse difratômetro independente da amostra mensurada e deve ser desconsiderado.

A curva de difração de raios X para essa estrutura foi calculada usando teoria dinâmica de difração baseada nas equações de Takagi-Taupin (BARTELS; HORNSTRA; LOBEEK, 1986). Uma rotina desenvolvida em MATLAB foi utilizada para a simulação. As espessuras nominais determinadas anteriormente ($1.5 \mu\text{m}$ para o *buffer*, 30 nm para poço e 300 nm para a capa) foram assumidas. Para o cálculo foi considerado que a camada *buffer* e a capa de $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$ estão completamente relaxadas e com o parâmetro de rede determinado pela Relação de Bragg (Equação 5.2) usando a posição angular θ do pico do *buffer* no gráfico ($\theta = 24,27^\circ$; $a_{\text{PbEuTe}} = 6,489 \text{ \AA}$). O parâmetro de rede do SnTe relaxado foi considerado ser o valor do cristal volumétrico ($a_{\text{SnTe}} = 6,327 \text{ \AA}$). A deformação no plano (ε_{\parallel}) do poço de SnTe é dada pela seguinte relação:

$$\varepsilon_{\parallel} = \left[\frac{a_{\text{PbEuTe}} - a_{\text{SnTe}}}{a_{\text{SnTe}}} \right] (1 - R_C), \quad (5.6)$$

onde R_C é a relaxação da camada de SnTe. O valor de $R_C = 0$ significa que a camada de SnTe está completamente tensionada à camada *buffer* de $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$ (casada com o *buffer*) e $R_C = 1$ corresponde a uma camada de SnTe totalmente relaxada. De acordo com a teoria elástica, a deformação perpendicular (ε_{\perp}) de um cristal orientado na direção [111] se relaciona com a deformação no plano (ε_{\parallel}) pela expressão:

$$\varepsilon_{\perp} = -2 [(c_{11} + 2c_{12} - 2c_{44}) / (c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44})] \varepsilon_{\parallel}, \quad (5.7)$$

onde c_{ij} são as constantes elásticas do material. Os valores das constantes elásticas para o SnTe em unidades de 10^{10} N/m² usadas nos cálculos foram $c_{11} = 10,9$, $c_{12} = 0,21$ e $c_{44} = 0,97$.

A curva de difração de raios X que melhor se ajustou aos dados experimentais é mostrada em preto no gráfico da Figura 5.21. O principal parâmetro de ajuste foi a relaxação R_C da camada de SnTe. Um valor de $R_C = 0,9$ foi encontrado no melhor ajuste, ou seja, o poço de SnTe se encontra 90% relaxado em relação ao *buffer* de Pb_{0,9}Eu_{0,1}Te. O fato de os picos na curva mensurada serem bem mais largos que os da curva calculada se deve à estrutura mosaica das camadas causada pelas deslocções, já mencionado anteriormente, que não é prevista nos cálculos. As franjas de interferência com maior periodicidade, observadas na curva calculada, se devem à espessura finita da capa de Pb_{0,9}Eu_{0,1}Te (300 nm). O espalhamento difuso da estrutura mosaica mascara o aparecimento dessas franjas na curva experimental.

As medições de transporte feitas nessa amostra de poço quântico de SnTe mostraram que a condução elétrica ocorre somente pelo poço. Porém, nenhum efeito do transporte pelos estados de superfície do SnTe pode ser evidenciado. Resultados interessantes foram obtidos por meio de medições de fotocondutividade nessa amostra, que são descritos na próxima Seção.

5.2.3 – Mensuração de fotocondutividade na amostra de poço quântico de SnTe

A amostra ID: 19002 foi utilizada para medições de fotocondutividade, em parceria com a Universidade Federal de Itajubá (MG). O trabalho completo pode ser consultado no artigo publicado em 2021 na revista *Applied Physics Letters*, intitulado *Photoconductivity effect in SnTe quantum wall* (LOPES et al., 2021). Os principais resultados obtidos são comentados de forma sucinta nos parágrafos a seguir.

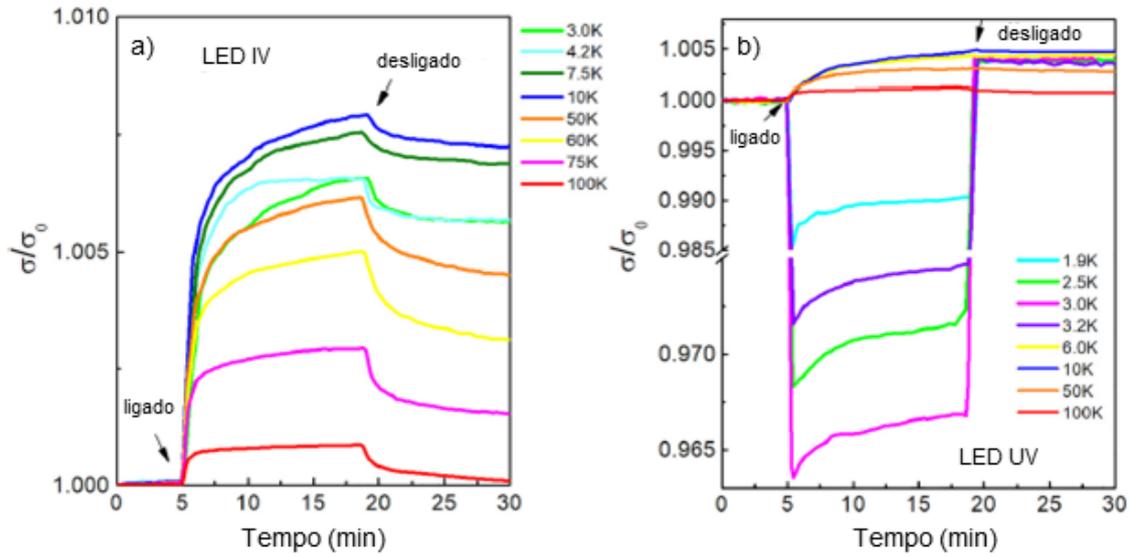
O fenômeno da fotocondutividade é uma ferramenta importante para a investigação da dinâmica dos portadores de carga e suas interações com a estrutura de bandas do material. A observação de fenômenos como a fotocondutividade negativa (NPC – *Negative*

photoconductivity), quando o material sofre uma queda no valor da condutividade na presença de luz, e fotocondutividade persistente (PPC – *Persistent photoconductivity*), quando a condutividade leva um longo tempo para retornar ao seu valor inicial após a remoção da iluminação, possibilitam a determinação quantitativa dos mecanismos responsáveis pela dinâmica dos portadores. Neste trabalho, a amostra foi analisada em um sistema de medição de propriedades físicas (PPMS – *Physical Property Measurement System*), Quantum Design, com um sistema de resfriamento a hélio, com temperatura de operação de 1,9 à 400 K e campo magnético de até 9 T. A excitação óptica foi proveniente de diodos emissores de luz (LED – *Light-Emitting Diodes*), com comprimentos de onda $\lambda = 398, 449, 568, 591, 634$ e 940 nm e corrente constante de excitação de 7 mA.

Medições de fotocondutividade foram realizadas com iluminação de LED infravermelho (IV) e ultravioleta (UV), com variação de temperatura entre 1,9 e 100 K. A Figura 5.22 (a) mostra os resultados da fotocondutividade normalizada (σ/σ_0), onde σ_0 é o valor da condutividade no escuro, em função do tempo, obtidos com LED IV, onde é possível observar um forte efeito PPC em baixas temperaturas. A amplitude máxima da fotocondutividade aumenta com a diminuição da temperatura até 10 K e passa a diminuir para valores inferiores, indicando a presença de níveis de armadilha ativos nessa região de menor temperatura, que também são responsáveis pelo efeito persistente. Os resultados para as medições com LED UV são mostrados na Figura 5.22 (b). Foi observado um fenômeno similar de aumento da amplitude máxima da fotocondutividade com a diminuição da temperatura de 100 para 10 K. Entretanto, a mudança de fotocondutividade positiva para negativa ocorre em temperaturas abaixo de 10 K. Uma drástica variação da amplitude máxima da fotocondutividade é observada e também pode ser associada aos níveis de armadilha. O trabalho publicado investiga a origem do efeito NPC observado na amostra ID: 19002 e mostra a forte dependência da fotocondutividade com o comprimento de onda da radiação incidente, possibilitando mudar a fotocondutividade de positiva para negativa. As análises mostram que o efeito NPC não está associado aos estados topológicos de superfície, mas que pode ocorrer devido à dinâmica entre a mobilidade e concentração de portadores quando a amostra é iluminada. Além disso, o efeito persistente da fotocondutividade pode ser explicado devido à influência de níveis de armadilha na dinâmica das taxas de recombinação. Os detalhes

deste trabalho podem ser consultados no artigo intitulado *Photoconductivity effect in SnTe quantum wall* (LOPES et al., 2021).

Figura 5.22 – Dependência temporal da fotocondutividade da amostra ID: 19002.



Resultados da fotocondutividade normalizada em função do tempo para a amostra ID: 19002: (a) na presença de iluminação por LED IV e (b) na presença de iluminação por LED UV. É possível observar, em ambas as amostras, um aumento da amplitude da fotocondutividade máxima com a diminuição da temperatura de 100 para 10 K. Quando iluminada com LED IV, a amostra apresenta um forte efeito PPC em baixas temperaturas. Já com a iluminação por LED UV, a amostra apresenta uma mudança da fotocondutividade positiva para a negativa em temperaturas abaixo de 10 K. Estes efeitos podem ser associados aos níveis de armadilha ativos em baixas temperaturas.

Fonte: Lopes et al. (2021).

Tabela 5.5 – Parâmetros de crescimento do poço quântico de SnTe (ID: 19002): temperatura (T) e pressão equivalente de feixe (BEP) das respectivas células de efusão, tempo de deposição (t) e espessura da camada (t_{nominal}).

Camada	T (°C)					BEP (Torr)					t (min)	t_{nominal} (nm)
	PbTe	SnTe	Eu	Te (1)	Te (2)	PbTe	SnTe	Eu	Te (1)	Te (2)		
<i>Buffer</i>	641	-	423	316	328	$1,1 \times 10^{-6}$	-	$1,0 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-7}$	117	1500
SnTe	-	650	-	-	-	-	$2,7 \times 10^{-7}$	-	-	-	12	30
Capa	641	-	423	316	328	$1,1 \times 10^{-6}$	-	$1,1 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-7}$	23	300

Fonte: Produção da autora.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram estudadas as propriedades de filmes de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ dopados com bismuto com concentrações variando de 0 (não dopado) à 0,15% e de uma estrutura de poço quântico de SnTe embebido entre barreiras isolantes de $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$. As séries de filmes dopados com Bi e a estrutura quântica foram crescidas pela técnica de epitaxia de feixe molecular sobre substratos de BaF_2 (111).

Através de caracterizações elétricas por resistividade e efeito Hall, foi observada uma mudança no caráter elétrico das amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}:\text{Bi}$, em 13 K, de tipo-*p* para tipo-*n* em torno de 0,06% de concentração atômica de Bi, mostrando que a dopagem extrínseca é efetiva para este fim. Análises por RHEED mostraram que o crescimento dos filmes ocorreu no modo bidimensional. Imagens obtidas por MEV-FEG da sessão transversal dos filmes revelaram as deslocções formadas nos estágios iniciais de crescimento, que ocorrem para acomodar a diferença de parâmetro de rede do filme e do substrato. Também, por MEV-FEG, foi possível determinar a espessura média dos filmes de $(2,1 \pm 0,1)$ μm dentro da série. Análises por difração de raios X de alta resolução demonstraram que os filmes apresentam boa qualidade cristalina, com valor médio de FWHM do pico (222) do PbSnTe de $(330 \pm 30)''$ para a série. O parâmetro de rede médio da série foi calculado em $(6,393 \pm 0,002)$ Å e a composição real de Sn ficou em $(0,51 \pm 0,02)$. Mapas do espaço recíproco mostraram que os filmes de $\text{PbSnTe}:\text{Bi}$ cresceram completamente relaxados sobre o substrato de BaF_2 .

Para as análises de superfície, foram crescidos filmes de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}:\text{Bi}$ recobertos com uma camada protetora de telúrio, de 100 nm, para evitar a oxidação superficial dos filmes. A parte oxidada da camada de Te foi completamente removida por *sputtering* com Ar^+ , durante 6 h, e a parte remanescente foi desessorvida termicamente à 230 °C, por 15 min. Imagens de STM evidenciaram as bordas dos degraus originados pelo crescimento bidimensional, corroborando com os resultados de RHEED. Cada degrau apresentou de 3 a 4 monocamadas da célula unitária do $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ ao longo da direção [111].

Espectros ARPES exibiram a dispersão parabólica da banda de valência do volume próxima ao nível de Fermi. A amostra dopada com 0,1%, em porcentagem atômica, de Bi apresentou um deslocamento do potencial químico de 40 meV para cima, em direção à banda de condução. Este valor é metade da E_g do $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$, à 30 K, sendo insuficiente

para visualização da banda de condução do volume e dos estados de superfície. Estes resultados indicam que pode haver uma discrepância entre os valores do potencial químico da superfície e do volume da amostra dopada, que pode ser causado pela difusão dos átomos de Te para a superfície durante o processo de dessorção da capa de Te. Assim, este trabalho sugere que níveis mais elevados de dopagem atômica com Bi e/ou métodos alternativos de preparação da superfície são necessários para sintonizar o nível de Fermi na banda de condução do $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$, favorecendo a observação dos estados topológicos de superfície nesse material.

A estrutura de poço quântico de SnTe (30 nm) embebido entre uma camada *buffer* de $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$ (1,5 μm) e uma capa de $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$ (300 nm) foi crescida usando as taxas de deposição determinadas em filmes de calibração. A curva de difração de raios X dessa estrutura foi mensurada e comparada com as curvas calculadas por teoria dinâmica de difração. O melhor ajuste indicou que a camada de SnTe ficou 90% relaxada em relação ao *buffer* de $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$. O filme de $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$ apresentou uma resistividade, em 155 K, cerca de 10^6 vezes maior que a do SnTe, o que garante a condução apenas pelo filme de SnTe a baixas temperaturas. As mensurações de transporte elétrico nessa estrutura mostraram que a condução elétrica ocorre somente pelo poço quântico, mas não foi possível evidenciar nenhum efeito de transporte elétrico pelos estados de superfície do SnTe.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAMOF, E.; FERREIRA, S. O.; RAPPL, P. H. O.; CLOSS, H.; BANDEIRA, I. N. Electrical properties of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ layers with $0 \leq x \leq 1$ grown by molecular beam epitaxy. **Journal of Applied Physics**, v. 82, n. 5, p. 2405–2410, 1997a.
- ABRAMOF, E.; FERREIRA, S. O.; RAPPL, P. H. O.; CLOSS, H.; BANDEIRA, I. N. Electrical properties of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ layers with $0 \leq x \leq 1$ grown by molecular beam epitaxy. **Journal of Applied Physics**, 1997b.
- ANDO, Y. Topological insulator materials. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 82, p. 1–32, 2013.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid state physics**. [S.l.]: Harcourt, 1976. 826 p. ISBN 0030839939.
- BARTELS, W. J. Characterization of thin layers on perfect crystals with a multipurpose high resolution X-ray diffractometer. **Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 1, n. 2, p. 338–345, 1982.
- BARTELS, W. J.; HORNSTRA, J.; LOBEEK, D. J. W. X-ray diffraction of multilayers and superlattices. **Acta Crystallographica Section A**, v. 42, n. 6, p. 539–545, 1986.
- BAUER, G.; SPRINGHOLZ, G. Molecular beam epitaxy - aspects and applications. **Vacuum**, v. 43, p. 357–365, 1992.
- BIS, R. F.; DIXON, J. R. Applicability of Vegard's law to the $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ alloy system. **Journal of Applied Physics**, v. 40, n. 4, p. 1918–1921, 1969.
- CAO, G. **Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications**. Londres: Imperial College Press, 2004. 448 p. ISBN 1783260882.
- CHARLES, K. **Introduction to solid state physics**. Berkeley: Wiley, 1953. 396 p.
- CHEN, Y. L.; ANALYTIS, J. G.; CHU, J. H.; LIU, Z. K.; MO, S. K.; QI, X. L.; ZHANG, H. J.; LU, P. H.; DAI, X.; FANG, Z.; ZHANG, S. C.; FISHER, I. R.; HUSSAIN, Z.; SHEN, Z. X. Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, Bi_2Te_3 . **Science**, v. 325, n. 5937, p. 178–181, 2009.
- CHO, A. Y.; ARTHUR, J. R. Molecular beam epitaxy. **Progress in Solid-State**

Chemistry, v. 10, p. 157–191, 1975.

CHU, J.; SHER, A. **Physics and properties of narrow gap semiconductors**. Nova York: Springer, 2008. 522 p. ISBN 9780387747439.

DALVEN, R. A Review of the semiconductor properties of PbTe, PbSe, PbS and PbO. **Infrared Physics**, v. 9, p. 141–184, 1969.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras - materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. [S.l.]: CIP, 2007. 60p.

DIMMOCK, J. O.; MELNGAILIS, I.; STRAUSS, A. J. Band structure and laser action in $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$. **Physical Review Letters**, v. 16, n. 26, p. 1193–1196, 1966.

DIXON, J. R.; BIS, R. F. Band inversion and the electrical properties of $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$. **Physical Review**, v. 176, n. 3, p. 942–949, 1968.

FERREIRA, S. O.; ABRAMOF, E.; MOTISUKE, P.; RAPPL, P. H. O.; CLOSS, H.; UETA, A. Y.; BOSCHETTI, C.; BANDEIRA, I. N. Experimental observation of band inversion in the PbSnTe system. **Journal of Applied Physics**, v. 86, n. 12, p. 7198–7200, 1999.

FERREIRA, S. O.; ABRAMOF, E.; RAPPL, P. H. O.; UETA, A. Y.; CLOSS, H.; BOSCHETTI, C.; MOTISUKE, P.; BANDEIRA, I. N. Reciprocal space maps of PbTe/SnTe superlattices. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 3650–3653, 1998.

FORNARI, C. I. **Propriedades de filmes finos do isolante topológico telureto de bismuto crescidos por epitaxia de feixe molecular**. 2017. 138 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2017.

FORNARI, C. I.; RAPPL, P. H. O.; MORELHÃO, S. L.; PEIXOTO, T. R. F.; BENTMANN, H.; REINERT, F.; ABRAMOF, E. Preservation of pristine Bi_2Te_3 thin film topological insulator surface after ex situ mechanical removal of Te capping layer. **APL Materials**, v. 4, n. 10, 2016.

FRANCHI, S. Molecular beam epitaxy: fundamentals, historical background and future prospects. In: HENINI, M. (Ed.). **Molecular beam epitaxy: from research to mass**

production. Parma: Elsevier, 2012. p. 744.

FRIGERI, P.; SERAVALLI, L.; TREVISI, G.; FRANCHI, S. Molecular beam epitaxy: an overview. In: BHATACHARYA, P.; FORNARI, R.; KAMIMURA, H. (Ed.).

Comprehensive semiconductor science and technology. [S.l.]: Elsevier, 2011. v. 3.

FU, L. Topological crystalline insulators. **Physical Review Letters**, v. 115, n. 8, p. 1–4, 2011.

FU, L.; KANE, C. L. Topological insulators with inversion symmetry. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 76, n. 4, p. 1–17, 2007.

GOMES, T. F. R. **Análise de toners remanufaturados por espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR)**. 2015. Dissertação (Mestrado em Química Forense) - Universidade de Coimbra, Coimbra, 2015.

GONÇALVES, T. M. **Caracterização de filmes finos obtidos por deposição de vapor químico assistido a plasma (PECVD) e deposição e implantação iônica por imersão em plasma (PIID)**. 2012. 174p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2012.

HERMAN, M. A.; SITTER, H. **Molecular beam epitaxy: fundamentals and current status**. 2.ed. [S.l.]: Springer, 1996. 453 p. ISBN 9783642971006.

HSIEH, D.; QIAN, D.; WRAY, L.; XIA, Y.; HOR, Y. S.; CAVA, R. J.; HASAN, M. Z. A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase. **Nature**, v. 452, n. 7190, p. 970–974, 2008.

HSIEH, D.; XIA, Y.; QIAN, D.; WRAY, L.; DIL, J. H.; MEIER, F.; OSTERWALDER, J.; PATTHEY, L.; CHECKELSKY, J. G.; ONG, N. P.; FEDOROV, A. V.; LIN, H.; BANSIL, A.; GRAUER, D.; HOR, Y. S.; CAVA, R. J.; HASAN, M. Z. A tunable topological insulator in the spin helical Dirac transport regime. **Nature**, v. 460, n. 7259, p. 1101–1105, 2009.

HSIEH, T. H.; LIN, H.; LIU, J.; DUAN, W.; BANSIL, A.; FU, L. Topological crystalline insulators in the SnTe material class. **Nature Communications**, v. 3, 2012.

IBACH, H.; LÜTH, H. **Solid-state physics: an introduction to principles of material science**. 4. ed. Berlin: Springer, 2009. 535 p. ISBN 978-3-540-93803-3.

- LIU, J.; HSIEH, T. H.; WEI, P.; DUAN, W.; MOODERA, J.; FU, L. Spin-filtered edge states with an electrically tunable gap in a two-dimensional topological crystalline insulator. **Nature Materials**, v. 13, n. 2, p. 178–183, 2014.
- LOPES, G. R. F.; DE CASTRO, S.; KAWATA, B.; RAPPL, P. H. D. O.; ABRAMOF, E.; PERES, M. L. Photoconductivity effect in SnTe quantum well. **Applied Physics Letters**, v. 119, n. 3, p. 1–7, 2021.
- MELNGAILIS, I.; HARMAN, T. C. Single-crystal lead-tin chalcogenides. In: WILLARDSON, R. K.; BEER, A. C. (Ed.). **Semiconductors and semimetals**. New York: Academic Press, 1970. p. 551.
- NASCENTE, P. A. P. Análise de superfícies por espectroscopia de elétrons. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 17, n. 1, p. 15–22, 1998.
- NIMTZ, G.; SCHLICHT, B. Narrow-gap lead salts. In: DORNHAUS, R.; NIMTZ, G.; SCHLICHT, B. (Ed.). **Narrow-gap semiconductors**. Berlin: Springer, 1983. p. 312.
- OKAZAKI, A. K. **Investigação das propriedades de magnetotransporte no isolante topológico cristalino telureto de chumbo de estanho**. 2019. 94 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2019.
- OKAZAKI, A. K.; WIEDMANN, S.; PEZZINI, S.; PERES, M. L.; RAPPL, P. H. O.; ABRAMOF, E. Shubnikov-de Haas oscillations in topological crystalline insulator SnTe(111) epitaxial films. **Physical Review B**, v. 98, n. 19, p. 1–8, 2018.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. 4.ed. Bellingham: Cengage Learning, 2007. 1775 p.
- PEREIRA, P. B. Lattice dynamics and structure of GeTe, SnTe and PbTe. **Physica Status Solidi (B)**, v. 1307, n. 7, p. 1300–1307, 2013.
- PERES, M. L. **Localização de Anderson e transição metal- isolante em filmes de Pb 1-x Eu x Te do tipo p**. 2008. 150 p. Tese (Doutorado em Física) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- PIERSCH, U.; HOLÝ, V.; BAUMBACH, T. **High-resolution X-ray scattering**. 2.ed. Nova Iorque: Springer, 2004. 408p. ISBN 9781441923073.

- RAPPL, P. H. O. **Crescimento e caracterização de camadas epitaxiais de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ com $0 \leq x \leq 1$ por MBE.** 1998. 109 p. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronautica, São José dos Campos, 1998.
- SANTOS, C. R. G. **Análise do princípio básico de funcionamento do STM.** 2010. 67 p. Monografia (Graduação em Física) - Universidade Federal do Amapá, Macapá, 2010.
- SHARMA, R. C.; CHANG, Y. A. Sn-Te (Tin - Tellurium). In: BAKER, H. (Ed.). **Metals handbook v.3: alloy phase diagrams.** [S.l.]: ASM International, 2016. p. 800.
- SILVA, U. C. **Implementação da técnica de difração de elétrons de baixa energia.** 2009. 90 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.
- SPRINGHOLZ, G. **Molecular beam epitaxy and in situ reflection high-energy electron diffraction of IV-VI semiconductor heterostructures.** 1994. 286 p. Thesis (PhD) - Universidade Johannes-Kepler, Linz, 1994.
- SPRINGHOLZ, G.; BAUER, G. IV-VI Semiconductors. In: KLINGSHIRN, C. F. (Ed.). **Semiconductor quantum structures: growth and structuring.** 6.ed. Berlin: Springer, 2013. p. 562.
- TANAKA, Y.; REN, Z.; SATO, T.; NAKAYAMA, K.; SOUMA, S.; TAKAHASHI, T.; SEGAWA, K.; ANDO, Y. Experimental realization of a topological crystalline insulator in SnTe. **Nature Physics**, v. 8, n. 11, p. 800–803, 2012.
- VAN DER PAUW, L. J. A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. **Philips Research Reports**, v. 13, n. 1, p. 1–9, 1958.
- VOLOBUEV, V. V.; MANDAL, P. S.; GALICKA, M.; CAHA, O.; SÁNCHEZ-BARRIGA, J.; DI SANTE, D.; VARYKHALOV, A.; KHIAR, A.; PICOZZI, S.; BAUER, G.; KACMAN, P.; BUCZKO, R.; RADER, O.; SPRINGHOLZ, G. Giant Rashba splitting in $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (111) topological crystalline insulator films controlled by Bi doping in the bulk. **Advanced Materials**, v. 29, n. 3, p. 1–9, 2017.
- XU, S. Y.; LIU, C.; ALIDOUST, N.; NEUPANE, M.; QIAN, D.; BELOPOLSKI, I.; DENLINGER, J. D.; WANG, Y. J.; LIN, H.; WRAY, L. A.; LANDOLT, G.; SLOMSKI, B.; DIL, J. H.; MARCINKOVA, A.; MOROSAN, E.; GIBSON, Q.; SANKAR, R.; CHOU, F. C.; CAVA, R. J.; BANSIL, A.; HASAN, M. Z. Observation of a topological

crystalline insulator phase and topological phase transition in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. **Nature Communications**, v. 3, 2012.

YUAN, S.; KRENN, H.; SPRINGHOLZ, G.; UETA, Y.; BAUER, G.

Magnetorefectivity of $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ epilayers and $\text{PbTe}/\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ multiple quantum wells. **Physical Review B**, v. 55, n. 7, p. 4607–4619, 1997.

ZHANG, H.; LIU, C. X.; QI, X. L.; DAI, X.; FANG, Z.; ZHANG, S. C. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface. **Nature Physics**, v. 5, n. 6, p. 438–442, 2009.

ANEXO A – PUBLICAÇÕES E TRABALHOS APRESENTADOS NO PERÍODO DO DOUTORADO

Publicações em periódicos:

- 1 B. A. Kawata, C. I. Fornari, P. Kagerer, J. Heßdörfer, H. Bentmann, F. Reinert, A. K. Okazaki, P. H. O. Rappl, E. Abramof. Properties of topological crystalline insulator $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ epitaxial films doped with bismuth. **Journal of Applied Physics**, v.131, 085302, 2022. DOI : 10.1063/5.0080329.
- 2 G. R. F. Lopes, S. De Castro, B. Kawata, P. H. De O. Rappl, E. Abramof and M. L. Peres. Photoconductivity effect in SnTe quantum well. **Applied Physics Letters**, v.119, n. 3, p. 1–7, 2021. DOI: 10.1063/5.0056230.

Apresentações de trabalhos em eventos:

- 1 B. A. Kawata. Dopagem de filmes epitaxiais de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ com bismuto. **11º Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais**. Formato on-line. Agosto de 2020.
- 2 B. A. Kawata, P. H. O. Rappl, E. Abramof. Doping of $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ epitaxial films with bismuth. Apresentação de painel. **XIX Brazilian MRS Meeting and 3021 IUMRS ICEM**. Formato on-line. Setembro de 2021.