



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

sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/06.25.17.27-TDI

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE
MAGNETOTRANSPORTE NO ISOLANTE
TOPOLÓGICO CRISTALINO TELURETO DE CHUMBO
E ESTANHO**

Anderson Kenji Okazaki

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Paulo Henrique de Oliveira Rappl, e Eduardo Abramof, aprovada em 03 de junho de 2019.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3TH8PAL>>

INPE
São José dos Campos
2019

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GBDIR)

Serviço de Informação e Documentação (SESID)

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 INTELECTUAL DO INPE - CEPPII (PORTARIA Nº 176/2018/SEI-INPE):

Presidente:

Dra. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CGCPT)

Membros:

Dra. Carina Barros Mello - Coordenação de Laboratórios Associados (COCTE)

Dr. Alisson Dal Lago - Coordenação-Geral de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CGCEA)

Dr. Evandro Albiach Branco - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (COCST)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia e Tecnologia Espacial (CGETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação-Geral de Observação da Terra (CGOBT)

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação - (CPG)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Ivone Martins - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

Cauê Silva Fróes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)



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

sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/06.25.17.27-TDI

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE
MAGNETOTRANSPORTE NO ISOLANTE
TOPOLÓGICO CRISTALINO TELURETO DE CHUMBO
E ESTANHO**

Anderson Kenji Okazaki

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Paulo Henrique de Oliveira Rappl, e Eduardo Abramof, aprovada em 03 de junho de 2019.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3TH8PAL>>

INPE
São José dos Campos
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Okazaki, Anderson Kenji.

Ok1i Investigação das propriedades de magnetotransporte no isolante topológico cristalino telureto de chumbo e estanho / Anderson Kenji Okazaki. – São José dos Campos : INPE, 2019.

xxvi + 94 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/06.25.17.27-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2019.

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

1. Telureto de chumbo e estanho. 2. Epitaxia de feixe molecular. 3. Isolante topológico cristalino. 4. Magnetorresistência longitudinal. 5. Oscilações de Shubnikov-de Haas. I.Título.

CDU 621.315.6:549.328



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/).

Aluno (a): **Anderson Kenji Okazaki**

Título: "INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE MAGNETOTRANSPORTE NO ISOLANTE TÓPOLOGICO CRISTALINO TELURETO DE CHUMBO E ESTANHO"

Aprovado (a) pela Banca Examinadora em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de **Doutor(a)** em **ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores**

Dr. Paulo Henrique de Oliveira Rappi



Presidente / Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

Participação por Video - Conferência

Aprovado **Reprovado**

Dr. Eduardo Abramof

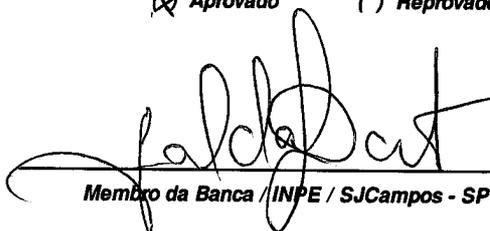


Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

Participação por Video - Conferência

Aprovado **Reprovado**

Dr. Evaldo José Corat



Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP

Participação por Video - Conferência

Aprovado **Reprovado**

Dra. Patrícia Regina Pereira Barreto



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Participação por Video - Conferência

Aprovado **Reprovado**

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade

São José dos Campos, 03 de junho de 2019

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de *Doutor(a)* em
*ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores*

Dr. Marcelos Lima Peres



Convidado(a) / UNIFEI / Itajubá - MG

() Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado () Reprovado

Dra. Lara Kühn Teles



Convidado(a) / ITA / São José dos Campos - SP

() Participação por Vídeo - Conferência

Aprovado () Reprovado

Este trabalho foi aprovado por:

() maioria simples

() unanimidade

São José dos Campos, 03 de junho de 2019

"As the knowledge expands, the boundary between the known and the unknown changes and you inevitably start to ask questions that you couldn't even ask before."

Marcelo Gleiser

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho foi possível graças à colaboração de várias instituições e pessoas, às quais eu expesso os meus sinceros agradecimentos.

Em especial aos meus orientadores: Prof. Dr. Paulo Henrique de Oliveira Rappl e o Prof. Dr. Eduardo Abramof, pela orientação, amizade e dedicação na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcelos Lima Peres, Universidade Federal de Itajubá, por todo o apoio na realização do doutorado sanduíche e pela ajuda nas análises dos resultados.

Agradeço muito ao Dr. Steffen Wiedmann, do Laboratório de Altos Campos Magnéticos (HFML) em Nijmegen/Países Baixos, por ter me acolhido em seu grupo de pesquisa e me orientado nas medições e nas análises dos dados obtidos em alto campo magnético.

Ao Dr. Sergio Pezzini pelo auxílio durante os experimentos e discussões.

Aos membros da Banca, por terem aceitado o convite para participar desta defesa.

Aos professores do INPE pelo conhecimento compartilhado.

Agradeço à CAPES e ao CNPq pelas bolsas e auxílios durante o período do doutorado no país e no exterior.

A todos os meus amigos e colegas da pós-graduação e do HFML.

E à minha família e esposa pelo grande companheirismo e apoio.

RESUMO

O composto semiconductor $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ foi recentemente revelado como um isolante topológico cristalino que apresenta uma transição de isolante trivial para topológico acima da composição crítica x_c de Sn onde ocorre a inversão de bandas. Este trabalho visa investigar as propriedades de magnetotransporte em toda a faixa de composição da liga em intensos campos magnéticos B de até 30 T. Para tanto, filmes monocristalinos de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$) foram crescidos por epitaxia de feixe molecular sobre substratos de BaF_2 (111). A caracterização elétrica a baixo campo ($B = 0,7$ T) e a 12 K mostrou que a densidade de portadores do tipo- p e a mobilidade Hall variam de $2,6 \times 10^{17}$ a $1,9 \times 10^{20}$ cm^{-3} e de 23 000 a 1 500 cm^2/Vs , respectivamente, assim que a composição da liga muda do PbTe para o SnTe. As medições da resistência longitudinal, R_{xx} , até $B = 30$ T revelam oscilações quânticas de Shubnikov-de Haas (SdH) para filmes com $x \geq 0,70$. As oscilações SdH mais intensas ocorrem no SnTe e, por isso, permitem uma análise detalhada nesse material. A segunda derivada ($-d^2R_{xx}/dB^2$) versus $1/B$ apresenta um claro padrão de batimento a 4,2 K que persisti até 80 K. A análise da transformada rápida de Fourier (FFT) revela que as oscilações são compostas de duas componentes com frequências próximas. A massa ciclotrônica correspondente a cada frequência foi determinada pelo amortecimento térmico da amplitude FFT e concorda com os valores publicados na literatura para o SnTe. Como o SnTe tem elipsoides de Fermi alongados, o comportamento $1/\cos\theta$, observado na dependência angular de ambas as frequências SdH, não é suficiente para garantir a condução pelos estados de superfície. O ajuste das componentes oscilatórias de R_{xx} à equação de Lifshitz-Kosevich confirmam as duas frequências, o que permiti extrair as fases de Berry dos portadores de carga. As análises demonstram que as componentes oscilatórias surgem da divisão do elipsoide longitudinal do SnTe volumétrico devido ao efeito Rashba de polarização de *spin* que coexiste com a fase topológica. Devido a uma grande magnetorresistência de fundo, as amostras com concentração de Sn abaixo de 0,70 não são capazes de produzir oscilações intensas o suficiente para possibilitar a análise do transporte de cargas. Porém, o amortecimento térmico das oscilações nas amostras com $x \geq 0,70$ permite observar a diminuição da massa efetiva ciclotrônica com o aumento de x , que é uma evidência da mudança da superfície de Fermi em função da composição de Sn na liga. A aplicação do campo magnético simultaneamente paralelo à superfície da amostra e à direção da corrente, revelou que a magnetorresistência longitudinal negativa não é uma característica exclusiva dos isolantes topológicos, mas que pode ser uma propriedade geral de metais e semicondutores afetada pela distorção das linhas de campo elétrico. No $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, essa alteração das linhas equipotenciais é blindada pela fase ferroelétrica que tem a temperatura de transição diminuída com a redução de Sn na liga.

Palavras-chave: Telureto de chumbo e estanho; Epitaxia de feixe molecular; Isolante topológico cristalino; Magnetorresistência longitudinal; Oscilações de Shubnikov-de Haas.

MAGNETOTRANSPORT PROPERTIES INVESTIGATION OF THE TOPOLOGICAL CRYSTALLINE INSULATOR LEAD TIN TELLURIDE

ABSTRACT

The semiconductor compound $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ has recently been revealed as a topological crystalline insulator, which presents a transition from trivial to topological insulator above a critical Sn composition, x_c , where the band inversion occurs. This work aims the investigation of the $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ magnetotransport properties covering the entire composition range at intense magnetic field B up to 30 T. For this purpose, monocrystalline $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ films ($0 \leq x \leq 1$) were grown by molecular beam epitaxy on (111) BaF_2 substrates. The electrical characterization at low field ($B = 0.7$ T) and 12 K showed that the p -type carrier density and Hall mobility varied from 2.6×10^{17} to $1.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ and from 23,000 to 1,500 cm^2/Vs , respectively, as the Sn content increased from PbTe to SnTe. The longitudinal resistance, R_{xx} , measurements up to $B = 30$ T revealed Shubnikov-de Haas (SdH) quantum oscillations for films with $x \geq 0.70$. The most intense SdH oscillations occurred for SnTe that allowed a detailed analysis for this material. Second derivative ($-d^2R_{xx}/dB^2$) versus $1/B$ exhibited a clear beating pattern at 4.2 K, which persisted until 80 K. From fast Fourier transform (FFT) analysis was demonstrated that the oscillations are composed by two components with close frequencies. The cyclotron mass correspondent to each frequency was determined by the thermal damping of FFT amplitude and agree with the values published in literature for SnTe. As SnTe has elongated Fermi ellipsoids, the $1/\cos\theta$ dependence obtained in the angular evolution of both SdH frequencies is not enough to ensure conduction via surface states. The Lifshitz-Kosevich fitting of the R_{xx} oscillatory components confirmed the two frequencies and allowed to extract the Berry's phases of the carriers. The analyses show that the oscillatory components originate from SnTe bulk longitudinal ellipsoid spin splitting due to Rashba effect, which coexists with the topological phase. Due to a large background magnetoresistance, the samples with Sn content lower than 0.70 were not able to produce oscillations with enough intensity to allow the carriers transport analyses. However, the thermal damping of the oscillations in the samples with $x \geq 0.70$ permitted to observe the effective cyclotron mass reduction with increasing x , which is an evidence of the Fermi surface alteration as the Sn content changes. The negative longitudinal magnetoresistance observed with the magnetic field applied simultaneously parallel to the sample surface and to the current direction is not an exclusive feature of topological insulators but can be a general property of metals and semiconductors affected by the electric field lines distortion. In $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, this modification of the equipotential lines is shielded by ferroelectric phase, whose transition temperature diminishes with the Sn content reduction in the alloy.

Key words: Lead tin telluride; Molecular beam epitaxy; Topological crystalline insulator; Longitudinal magnetoresistance; Shubnikov-de Haas oscillations.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 1.1 – Representação de um Isolante Topológico Tridimensional.	2
Figura 1.2 – Observação experimental do cone de Dirac no Bi_2Te_3	3
Figura 1.3 – Primeira zona de Brillouin e planos de alta simetria do TCI SnTe	4
Figura 1.4 – Estados topológicos de superfície no cristal $\text{Pb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Te}$	5
Figura 2.1 – Estruturas cristalinas do $(\text{Pb},\text{Sn})\text{Te}$ e do BaF_2	10
Figura 2.2 – Diagrama de fase do $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ampliado na linha estequiométrica.	11
Figura 2.3 – Estrutura de bandas de energia multivales do $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$	12
Figura 2.4 – Inversão de bandas de energia no composto $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$	13
Figura 3.1 – Ilustração da vista superior do equipamento MBE Riber 32P.	15
Figura 3.2 – Ilustração detalhada da câmara de crescimento.	16
Figura 3.3 – Taxa de dessorção em função da temperatura do substrato.	18
Figura 3.4 – Formação dos padrões de RHEED.	20
Figura 3.5 – Padrões observáveis na tela do RHEED.	21
Figura 4.1 – Esquema da montagem da amostra para medição de Efeito Hall.	25
Figura 4.2 – Contatos na geometria van der Pauw.	28
Figura 4.3 – Diagrama do sistema de medição em baixo campo magnético.	30
Figura 4.4 – Solenoide do tipo Bitter.	32
Figura 4.5 – Diagrama do magneto do tipo Bitter.	33
Figura 4.6 – Porta-amostras da sonda de medição de altos campos magnéticos.	34
Figura 4.7 – Movimento circular dos elétrons.	36
Figura 4.8 – Diagrama da variação do nível de energia.	39
Figura 4.9 – Ilustração da divisão do extremo da banda de valência.	40
Figura 5.1 – Foto do substrato e do filme.	42
Figura 5.2 – Evolução do crescimento das camadas.	45
Figura 5.3 – Varredura ω - 2θ do filme e do substrato.	46
Figura 5.4 – Parâmetro de rede e largura a meia altura dos filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$	47
Figura 5.5 – Imagens de microscopia de força atômica.	48
Figura 5.6 – Caracterização elétrica do filme de PbTe entre 12 e 300 K.	50

Figura 5.7 – Dados a 300 e a 12 K obtidos da caracterização elétrica a baixo campo magnético.....	51
Figura 5.8 – Dependência da resistividade e da mobilidade com a temperatura para os filmes de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ com diferentes composições x	53
Figura 5.9 – Caracterização elétrica do filme de SnTe entre 12 e 300 K.....	54
Figura 5.10 – Magnetorresistência longitudinal R_{xx} normalizada em função do campo magnético aplicado para os filmes de $Pb_{1-x}Sn_xTe$	55
Figura 5.11 – Oscilações quânticas na magnetorresistência do SnTe a 4,2 K	56
Figura 5.12 – Evolução do espectro de FFT das oscilações SdH do SnTe para várias faixas de campo magnético	58
Figura 5.13 – Amortecimento térmico das oscilações de SdH do SnTe	59
Figura 5.14 – Análise de FFT das oscilações de Shubnikov-de Haas do SnTe em função da temperatura.....	60
Figura 5.15 – Orientação dos elipsoides de energia constante dos vales longitudinal e oblíquo do $Pb_{1-x}Sn_xTe$ em relação à direção [111]	61
Figura 5.16 – Área da seção transversal do elipsóide oblíquo	62
Figura 5.17 – Evolução da dependência angular das oscilações de SdH do SnTe.....	65
Figura 5.18 – Variação na área da seção transversal do elipsoide longitudinal em função do ângulo de inclinação θ do campo magnético aplicado.....	66
Figura 5.19 – Obtenção e ajuste da componente oscilatória SdH do SnTe à equação Lifshitz-Kosevich.....	67
Figura 5.20 – Obtenção do diagrama de Landau	69
Figura 5.21 – Representação da separação do elipsoide longitudinal devido ao efeito Rashba.....	71
Figura 5.22 – Magnetorresistência para o filme de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ com $x = 0,61$	73
Figura 5.23 – Desaparecimento das oscilações para concentrações $x \leq 0,70$	74
Figura 5.24 – Extração da massa efetiva ciclôtrônica para filmes de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ com $0,70 \leq x \leq 1$	75
Figura 5.25 – Comparação da magnetorresistência do $Pb_{1-x}Sn_xTe$ em diferentes configurações	76
Figura 5.26 – Comportamento da magnetorresistência em função do ângulo de incidência θ na configuração $I \parallel B$	77

Figura 5.27 – Magnetorresistência longitudinal negativa no $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$	79
Figura 5.28 – Deformação das linhas de campo elétrico.....	80
Figura 5.29 – Comportamento da magnetorresistência no plano em função de T	81

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 2.1 – Propriedades dos materiais.	9
Tabela 5.1 – Parâmetros de crescimento dos filmes de $Pb_{1-x}Sn_xTe$	43
Tabela 5.2 – Propriedades elétricas a 300 e a 12 K dos filmes de $Pb_{1-x}Sn_xTe$	52
Tabela 5.3 – Limite quântico para os filmes de $Pb_{1-x}Sn_xTe$	78

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
ARPES	<i>Angle Resolved Photoemission Spectroscopy</i>
BC	Banda de Condução
BEP	<i>Beam Equivalent Pressure</i>
BV	Banda de Valência
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
FFT	<i>Fast Fourier Transform</i>
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
HFML	<i>High Field Magnet Laboratory</i>
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LABAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LK	Lifshitz-Kosevich
LL	<i>Landau Levels</i>
MBE	<i>Molecular Beam Epitaxy</i>
ML	Monocamada
NLMR	<i>Negative Longitudinal Magnetoresistance</i>
PDSE	Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior
PID	Proporcional, Integral e Derivativo
RHEED	<i>Reflection High Energy Electron Diffraction</i>
SdH	Shubnikov-de Haas
TCI	<i>Topological Crystalline Insulator</i>
TI	<i>Topological Insulators</i>
TSS	<i>Topological Surface States</i>
UHV	<i>Ultra-High Vacuum</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

PbTe	Telureto de Chumbo
PbSe	Seleneto de Chumbo
PbS	Sulfeto de Chumbo
SnTe	Telureto de Estanho
Pb _{1-x} Sn _x Te	Telureto de Chumbo Estanho
Pb _{1-x} Sn _x Se	Seleneto de Chumbo Estanho
BaF ₂	Fluoreto de Bário
CaF ₂	Fluoreto de Cálcio
Bi ₂ Te ₃	Telureto de Bismuto
Bi ₂ Se ₃	Seleneto de Bismuto
BiTeI	Iodeto de Bismuto e Telúrio
Bi _{1-x} Sb _x	Antimoneto de Bismuto
In-Ga	Índio Gálio
InAs	Arseneto de Índio
GaSb	Antimoneto de Gálio
In	Índio
Ar	Argônio
TaP	Fosfato de Tântalo
a_0	Parâmetro de rede
β_{lin}	Coefficiente de expansão térmica linear
e	Carga do elétron ($e = 1,602 \times 10^{-19}$ C)
E_F	Energia de Fermi
k_F	Vetor de onda de Fermi
k_B	Constante de Boltzmann ($k_B = 1,381 \times 10^{-23}$ J·K ⁻¹)
x	Concentração de estanho
x_c	Concentração crítica de estanho
T	Temperatura
E_g	Energia de <i>gap</i>
k_0	Vetor de onda incidente
k	Vetor de onda espalhado
G	Vetor da rede recíproca

hkl	Índices de Miller
λ	Comprimento de onda dos elétrons
r	Raio da esfera
α	Ângulo de incidência do feixe de elétrons
L_n	Zona de Laue de índice n
I	Corrente elétrica na direção
B	Campo magnético
V_H	Tensão Hall
t	Espessura da amostra
w	Largura da amostra
E	Campo elétrico da direção
v	Velocidade de arraste
v	Velocidade de arraste na direção
J	Fluxo de corrente elétrica
n	Número de elétrons por unidade de volume
p	Número de buracos por unidade de volume
R_H	Fator Hall
μ	Mobilidade
ρ	Resistividade
ρ_0	Resistividade na ausência de campo magnético
R_0	Resistência elétrica na ausência de campo magnético
R_{xx}	Resistência elétrica longitudinal
R_{xy}	Resistência elétrica transversal
σ_{xx}	Componente longitudinal do tensor condutividade
σ_{xy}	Componente transversal do tensor condutividade
V	Tensão elétrica
f	Fator geométrico
Q	Razão de tensões
σ	Condutividade
σ_0	Condutividade na ausência de campo magnético
ω_c	Frequência ciclotrônica
m_{\parallel}	Massa efetiva longitudinal

m_{\perp}	Massa efetiva perpendicular
m^*	Massa efetiva
m_c^*	Massa efetiva ciclotrônica
τ	Tempo de espalhamento
\hbar	Constante de Planck reduzida ($\hbar = 1,054 \times 10^{-34}$ J·s)
h	Constante de Planck ($h = 6,626 \times 10^{-34}$ J·s)
N	Indexação dos níveis de Landau
f	Frequência das oscilações
S^O	Área da seção transversal da superfície de Fermi oblíqua
S^L	Área da seção transversal da superfície de Fermi longitudinal
E_F	Energia de Fermi
β	Mudança de fase
δ	Deslocamento de fase
A	Amplitude das oscilações
A_0	Constante de ajuste
μ_0	Coefficiente de permeabilidade magnética
Z	Número atômico
w	Velocidade angular
μ_s	Dipolo magnético de <i>spin</i>
L	Momento angular orbital
m_e	Massa do elétron ($m_e = 9,109 \times 10^{-31}$ kg)
Φ_B	Fase de Berry
θ	Ângulo de incidência do campo magnético
a	Semieixo menor da elipse
b	Semieixo maior da elipse
c	Semieixo do elipsóide
MR	Magnetorresistência
MR^*	Magnetorresistência aparente
T_C	Temperatura crítica de transição
ZT	Figura de mérito

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO	1
2 MATERIAIS	9
3 EPITAXIA POR FEIXE MOLECULAR	14
3.1 Sistema MBE	14
3.2 Temperatura do substrato.....	17
3.3 RHEED	19
4 MEDIÇÕES DE MAGNETOTRANSPORTE	23
4.1 Efeito Hall.....	23
4.2 Método van der Pauw	27
4.3 Sistema para medições em baixo campo magnético.....	30
4.4 Sistema para medições em alto campo magnético.....	31
4.5 Efeito Shubnikov - de Haas	35
4.6 Efeito Rashba.....	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1 Crescimento das amostras.....	41
5.2 Estrutura e morfologia das amostras.....	45
5.3 Caracterização elétrica em baixo campo magnético.....	49
5.4 Caracterização elétrica em alto campo magnético.....	53
5.4.1 Magnetorresistência para o SnTe	55
5.4.1.1 Massa efetiva ciclôtrônica.....	57
5.4.1.2 Superfície de Fermi	59
5.4.1.3 Origem das oscilações.....	63
5.4.2 Magnetorresistência para o $Pb_{1-x}Sn_xTe$ com $0,70 \leq x \leq 0,88$	72
5.5 Magnetorresistência longitudinal negativa	76
6 CONCLUSÕES	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
ANEXO – PUBLICAÇÕES E TRABALHOS APRESENTADOS NO PERÍODO DO DOUTORADO.....	94

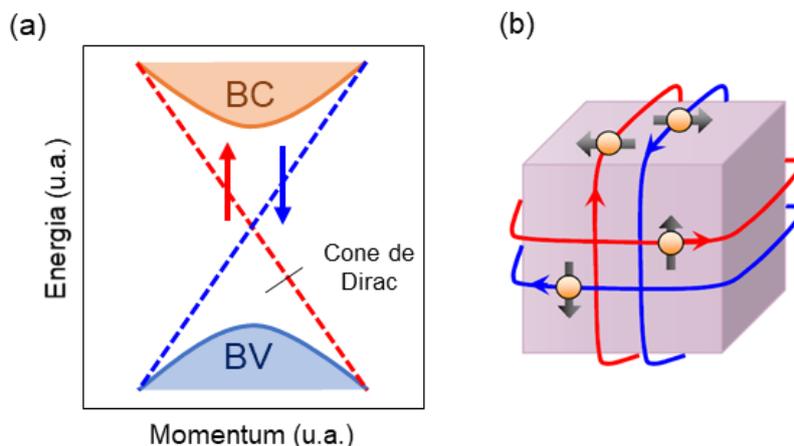
1 INTRODUÇÃO

Os compostos semicondutores do grupo IV-VI, como as ligas binárias telureto de chumbo (PbTe) e telureto de estanho (SnTe), são amplamente estudados por causa da sua potencial aplicação em optoeletrônica [1][2][3][4]. A estreita energia de *gap*, que separa os extremos da banda de valência e de condução, os torna capazes de absorver ou emitir radiação infravermelha com comprimento de onda entre 3 e 30 micrômetros [5]. Devido a essa característica, atualmente o seleneto e o sulfeto de chumbo (PbSe e o PbS) são os dois compostos mais utilizados na fabricação de dispositivos fotocondutores comerciais, tais como câmeras térmicas e controladores de temperatura [6][7].

Apesar de serem bem conhecidos, os compostos IV-VI ainda despertam grande interesse na comunidade científica. Graças ao desenvolvimento da epitaxia por feixe molecular, a fabricação de heteroestruturas semicondutoras, superredes e poços de potencial a partir desses elementos, possibilita o acesso aos gases de elétrons bidimensionais com mobilidade tão alta quanto 10^6 cm²/Vs a 4,2 K, reportada em filmes de PbTe do tipo-*n* [8][9][10]. Esse tipo de confinamento é usado para explorar outros fenômenos físicos como o efeito fotoelétrico [11] e o efeito Hall quântico [12] no qual a condutividade transversal é quantizada em múltiplos de e^2/h .

Recentemente, foi previsto a existência de estados de condução em duas dimensões em uma nova classe de materiais chamada de Isolantes Topológicos Tridimensionais (TI 3D, *Tridimensional Topological Insulators*). Os TI 3D são isolantes no volume e possuem, na sua superfície, estados metálicos com dispersão linear de energia na forma de cones de Dirac, como ilustrado na Figura 1.1. Devido à forte interação *spin*-órbita, os portadores da superfície, ou os férmions de Dirac, têm o seu momento preso à orientação do *spin* e são protegidos em relação aos mecanismos de espalhamento pela simetria de inversão temporal, na qual a rotação de 180° causa uma interferência destrutiva no caminho dos elétrons retroespalhados levando a uma perfeita transmissão de cargas. Consequentemente, correntes de alta mobilidade com *spin* polarizados podem ser produzidas na superfície do material isolante topológico sem a utilização de um campo magnético externo, oferecendo novas possibilidades para aplicação nas áreas da spintrônica [13][14][15].

Figura 1.1 – Representação de um Isolante Topológico Tridimensional.

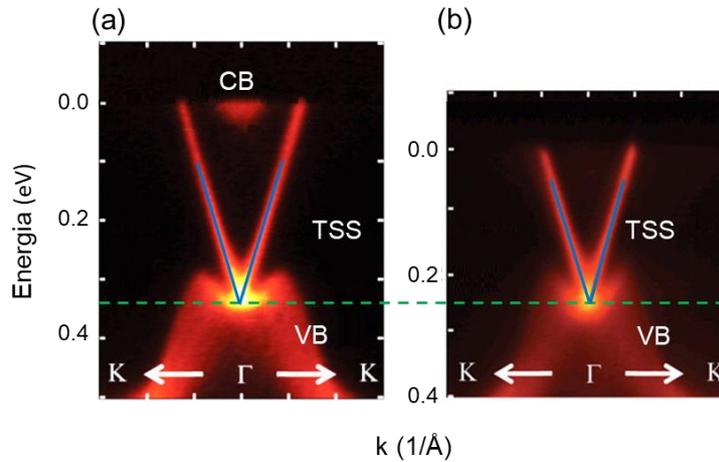


Sistemas tridimensionais que apresentam um forte acoplamento *spin*-órbita e uma topologia não trivial, são chamados de Isolantes Topológicos (TI) Tridimensionais (3D). Os TIs possuem estados metálicos de superfície com dispersão linear e sem *gap* de energia, conhecidos como cones de Dirac. Estes estados condutores localizam-se dentro do *gap* de energia do semiconductor entre as bandas de valência e de condução (a). Neste sistema, o seu volume é isolante e os portadores na superfície, ou férmions de Dirac, têm a tendência inerente de alinhar seus *spins* em relação à direção do momento linear, produzindo correntes de *spin* em sentidos opostos (b).

Fonte: Adaptado de [15].

Um ano após a publicação do primeiro artigo teórico que previu o composto antimoneto de bismuto ($\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$) como um isolante topológico 3D [16], experimentos de espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo (ARPES, *Angle Resolved Photoemission spectroscopy*) revelaram os estados topológicos de superfície (TSS, *Topological Surface States*) por meio da observação dos cones de Dirac [17]. Em seguida, a investigação em monocristais volumétricos de seleneto e de telureto de bismuto (Bi_2Se_3 e Bi_2Te_3) também confirmou a presença das bandas metálicas de superfície nestas ligas [18][19][20], como mostrado na Figura 1.2 para o Bi_2Te_3 . Apesar dos TSS serem intrínsecos ao material, o caráter tipo-*n* do material não dopado faz com que o nível de Fermi se encontre na banda de condução do TI 3D no exemplo da Figura 1.2(a). Deste modo, para que o composto Bi_2Te_3 se torne isolante no volume é necessário fazer uma contra dopagem do tipo-*p* (Sn, nesse caso) para que o nível de Fermi possa ficar dentro do *gap* de energia, interceptando somente os TSS e garantindo assim a condução apenas pela superfície (Figura 1.2(b)).

Figura 1.2 – Observação experimental do cone de Dirac no Bi_2Te_3 .



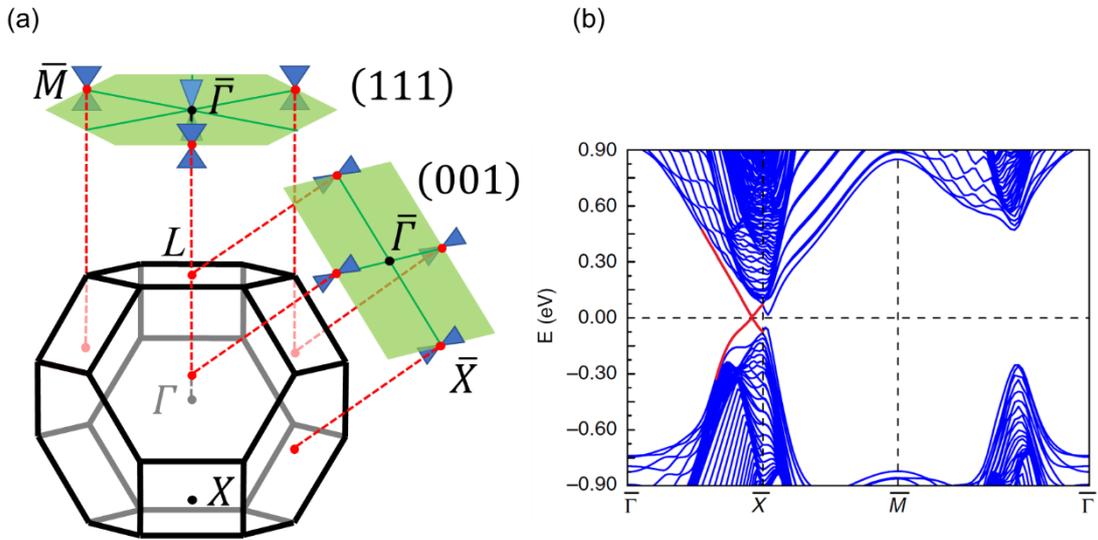
Espectros ARPES de um cristal volumétrico de Bi_2Te_3 não dopado (a) e dopado com 0,67% de Sn (b), nos quais pode se ver a dispersão das bandas de energia ao longo da direção $K-\Gamma-K$ na primeira zona de Brillouin. Os estados topológicos de superfície (TSS) com dispersão linear formando um cone de Dirac estão acima da banda de valência (VB, *Valence Band*) no formato de um “M” e abaixo da banda de condução (CB, *Conduction Band*) do volume. Em (a) o nível de Fermi está dentro da CB caracterizando um material do tipo- n e em (b) o nível de Fermi localiza-se dentro do *gap* interceptando somente os TSS, garantindo assim a condução somente pela superfície. A linha tracejada verde mostra a posição do ponto de Dirac que está a 0,34 eV em (a) e a 0,25 eV em (b) abaixo do nível de Fermi.

Fonte: Adaptado de [20].

O sucesso dessa verificação experimental motivou o estudo da classificação topológica em outros compostos. Fu *et al.* [21] propuseram que alguns TIs podem ter seus estados de superfície protegidos pela simetria de grupo da rede cristalina, levando a criação de uma nova classe de materiais chamada de Isolantes Topológicos Cristalinos (TCI, *Topological Crystalline Insulators*).

Com essa definição, em 2012 no trabalho de Hsieh *et al.* [22], o SnTe foi o primeiro material previsto como um TCI. Devido à organização da sua rede cristalina, que se cristaliza na estrutura do sal de rocha com simetria cúbica de face centrada (veja Figura 2.1), a manifestação da topologia não-trivial no SnTe aparece por meio de estados metálicos de superfície com um número par de cones de Dirac em planos cristalinos de alta simetria como $\{001\}$, $\{110\}$ e $\{111\}$. A Figura 1.3(a) mostra a primeira zona de Brillouin do SnTe destacando os planos (001) e (111). A projeção dos quatro pontos- L equivalentes da primeira zona de Brillouin volumétrica na superfície do plano (111) leva a um cone de Dirac no ponto $\bar{\Gamma}$ e três no ponto \bar{M} , enquanto esta projeção no plano (001)

Figura 1.3 – Primeira zona de Brillouin e planos de alta simetria do TCI SnTe.



Os estados topológicos de superfície no isolante topológico cristalino (TCI) são protegidos pela simetria de espelho dos planos de sua rede cristalina. (a) Primeira zona de Brillouin do volume do composto SnTe destacando os planos cristalinos de alta simetria (111) e (001). A projeção dos quatro pontos-L equivalentes na superfície (111) é representada por um cone de Dirac no ponto $\bar{\Gamma}$ e outros três no ponto \bar{M} , enquanto esta projeção no plano (001) é representada por quatro cones de Dirac no ponto \bar{X} . (b) Estrutura de bandas do SnTe ao longo da direção [001] calculada por primeiros princípios considerando a interação spin-órbita, onde os estados topológicos de superfície no formato de um cone de Dirac podem ser vistos em vermelho próximos ao ponto \bar{X} .

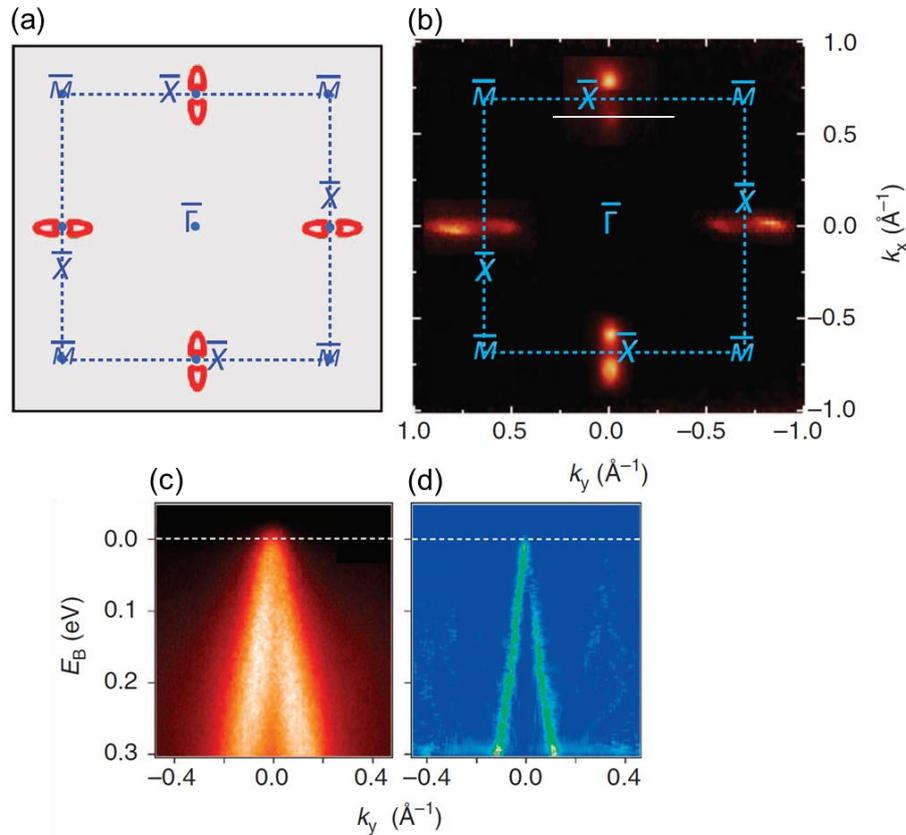
Fonte: Adaptado de [22].

é representada por quatro cones de Dirac no ponto \bar{X} . Portanto, espera-se observar os estados de superfície do SnTe na linha de corte $\bar{\Gamma}$ - \bar{M} para o plano (111) e no corte $\bar{\Gamma}$ - \bar{X} para o plano (001). Usando cálculos de primeiros princípios (*ab initio*) e levando em consideração a interação *spin*-órbita, foi demonstrada a formação do ponto de Dirac ao longo da linha $\bar{\Gamma}$ - \bar{X} na vizinhança do ponto \bar{X} da superfície (001), como assinalado pela linha vermelha na Figura 1.3(b).

Além da forte interação *spin*-órbita, o aparecimento dos estados topológicos de superfície é garantido pelo caráter invertido dos níveis das bandas de energia, como ocorre no caso do SnTe. Dessa forma, uma transição de isolante trivial para TCI é esperada acontecer em cristais do composto $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ com concentração de Sn acima da composição crítica onde ocorre a inversão de bandas (veja Figura 2.4).

Logo após a previsão teórica de Hsieh *et al.*, no mesmo ano, Tanaka *et al.* [23] demonstraram a primeira observação experimental de um isolante topológico cristalino

Figura 1.4 – Estados topológicos de superfície no cristal $\text{Pb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Te}$.



Estados topológicos de superfície de um cristal volumétrico de $\text{Pb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Te}$ a 10 K com composição de Sn na região de inversão de bandas: (a) cálculos de primeiros princípios dos estados de superfície com energia 0,02 eV abaixo dos pontos de Dirac no plano (001). Na mesma configuração, o mapa ARPES (b) com contornos iso-energéticos ($E_B = 0,02$ eV) cobrindo a primeira zona de Brillouin, comprova a posição dos quatros pontos de Dirac na borda dos pontos \bar{X} . A curva de dispersão (c) ao longo da linha branca em (b) para o espectro ARPES medido em alta resolução com $E_B = 0,00$ eV evidencia um dos cones de Dirac destacado pela segunda derivada da imagem em (d) provando a sua linearidade.

Fonte: Adaptado de [24].

feita em cristais volumétricos de SnTe através da técnica ARPES, onde uma banda de superfície metálica no formato de um cone de Dirac foi observada no espectro ARPES do plano (001) do cristal com o ponto de Dirac na vizinhança da borda \bar{X} .

Um pouco depois, ainda em 2012, Xu *et al.* [24] fizeram medições ARPES a 10 K em um cristal volumétrico de $\text{Pb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Te}$, com a composição de Sn na região de inversão de bandas para esta temperatura (veja Figura 2.4), e comprovaram a existência de um número par de cones de Dirac polarizados em *spin*, revelando uma ordem topológica por simetria cristalina, como mostrado na Figura 1.4. A ausência dos estados de Dirac na superfície

do cristal de $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$, onde as bandas não são invertidas, demonstraram experimentalmente a transição de isolante trivial para isolante topológico cristalino neste composto.

Nota-se a eficiência do ARPES para a determinação experimental dos estados topológicos de superfície. Nesta técnica, um fóton de alta energia é usado para ejetar um elétron do cristal, e a estrutura eletrônica das bandas do volume e/ou da superfície é reconstruída pela análise da energia e do momento do elétron emitido. Porém, devido à pequena profundidade de escape do fotoelétron ejetado (algumas monocamadas atômicas), a efetiva observação dos cones de Dirac requer que a superfície do material TI tenha pouca rugosidade e esteja isenta de contaminantes [25], o que a torna limitada para algumas situações não ideais. Por exemplo, a superfície do Bi_2Te_3 , quando exposta à atmosfera ambiente, oxida-se em escala de horas [26], impossibilitando a medição ARPES após essa exposição.

Deste modo, além da análise *in situ* logo após a fabricação da amostra, algumas técnicas tiveram que ser desenvolvidas para conseguir expor a superfície intacta do TI às medições. Uma dessas técnicas consiste em clivar o cristal dentro da câmara de vácuo do sistema ARPES. Outro método é a deposição de uma camada protetora sobre a superfície do filme TI logo após o fim do crescimento. Após a exposição à atmosfera, essa camada protetora é retirada dentro do sistema de medição ARPES por meio de evaporação, bombardeamento iônico, remoção mecânica, ou uma combinação destes [27].

Apesar dessas condições restritas, os TSS podem ser diretamente e claramente observados pela técnica de espectroscopia ARPES. Entretanto, a determinação da condução elétrica pelos estados de superfície por meio de medições de transporte de cargas é essencial para o desenvolvimento da tecnologia. Porém, prová-los através de sinais elétricos tem se mostrado um desafio. Idealmente, se um volume é suficientemente isolante e os portadores nos estados topológicos tem mobilidade satisfatória, é possível confirmar que a condução elétrica ocorre na superfície por meio dos férmions de Dirac. Contudo, como os candidatos a TI geralmente são semicondutores, mesmo que a densidade de portadores no material seja ajustada para situar o nível de Fermi dentro da banda de energia proibidas, os defeitos residuais do cristal ainda contribuem para que haja condução paralela. Portanto, a detecção da corrente de *spin* pode ser ocultada pela intensa corrente de portadores do volume, tornando difícil distinguir entre as duas contribuições. Nos

trabalhos sobre TI 3D como o Bi_2Te_3 , $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ e Bi_2Se_3 [28][29][30][31][32][33][34], experimentos de magnetotransporte a baixa temperatura em função do ângulo do campo magnético aplicado são utilizados para diferenciar a condução pela superfície ou pelo volume por meio da dependência angular das oscilações Shubnikov-de Haas (SdH). Entretanto, os resultados dessa diferenciação ainda são controversos.

No caso do composto $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, em especial ao SnTe , estes experimentos são restritos a algumas publicações que utilizam campo de até 15 T. Um trabalho baseado em experimentos de SdH sugere que férmions de Dirac residem na superfície (111) de um filme de SnTe com espessura de 30 nm. Nesse trabalho, a presença dos TSS foi justificada pela estrutura das bandas de energia que, devido aos efeitos de borda na superfície livre do SnTe , se curva abaixo do nível de Fermi, possibilitando a ocorrência apenas da condução bidimensional [35]. Em outra investigação, a informação sobre os estados de superfície de Dirac é inferida do modelamento de uma antilocalização fraca em baixos campos magnéticos observada nas superfícies (001) e (111) de filmes de SnTe [36][37]. Medições de magnetotransporte e magnetização feitas em um cristal volumétrico de SnTe (001) com dimensões de $5,0 \times 1,0 \times 0,4 \text{ mm}^3$ em função do ângulo do campo magnético aplicado revelaram oscilações de SdH e de Haas - van Alphen, que foram interpretadas como uma evidência experimental de estados de superfície que envolvem todos os lados da amostra [38]. Os autores desse trabalho afirmam que a energia de Fermi está fixa no reservatório volumétrico do SnTe que fornece os portadores para os estados topológicos de superfície. Os resultados destes trabalhos mostram que os dados das medições de magnetotransporte podem ter interpretações distintas para explicar a observação dos TSS, causando ainda muita controvérsia.

O objetivo desse estudo é explorar as medições de transporte em altos campos magnéticos de até 30 T, em amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ abrangendo toda composição da solução sólida, desde o PbTe no regime trivial até o SnTe no regime topológico. Para isso, filmes epitaxiais com alta qualidade cristalina foram crescidos pela técnica de epitaxia por feixe molecular e caracterizados estruturalmente por varreduras de raios-X e por microscopia de força atômica. O caráter tipo-*p* e a mobilidade das amostras foram obtidos por medições de resistividade e efeito Hall em baixo campo magnético (0,7 T) em temperaturas de 12 K a 300 K, antes de serem submetidas aos experimentos em altos campos magnéticos de até 30 T a 4,2 K.

Deste modo, o Capítulo 2 descreve algumas das características dos compostos IV-VI, como as propriedades elétricas e a estrutura de bandas. A técnica de crescimento epitaxial usada para a fabricação das amostras é descrita em detalhes no Capítulo 3. No Capítulo 4 são expostos todos os equipamentos, conceitos e definições dos fenômenos de transporte eletromagnéticos usados para obter e discutir os resultados apresentados no Capítulo 5. Por fim, no Capítulo 6, são tecidas as conclusões.

2 MATERIAIS

A liga pseudobinária $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, pertencente à família dos compostos semicondutores IV-VI, se cristaliza na estrutura do sal de rocha com simetria cúbica de face centrada. Nessa estrutura cristalina, a base da rede de Bravais é composta por um átomo de chumbo e/ou estanho e outro de telúrio, de modo que cada átomo é cercado por seis vizinhos mais próximos do outro tipo como pode ser visto na Figura 2.1(a). Na temperatura ambiente, a fase- β do SnTe (com parâmetro de rede $a_0 = 6.327 \text{ \AA}$) apresenta a mesma estrutura cristalina do PbTe ($a_0 = 6.462 \text{ \AA}$). Porém, abaixo de 100 K a simetria cúbica é quebrada e a estrutura do SnTe se distorce romboedricamente ao longo da direção [111] [39].

Para o crescimento epitaxial destas ligas, o substrato escolhido deve ser compatível com o parâmetro de rede e com o coeficiente de expansão térmica destes materiais. Neste sentido, a estrutura cristalina do fluoreto de bário (BaF_2), Figura 2.1(b), é a que melhor atende a essa necessidade. O descasamento do parâmetro de rede é muito pequeno, sendo 4% para o PbTe e apenas 2% para o SnTe. E os coeficientes de expansão linear são muito próximos, fazendo com que a tensão causada pela deformação térmica, induzida durante ciclos de aquecimento e resfriamento, não seja significativo. Outro aspecto vantajoso é o fato do BaF_2 ser um isolante elétrico e transparente na faixa do ultravioleta ao infravermelho, tornando-o um substrato ideal para medições elétricas e ópticas. A Tabela 2.1 mostra a comparação entre algumas propriedades dos materiais envolvidos nesse trabalho.

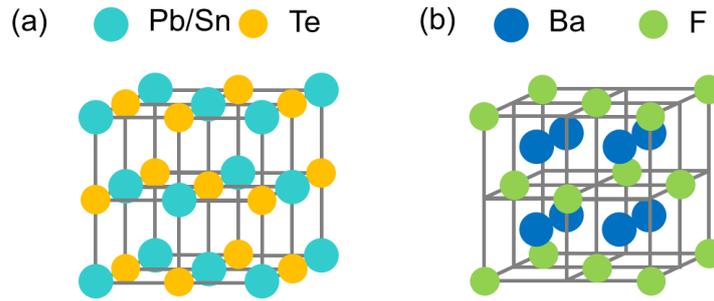
Tabela 2.1 – Propriedades dos materiais.

Material	Estrutura cristalina	a_0 (Å)	β_{lin} (10^{-6} K^{-1})	E_g (eV)	T_F (°C)
PbTe	Sal de rocha	6,462	19,8	0,319	930
SnTe	Sal de rocha	6,327	21,0	0,260	806
BaF ₂	Fluoretos II-a	6,200	18,2	9,000	1368

Propriedades gerais dos compostos, a 300 K, utilizados neste trabalho onde a_0 é o parâmetro de rede do material volumétrico, β_{lin} é o coeficiente de expansão térmica linear e E_g é a energia de *gap* e T_F é a temperatura de fusão.

Fonte: Adaptado de [40].

Figura 2.1 – Estruturas cristalinas do (Pb,Sn)Te e do BaF₂.



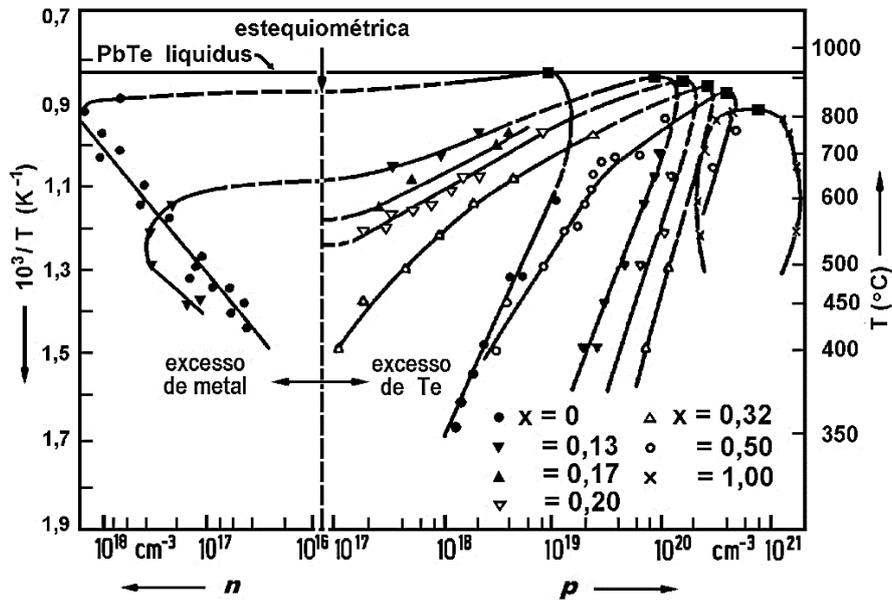
(a) Estrutura do composto (Pb,Sn)Te que se cristaliza na estrutura do sal de rocha com simetria cúbica de face centrada. A constante de rede varia de 6,462 Å para o PbTe até 6,327 Å para o SnTe. (b) Estrutura cristalina cúbica do fluoreto de bário (BaF₂) que possui como base um átomo de bário e dois átomos de flúor. Por causa da proximidade do seu coeficiente de expansão térmica e do seu parâmetro de rede (6,200 Å), o BaF₂ é um substrato ideal para o uso no crescimento epitaxial de filmes de compostos IV-VI.

Fonte: Produção do Autor.

As características elétricas desses compostos podem ser determinadas pelo desvio na sua estequiometria. No diagrama de fase, Figura 2.2, o PbTe é representado por apenas uma linha sobre a composição de 50% de átomos de cada constituinte, sendo que a largura desta linha, no equilíbrio térmico, é 0,031 de porcentagem atômica [40]. Como consequência deste desvio, criam-se defeitos pontuais na estrutura cristalina que atuam como dopantes doadores ou aceitadores de elétrons e conseqüentemente, alteram as propriedades eletrônicas do composto. Portanto, tanto as amostras do tipo-*p* (vacâncias de chumbo) quanto as do tipo-*n* (vacâncias de telúrio) podem ser obtidas pela incorporação em excesso de Te ou Pb, respectivamente, sendo possível alcançar densidade de portadores do tipo-*n* de 10¹⁷ a 10¹⁸ cm⁻³ e tipo-*p* entre 10¹⁷ a 10¹⁹ cm⁻³. Por outro lado, no SnTe o desvio estequiométrico, também estabelecido na proporção de 50% para cada elemento químico, tem largura maior que 1% de átomos, levando a existência de apenas material do tipo-*p* com alta densidade de buracos. Mesmo fazendo-se uso de carga rica em Sn, o filme crescido é altamente dopado tipo-*p*, entre 10¹⁹ e 10²⁰ cm⁻³, cuja densidade de portadores aumenta, para 10²¹ cm⁻³, com o déficit de Sn.

Apesar da diferença na concentração de portadores majoritários, os extremos das bandas de valência e de condução do PbTe (Figura 2.3(a)) e do SnTe (Figura 2.3(b)), que formam o *gap* de energia direto e estreito, ocorrem no mesmo ponto-*L* da primeira zona de Brillouin. Devido à simetria da rede cristalina, estes compostos possuem estrutura de

Figura 2.2 – Diagrama de fase do $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ampliado na linha estequiométrica.



Na ampliação em torno da composição estequiométrica do PbTe nota-se que o excesso de chumbo confere ao semiconductor o caráter n e o excesso de telúrio o caráter p . Quanto maior a concentração x de estanho na liga maior é o desvio para o lado p .

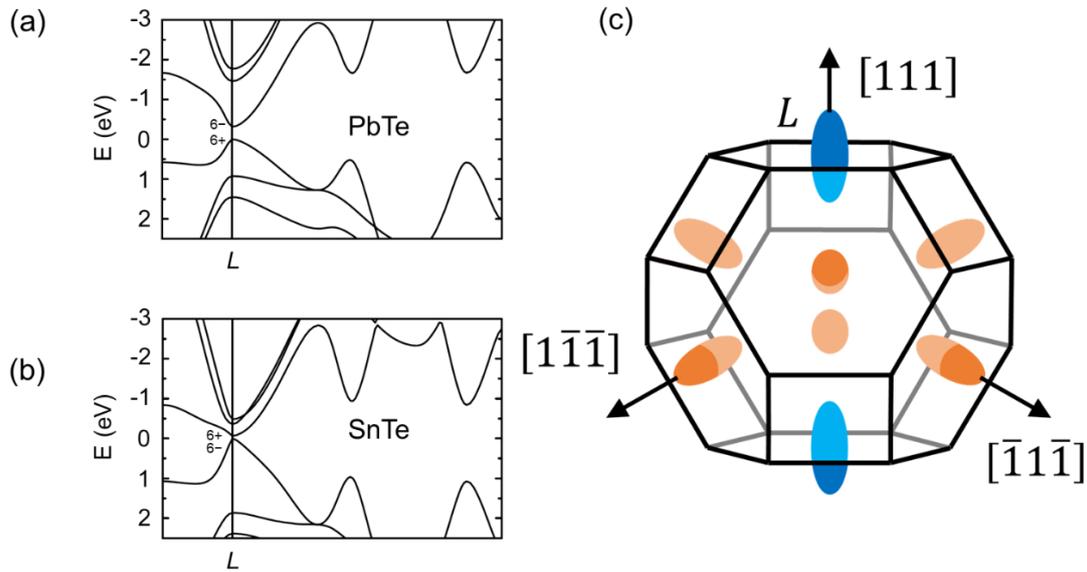
Fonte: Adaptado de [41].

bandas de energia do tipo multivales ilustrada na Figura 2.3(c) pelas superfícies de energia constante, ou superfície de Fermi, de elipsoides alongados. Estes elipsoides estão localizados no centro das faces hexagonais e orientados nas direções equivalentes $\langle 111 \rangle$, de modo que um elipsoide é longitudinal e os outros três são oblíquos.

Como o PbTe e o SnTe possuem a mesma estrutura cristalina e o chumbo e o estanho têm raios atômicos parecidos e eletronegatividade próxima, eles podem formar a liga pseudobinária $Pb_{1-x}Sn_xTe$ que apresenta solubilidade sólida em todo intervalo de composição. De acordo com o modelo previsto por Nimtz e Schlicht [41], a dependência da energia de gap (E_g em meV) com a composição atômica x da liga e a temperatura T (em K) é dada pela relação empírica:

$$E_g(x, T) = 190 - 543x + \frac{0,45T^2}{T + 50} . \quad (2.1)$$

Figura 2.3 – Estrutura de bandas de energia multivales do $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$.



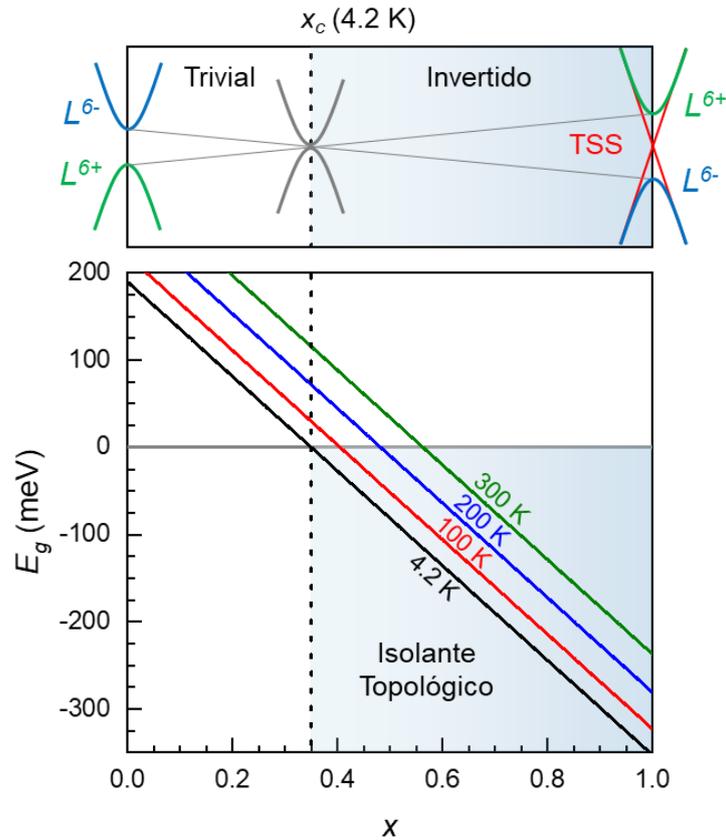
Estrutura de bandas de energia do PbTe (a) e do SnTe (b) com os extremos das bandas de valência e condução no ponto-L. Os estados L^{6+} e L^{6-} no SnTe são invertidos em relação ao PbTe. (c) Primeira zona de Brillouin com a estrutura de bandas multivales do $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ representada pelos elipsoides alongados de energia constante do vale longitudinal paralelo à direção $[111]$ e dos três vales oblíquos nas outras direções $\langle 111 \rangle$ equivalentes. Cada superfície de Fermi elipsoidal está localizada no ponto-L da primeira zona de Brillouin no centro das faces hexagonais.

Fonte: Adaptado de [42].

Para o PbTe puro ($x = 0$) os níveis permitidos com simetria L^{6-} e L^{6+} , que correspondem ao mínimo da banda de condução (BC) e ao máximo da banda de valência (BV), respectivamente [43], estão separados por $E_g = 190$ meV a 4,2 K. Contudo, se a concentração de Sn na liga aumentar, o *gap* do $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ diminui, tornando-se nulo em uma composição crítica x_c próxima de 0,35 nessa mesma temperatura. Acima deste valor a energia de *gap* volta a aumentar, porém a partir desse ponto o aumento na concentração de Sn conduz a uma estrutura de bandas invertida [44][46] com o nível L^{6+} correspondendo ao mínimo da BC e o nível L^{6-} ao máximo da BV, como pode ser visto na Figura 2.4.

O fechamento do *gap* no $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ é acompanhado de uma transição de fase não trivial na qual surgem os estados topológicos de superfície entre os extremos das bandas de valência e de condução e o composto torna-se um Isolante Topológico Cristalino.

Figura 2.4 – Inversão de bandas de energia no composto $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$.



Com o aumento da concentração de Sn, para uma dada temperatura, o intervalo de energias proibidas diminui até tornar-se nulo em uma concentração crítica x_c . Para concentrações maiores, as bandas se invertem e a energia de *gap* aumenta até o valor do SnTe. O valor da concentração crítica é de 0,35 a baixa temperatura (4,2 K) e de 0,56 a temperatura ambiente (300 K). No regime invertido surgem os estados topológicos de superfície e o composto passa a ser um isolante topológico cristalino.

Fonte: Produção do Autor.

3 EPITAXIA POR FEIXE MOLECULAR

Este Capítulo descreve a técnica de Epitaxia por Feixe Molecular (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*) utilizada neste trabalho para crescer os filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$.

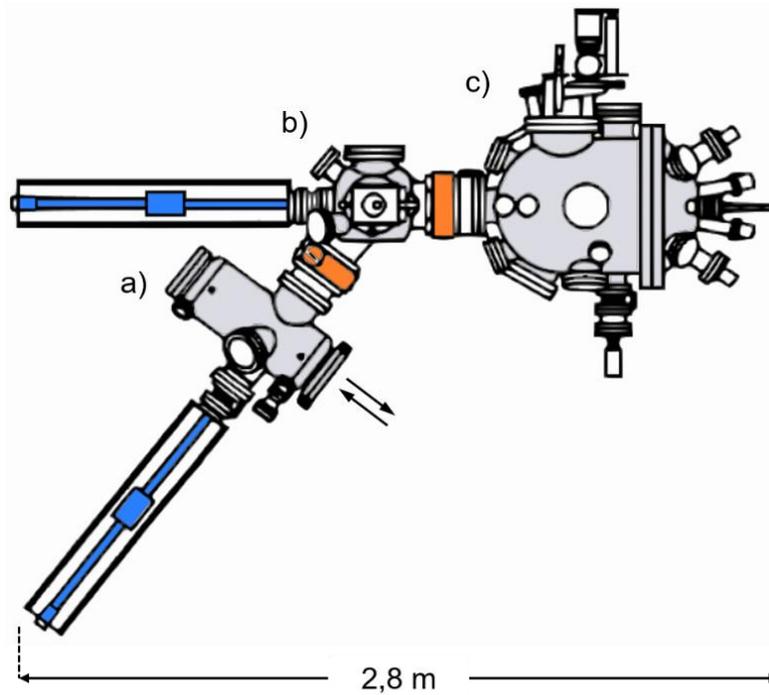
3.1 Sistema MBE

A técnica de MBE refere-se ao processo em que filmes ou estruturas tridimensionais são formados sobre superfícies ordenadas e aquecidas de substratos monocristalinos. Os substratos, devido às suas características, por exemplo, periodicidade do arranjo atômico, parâmetro de rede e coeficiente de expansão térmica, influenciam na formação dos arranjos durante o crescimento. Os átomos ou moléculas que se depositam na superfície dos substratos, dando origem ao filme, são provenientes de fontes sólidas com alto grau de pureza, podendo também apresentar-se no estado líquido, por exemplo, no caso do elemento químico gálio (Ga) usado na epitaxia por feixe molecular de compostos III-V. Estas cargas são colocadas em células de efusão que são aquecidas por fontes de potência e monitoradas por controladores PID (proporcional, integral e derivativo) e, em condições de ultra-alto vácuo (UHV, *Ultra-High Vacuum*), produzem feixes moleculares com vazão mássica estável. Devido ao rigor das condições de crescimento, o sistema de MBE possibilita produzir filmes com alta qualidade cristalina, além de controlar com exatidão o nível de dopagem ($< 0.01\%$), a espessura ($< 1\text{ nm}$) e a composição do filme.

Um sistema de MBE, em configuração básica, é composto por três câmaras, a saber: a) a câmara de carregamento, Figura 3.1(a), tem a função de permitir trocas rápidas de portas-amostra através da janela-porta sem, com isso, afetar a condição de UHV nas câmaras posteriores; b) a câmara de preparação, Figura 3.1(b), reserva-se a degaseificação prévia de elementos químicos eventualmente adsorvidos na superfície do substrato e passíveis de remoção por aquecimento; e c) a câmara de crescimento, Figura 3.1(c), é a principal câmara do sistema, nela os feixes moleculares são produzidos e depositados na superfície do substrato, sob condições controladas.

O sistema de MBE, modelo 32P, utilizado na preparação das amostras, neste trabalho, é fabricado pela empresa francesa Riber. Em particular no LABAS/INPE esse equipamento é dedicado ao crescimento de compostos IV-VI e V-VI.

Figura 3.1 – Ilustração da vista superior do equipamento MBE Riber 32P.



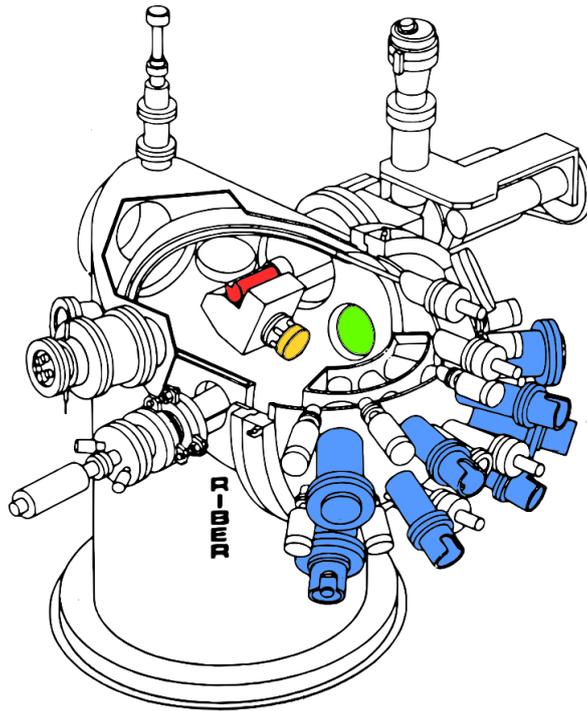
O sistema é formado por três câmaras: a) carregamento, nela é feita a troca de portas-amostra pela janela-porta assinalada pelas setas; b) preparação, local onde a degaseificação é realizada e c) crescimento, compartimento onde ocorre a deposição dos filmes. Todas as câmaras são isoladas por válvulas de ultra-alto vácuo, destacadas na ilustração pela cor laranja. A envergadura do equipamento, considerando-se as extremidades das hastes magnéticas de traslado da amostra, representadas pela cor azul, é de 2,8 m

Fonte: Adaptado de [45].

Na câmara de crescimento, a atmosfera residual encontra-se, em UHV, com pressão de trabalho da ordem de 10^{-10} Torr (10^{-8} Pa). Esta condição certifica que o livre caminho médio das moléculas do feixe ($\sim 10^4$ m) seja maior do que a distância que separa as fontes da superfície do substrato [40]. Portanto, nesta condição, é possível garantir um controle efetivo no processo de incorporação de dopantes e constância na vazão de partículas, pois o regime de UHV assegura a não contaminação do processo, porquanto as partículas chegam à superfície do substrato sem interação com elementos contaminantes.

Como é visto na Figura 3.2, as fontes, em um total de oito, estão dispostas e alinhadas em uma calota esférica na qual o substrato se localiza no centro geométrico da curvatura. Elas são constituídas por cadinhos de nitreto de boro pirolítico (pBN), em formato cilíndrico, cuja extremidade superior é totalmente aberta. Cada cadinho contém uma carga específica, por exemplo, de telureto de chumbo rico em metal ($\text{Pb}_{0,505}\text{Te}_{0,495}$), telureto de

Figura 3.2 – Ilustração detalhada da câmara de crescimento.



As cargas estão acondicionadas em fontes de aquecimento resistivo, assinaladas pela cor azul. O isolamento térmico entre elas se dá pela imersão em reservatório preenchido com nitrogênio líquido. Em amarelo, preso ao manipulador, localiza-se o porta-amostra com o substrato e, no lado oposto, destacado pela cor vermelha, um medidor iônico de pressão Bayer-Albert. Assim, através da rotação do manipulador, pode-se expor o medidor ao feixe, para aferir a vazão das fontes, ou, alternadamente, o substrato, para possibilitar a deposição do material sublimado. A região verde refere-se à tela fluorescente do sistema de difração de elétron refletidos de alta energia (RHEED, *Reflection High-Energy Electron Diffraction*), nesse caso, de até 35 keV da empresa STAIB Instruments GmbH, Seção 3.3, que está alinhada com o canhão de elétrons, instalado no lado oposto com o porta-amostra entre ambos.

Fonte: Adaptado de [45].

estanho ($\text{Sn}_{0,50}\text{Te}_{0,50}$), ou telureto de bismuto (Bi_2Te_3), ambos estequiométricos, e lingotes do elemento químico telúrio (Te_2), que, no caso, ocupam duas fontes distintas. Entre as três restantes, uma é preenchida com o elemento terra-rara európio, Eu, enquanto as demais com fluoretos, em separado, de cálcio (CaF_2) e bário (BaF_2), que, diferentemente das cargas anteriores, são acondicionados em cadinho de grafite pirolítico, interposto.

As cargas de fluoretos podem ser usadas para depositar camadas intermediárias com o propósito de acomodar desajustes em parâmetros de rede e em coeficientes de expansão linear, por exemplo, no caso do crescimento de compostos IV-VI sobre substrato de

silício, Si [47]. Em algumas situações, elas são também usadas como uma capa passivadora de proteção para filmes recém-depositados e de fácil oxidação no ar, fora do sistema de MBE [48][49]. Além disso, o BaF₂ também funciona como dopante do tipo-*p* em filmes de PbTe [50]. A fonte de Eu, quando em sublimação simultânea com Te, possibilita a preparação do composto telureto de európio, EuTe. Igualmente, quando em conjunto com a fonte de PbTe, produz ligas ternárias de Pb_{1-x}Eu_xTe, que são utilizadas na confecção de heteroestruturas, por exemplo, do tipo poços quânticos, em razão de dilatados valores em seus *gaps*, se confrontado com os dos compostos IV(V)-VI [12][51]. Por fim, a liga de Bi₂Te₃, além de possuir o maior coeficiente de conversão termoelétrica (melhor figura de mérito, ZT) e de comportar-se como dopante tipo-*n* para o PbTe [52], desperta atual interesse por causa da peculiar interação de *spin*-órbita e consequente classificação como isolante topológico tridimensional [18][49]. Contudo, particularmente neste trabalho, apenas as fontes de PbTe, SnTe e Te foram utilizadas.

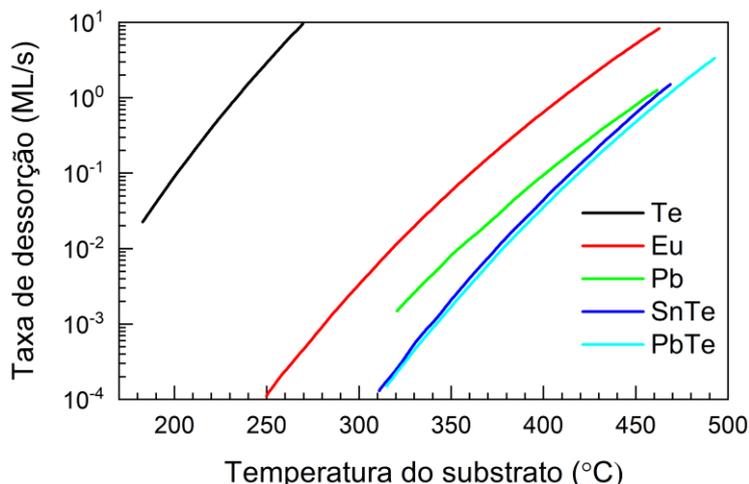
A vazão de moléculas sublimadas, mediante ao aquecimento da fonte, pode ser interrompida, de imediato, com a ação de um obturador individual, situado na saída da fonte, cuja movimentação se dá por intermédio de um motor de passo, com acionamento remoto. Igualmente, um obturador central veda, simultaneamente, a passagem de vapores procedentes de todas as fontes. O detalhamento dos obturadores não aparece na Figura 3.2 devido à perspectiva do desenho.

3.2 Temperatura do substrato

A deposição do filme é possível quando as partículas sublimadas, oriundas das fontes, ficam adsorvidas ao substrato ou à superfície de filme pré-depositado. Porém, essa adesão depende da força de interação entre as moléculas do feixe incidente e a superfície exposta [53].

No interior do filme, em seu volume, todas as ligações atômicas estão completas. Entretanto, os átomos da superfície não estão totalmente cercados por vizinhos e, portanto, são passíveis de novas ligações, ou seja, podem adsorver partículas. De início, a interação da fase gasosa (vapor) com a superfície acontece por adsorção física e, em seguida, por adsorção química. Na adsorção física, a coesão entre as partículas dá-se através da fraca força de van der Waals, enquanto na adsorção química ela ocorre pela

Figura 3.3 – Taxa de dessorção em função da temperatura do substrato.



Taxa de dessorção em monocamadas por segundo (ML/s) em função da temperatura do substrato. Os valores para os compostos PbTe e SnTe são muito próximos, alcançando 1 ML/s para temperaturas maiores do que 450 °C.

Fonte: Adaptado de [54].

transferência ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente. Em outras palavras, ao assentarem-se na superfície do substrato, as partículas trocam calor com o meio até atingirem o equilíbrio térmico. De modo que a quantidade de energia envolvida conduz, além da adsorção, a outros processos de superfície igualmente importantes, como: a migração de superfície, dissociação e dessorção que, excetuando-se este último, originam a epitaxia.

Portanto, como mencionado, para ajustar a taxa de crescimento, composição e o grau de ordenamento cristalino do filme, a temperatura do substrato deve ser ajustada, com cautela, para estabelecer a cinética de reação. Isto é, a temperatura deve ser pequena o suficiente para que a taxa de dessorção seja menor do que a adsorção, porém grande o bastante para que as moléculas adsorvidas tenham energia térmica suficiente para movimentarem-se na superfície e encontrar um ponto natural de acomodação na rede cristalina.

A Figura 3.3 mostra a taxa de dessorção em função da temperatura do substrato para alguns elementos químicos e compostos IV-VI. Vê-se que os valores para o PbTe e o SnTe são muito próximos. Acima de 450°C a taxa de dessorção é aproximadamente uma monocamada por segundo (ML/s), onde o termo monocamada refere-se à camada

uniforme com a espessura de uma molécula do composto. Logo, nesta situação, a taxa de adsorção se iguala a de dessorção e, por isso, nenhuma camada é depositada; esta temperatura de substrato pode ser considerada um valor limitante ao crescimento dessas ligas.

A Figura 3.3 também mostra que, em comparação aos compostos IV-VI mencionados, o Te possui alta pressão de vapor e, por isso, na epitaxia por fase gasosa, para compensar sua dessorção preferencial faz-se necessário o uso de fonte adicional. Assim procedendo, cria-se uma atmosfera rica em Te para manter a estequiometria das ligas binárias, Pb(Sn)Te, ou pseudobinárias, $Pb_{1-x}Sn_xTe$.

Deste modo, neste trabalho, a temperatura do substrato foi mantida a 240 °C e duas fontes adicionais de Te foram utilizadas, conforme informa a Tabela 5.1.

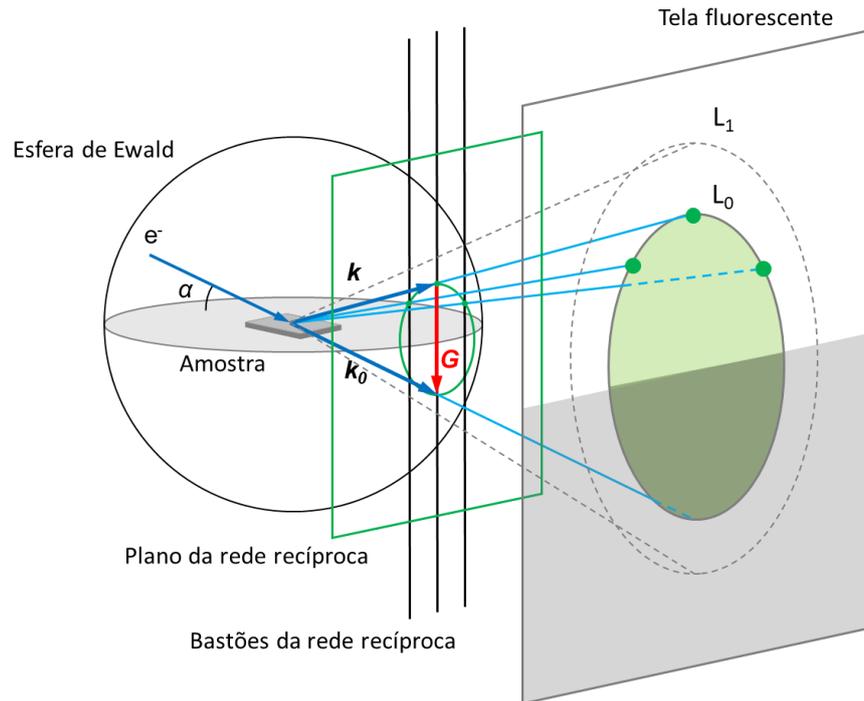
3.3 RHEED

Como exposto na Figura 3.2 e citado na sua legenda, para acompanhar a evolução do crescimento, o MBE do LABAS/INPE possui um sistema RHEED, EK-35, fabricado pela Staib Instruments, Inc., que utiliza a difração de elétrons pelos átomos da amostra para obter informações sobre a superfície, possibilitando a monitorização, *in situ* e em tempo real da dinâmica e modo de deposição das camadas epitaxiais. O sistema é composto por: um canhão de elétrons de 35 keV, um painel de controle que permite ajustar a posição e o foco do feixe sobre a amostra, uma tela fluorescente que exibe os padrões de difração, uma câmera CCD e um aplicativo KSA 400 que realizam a aquisição e o processamento das imagens.

Neste trabalho, os ajustes de corrente e tensão no equipamento de RHEED foram de 1,45 A e 16 keV, respectivamente, e o ângulo de incidência do feixe, em relação ao plano superficial do filme, não foi superior a 5°, limitando a penetração dos elétrons às camadas atômicas mais externas.

Os padrões visíveis na tela do RHEED correspondem à interseção de bastões da rede recíproca bidimensional com a esfera de Ewald, Figura 3.4. Em outras palavras, no caso de uma camada bidimensional, na direção normal, os pontos da rede estão degenerados em bastões, ou colunas, alinhados perpendicularmente ao plano da superfície [40]. Todos os bastões que interseccionam a casca esférica de raio igual ao módulo do vetor de onda

Figura 3.4 – Formação dos padrões de RHEED.



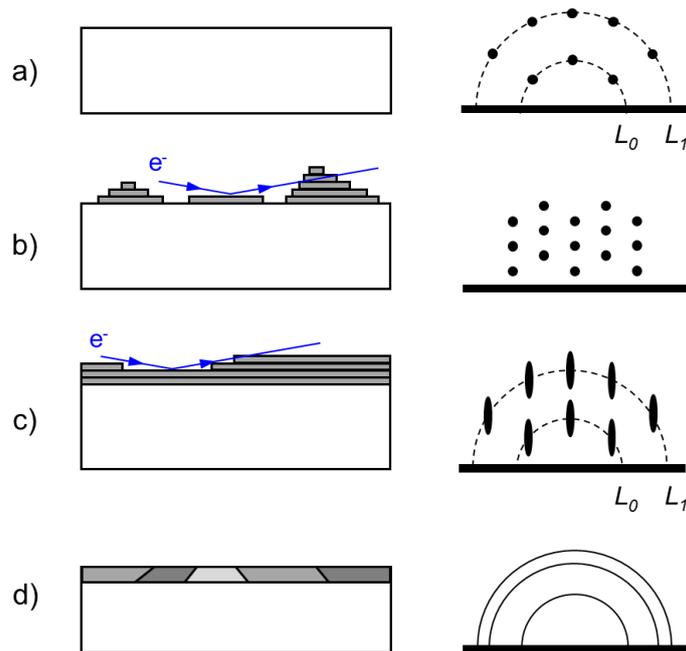
Os padrões observados na tela do RHEED são formados pela degenerescência dos pontos da rede real na direção perpendicular à superfície da amostra, quando a rede recíproca se torna matematicamente bidimensional. Isto é, a rede de pontos porta-se como uma rede de bastões que interseccionam a esfera de Ewald, de raio $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}|$, satisfazendo a condição de Laue ($\mathbf{G} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}$) e, portando, dando origem a máximos de intensidade (interferência construtiva) que se projetam na tela fluorescente. Os bastões alinhados e perpendiculares à direção do feixe, definem os planos da rede recíproca que, ao cruzarem a esfera de Ewald, formam semicírculos concêntricos nos quais apenas metade deles são observáveis, na tela, acima da linha de sombra. Quando o ângulo de espalhamento é maior do que o ângulo de incidência, α , outro conjunto de bastões irá satisfazer a condição de Laue e outros pontos irão se formar em zonas de Laue de maior grau como, por exemplo, L_1 .

Fonte: Produção do Autor.

na direção do feixe incidente, \mathbf{k}_0 , satisfazem a condição de Laue para difração, na qual a diferença entre o vetor \mathbf{k}_0 e o vetor espalhado, \mathbf{k} , deve ser igual a um vetor \mathbf{G} da rede recíproca.

Considerando-se $G = 2\pi/d_{hkl}$, onde d_{hkl} é distância entre os planos com índices hkl da rede real e supondo que $k_0 = k = 2\pi\lambda$, onde λ é o comprimento de onda dos elétrons incidentes. Pode-se deduzir da Figura 3.4 que:

Figura 3.5 – Padrões observáveis na tela do RHEED.



Os padrões de difração do RHEED dão informações, em tempo real, sobre a morfologia da superfície do filme: (a) pontos igualmente espaçados e dispostos sobre os semicírculos de Laue (L_0 e L_1) constituem-se no padrão equivalente de uma superfície plana monocristalina; (b) quando o material depositado forma ilhas tridimensionais, os elétrons atravessam essas estruturas e formam um padrão de difração composto por pontos fixos na tela, característico da transmissão de Laue; (c) a presença de degraus na superfície faz com que os bastões da rede recíproca aumentem de diâmetro e os pontos de difração fiquem alargados na direção perpendicular à superfície do filme; (d) numa superfície plana policristalina, linhas contínuas aparecem no lugar dos pontos.

Fonte: Produção do Autor.

$$\sin \alpha = \frac{G/2}{k} = \frac{2\pi/2d_{hkl}}{2\pi/\lambda} = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \therefore \lambda = 2d_{hkl} \sin \alpha . \quad (3.1)$$

onde α é o ângulo de incidência do feixe de elétrons em relação à superfície da amostra.

Deste modo, todos os bastões da rede recíproca que interseccionam a esfera de raio k irão satisfazer a condição de Laue e, portanto, a lei de Bragg (Equação (3.1)). Logo, os elétrons difratados, nessa condição, irão interferir-se construtivamente projetando máximos de intensidade na tela do RHEED que irão formar os padrões de difração. A Figura 3.4 ilustra este processo.

Os conjuntos de bastões alinhados e perpendiculares à direção do feixe, define os planos da rede recíproca como assinalado na Figura 3.4. A intersecção entre a esfera de Ewald e esses planos, formam circunferências concêntricas que contém os pontos de difração. Entretanto, apenas metade delas são observáveis acima da linha de sombra na tela fluorescente. A circunferência de menor raio é chamada de zona de Laue de ordem zero (L_0), a próxima é a zona de Laue de ordem um (L_1) e assim por diante.

Quando a amostra é atômica plana e monocristalina, os seus bastões da rede recíproca são muito estreitos e, portanto, o padrão de difração é constituído por pontos brilhantes distribuídos ao longo dos semicírculos, Figura 3.5(a). Contudo, como a superfície das amostras não é ideal, ou seja, possui rugosidade e inhomogeneidades cristalinas, os padrões de RHEED sofrem várias modificações. Por exemplo, na presença de defeitos na superfície (como degraus e discordâncias) ou domínios com desvio de pequeno ângulo, os bastões se alargam e o padrão de difração torna-se pontos alongados em listras pouco espessas, Figura 3.5(c). Quando a superfície é rugosa com ilhas tridimensionais, o feixe de elétrons é transmitido através delas e um padrão de difração por transmissão é criado, Figura 3.5(b). E ainda, quando o crescimento é policristalino, ou seja, quando há presença de grãos com direções cristalográficas aleatórias, um padrão de anéis de Debye-Scherrer é obtido no qual os pontos de difração são rotacionados ao redor do centro das zonas de Laue, Figura 3.5(d) [55].

4 MEDIÇÕES DE MAGNETOTRANSPORTE

A maneira mais simples de provar experimentalmente a existência os TCIs é observar os cones de Dirac por medições ARPES. Entretanto, como exposto anteriormente no Capítulo 1, poucos são os materiais adequados a essa técnica e, por isso, as medições por fenômenos de magnetotransporte são mais abrangentes.

Neste capítulo abordam-se os sistemas e os conceitos necessários e essenciais à análise das medidas de transporte tendo em vista à investigação das propriedades elétricas dos filmes epitaxiais de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$.

4.1 Efeito Hall

A força resultante que age sobre uma carga em um sólido devido à aplicação de campos elétrico, \mathbf{E} , e magnético, \mathbf{B} , pode ser descrita pela força de Lorentz [56][57]:

$$m_e \frac{d\mathbf{v}}{dt} = (-e)(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) - \frac{\mathbf{p}}{\tau}, \quad (4.1)$$

onde e , m_e e v referem-se, respectivamente, a carga, a massa e a velocidade do elétron, e t é o tempo. Como defeitos ou vibrações na rede causam a dissipação do movimento dos portadores ao longo do seu caminho, o terceiro termo da equação acima relaciona o tempo de espalhamento τ com a perda de seu momento linear \mathbf{p} .

Assim, na condição de equilíbrio, quando um campo elétrico é aplicado no plano x e y $\mathbf{E} = E_x \hat{i} + E_y \hat{j}$ e um campo magnético é aplicado na direção z ($\mathbf{B} = B \hat{k}$), a aceleração das cargas é nula e, portanto, a Equação (4.1) pode ser reescrita, na forma matricial, da seguinte maneira:

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_e/(-e\tau) & -B \\ B & m_e/(-e\tau) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \end{pmatrix}. \quad (4.2)$$

Como a densidade de corrente em função da velocidade dos elétrons é $\mathbf{J} = -nev$, onde n é o número de portadores por unidade de volume, o vetor velocidade pode ser escrito como:

$$\begin{pmatrix} v_x \\ v_y \end{pmatrix} = -\frac{1}{ne} \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix}. \quad (4.3)$$

Deste modo, a Equação (4.2) fica:

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_0 & B/ne \\ -B/ne & \rho_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix}, \quad (4.4)$$

ou simplesmente

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{J}, \quad (4.5)$$

onde $\rho_0 = \frac{m_e}{ne^2\tau}$ é a resistividade quando $\mathbf{B} = 0$.

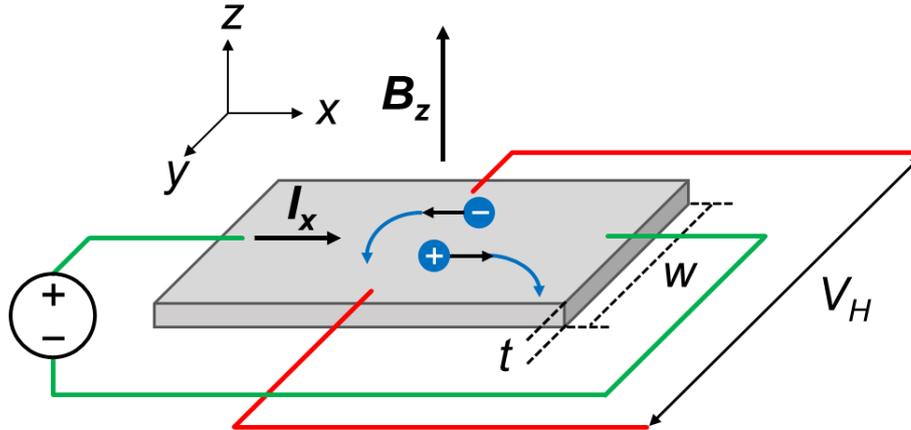
Como a condutividade $\sigma = \rho^{-1}$, calculando o inverso do tensor resistividade tem-se que:

$$\sigma = \frac{ne^2}{m_e} \begin{pmatrix} \tau/(1 + \omega_c^2\tau^2) & -\omega_c\tau^2/(1 + \omega_c^2\tau^2) \\ \omega_c\tau^2/(1 + \omega_c^2\tau^2) & \tau/(1 + \omega_c^2\tau^2) \end{pmatrix}, \quad (4.6)$$

onde $\omega_c = \frac{eB}{m_e}$ é conhecido como frequência ciclotrônica.

Devido à curvatura das bandas de energia próxima da banda de energias proibidas nos materiais semicondutores, as forças eletromagnéticas atuam sobre cargas com massa efetiva m^* diferente de m_e . Deste modo a componente paralela, σ_{xx} , e a transversal, σ_{xy} , do tensor condutividade podem ser definidas como segue:

Figura 4.1 – Esquema da montagem da amostra para medição de Efeito Hall.



Em uma amostra de espessura t e largura w , uma diferença de potencial é aplicada em dois pontos opostos, gerando uma corrente I_x . Por causa da Força de Lorentz que resulta de um campo magnético externo, normal à superfície, indicado pelo vetor B_z , os portadores de carga são desviados para um dos lados da amostra, como mostra as setas azuis. Devido ao acúmulo de carga, uma tensão transversal, V_H , pode ser mensurada nos contatos perpendiculares à direção de I_x .

Fonte: Produção do Autor.

$$\sigma_{xx} = \frac{ne^2\tau/m^*}{1 + \omega_c^2\tau^2}, \quad (4.7)$$

e

$$\sigma_{xy} = \frac{ne^2\omega_c\tau^2/m^*}{1 + \omega_c^2\tau^2}. \quad (4.8)$$

Sendo assim, quando um campo elétrico é aplicado em uma amostra cristalina na direção x , os elétrons e buracos do material movem-se na mesma direção originando uma corrente I_x . Contudo, se B aplicado na direção z for pequeno o suficiente para que $\omega_c\tau \ll 1$, a força magnética resultante desvia os portadores para a direção perpendicular y , como ilustrado na Figura 4.1. Neste caso, a densidade de corrente pode ser escrita como:

$$\mathbf{J} = \rho^{-1}\mathbf{E} = \sigma\mathbf{E}, \quad (4.9)$$

ou

$$\begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & -\sigma_{xy} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{xx} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}. \quad (4.10)$$

O acúmulo de cargas em um dos lados da amostra cria uma diferença de potencial transversal, na direção de E_y , chamada de Tensão Hall, V_H . Após a saturação de V_H , na condição de equilíbrio, os portadores passam novamente a se movimentar em linha reta seguindo o sentido da corrente I_x . Portanto, nesta situação $J_y = 0$. Deste modo:

$$E_y = -\frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}} E_x, \quad (4.11)$$

e

$$J_x = \frac{E_x}{\sigma_{xx}} (\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2). \quad (4.12)$$

A relação entre o campo elétrico gerado, E_y , e a densidade de corrente na direção x é definido pela constante Hall:

$$R_H = \frac{E_y}{B J_x}. \quad (4.13)$$

Substituindo as Equações (4.11) e (4.12) na Equação (4.13), tem-se:

$$R_H = -\frac{\sigma_{xy}}{(\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2)B}. \quad (4.14)$$

Como $\sigma_{xy} = \omega_c \tau \sigma_{xx}$, a Equação (4.14) pode ser simplificada para:

$$R_H = -\frac{1}{ne}. \quad (4.15)$$

Como a densidade de corrente J_x também pode ser definida como a quantidade de cargas por unidade de tempo que passam através de uma área de seção transversal $A = tw$, ou seja, $J_x = I_x/A$, e a diferença de potencial entre dois pontos pode ser definido como $V = \mathbf{E}w$, a Equação (4.13) pode ser reescrita como:

$$R_H = \frac{V_H t}{I_x B} = -\frac{1}{ne}. \quad (4.16)$$

Como B e t são constantes, sabendo-se a intensidade da corrente aplicada e medindo-se a tensão transversal pode-se obter o número e o tipo de portadores majoritários que compõe a amostra. O sinal negativo corresponde aos elétrons e o positivo aos buracos. Além disso, conhecendo-se a constante Hall e a resistividade ρ_0 do material, é possível determinar a mobilidade μ dos portadores de carga pela seguinte relação:

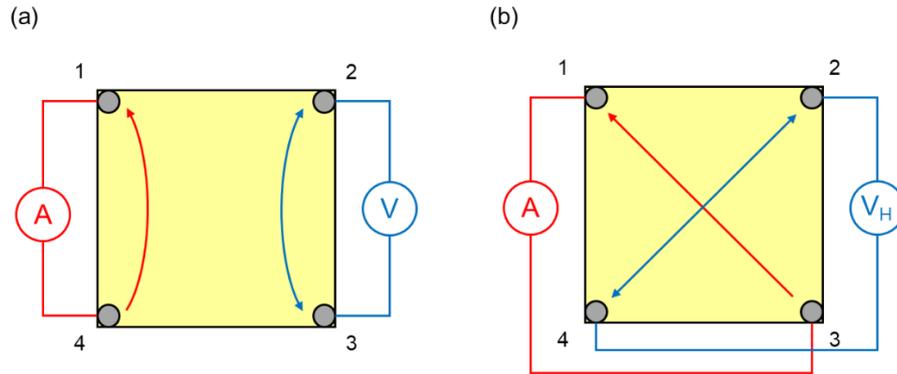
$$\mu = \frac{R_H}{\rho_0}. \quad (4.17)$$

4.2 Método van der Pauw

Para realizar as medições das tensões longitudinais e transversais a fim de se obter a resistividade e a tensão Hall utilizou-se, neste trabalho, o método van der Pauw. Este método pode ser aplicado em filmes finos com formato arbitrário desde que possuam espessura e superfície homogêneas. Contudo, os contatos elétricos devem ser confeccionados tão pequenos quanto possível e serem distribuídos próximos das bordas da amostra [58].

Para medir a resistividade, a corrente é imposta entre pontos de contatos adjacentes e a tensão é medida no par de contatos opostos, como pode ser visto na Figura 4.2(a), sem a presença de campo magnético. Por exemplo, uma corrente I_{41} flui entre os contatos 4 e 1 da figura e a tensão é medida entre os contatos na borda oposta, que neste caso corresponde à diferença de potencial V_{23} . Destes dois valores a resistência $R_{xx} \equiv R_{41,23}$ pode ser obtida pela lei de Ohm: $R_{41,23} = V_{23} / I_{41}$. Porém, para melhor a estatística e a

Figura 4.2 – Contatos na geometria van der Pauw.



O método van der Pauw usa quatro contatos elétricos, dispostos ao redor do perímetro de um filme fino de formato arbitrário. Para medir a resistência R_{xx} da amostra, aplica-se uma corrente entre dois contatos adjacentes e mede-se o valor da tensão nos contatos remanescentes, como ilustrado em (a). Por sua vez, a resistência R_{xy} é obtida aplicando-se uma corrente entre dois contatos não adjacentes e medindo a tensão na direção transversal, como exemplificado em (b). Na presença de um campo magnético perpendicular à superfície da amostra, a tensão transversal é a tensão Hall, V_H .

Fonte: Produção do Autor.

acurácia da medida, a resistividade é obtida da média entre a polarização normal e reversa da corrente que passa nas quatro combinações possíveis de contatos adjacentes feitas ao redor da amostra. Deste modo, qualquer medição incoerente entre os pares de contato, devido à alguma inomogeneidade, é cancelada.

Aplicando-se o mesmo valor de corrente I entre os contatos e medindo-se todos os valores de tensão V_{ij} é possível calcular dois valores de resistividade por meio das equações de van der Pauw [58]:

$$\rho_A = \frac{\pi}{\ln 2} f_A t \frac{(V_{12} - V_{23} + V_{34} - V_{41})}{4I}, \quad (4.18)$$

e

$$\rho_B = \frac{\pi}{\ln 2} f_B t \frac{(V_{21} - V_{32} + V_{43} - V_{14})}{4I}, \quad (4.19)$$

onde ρ_A e ρ_B são as resistividades em Ωcm , V é o valor das tensões, I é a corrente elétrica e t é a espessura do filme em centímetros. Os fatores de van der Pauw f_A e f_B estão

relacionados com a disposição geométrica dos contatos na superfície do filme e são obtidos das razões das tensões $Q_A = \frac{V_{12}-V_{23}}{V_{34}-V_{41}}$ e $Q_B = \frac{V_{21}-V_{32}}{V_{43}-V_{14}}$ por meio da relação [58]:

$$\frac{Q-1}{Q+1} = \frac{f}{0,693} \operatorname{arc} \cosh \left(\frac{e^{0,693/f}}{2} \right) \quad (4.20)$$

Calculando-se ρ_A e ρ_B , a resistividade ρ do material é a média das resistividades:

$$\rho = \frac{\rho_A + \rho_B}{2} . \quad (4.21)$$

Na medição do efeito Hall, a corrente é aplicada em pontos opostos como ilustrado na Figura 4.2(b). Neste arranjo de pares de contatos, e na presença de um campo magnético perpendicular ao plano da superfície da amostra, a corrente I flui entre os terminais 1 e 3 e a tensão V_{24+} é mensurada nos terminais 2 e 4, onde o sinal no índice de V refere-se ao sentido das linhas do campo magnético. Em seguida, a corrente é invertida e a tensão V_{42+} é mensurada. Na sequência a corrente é aplicada nos terminais 2 e 4, e as tensões V_{13+} e V_{31+} são medidas seguindo o mesmo procedimento. Posteriormente, o sentido do campo magnético é invertido e o processo anterior é repetido para determinar os valores das tensões V_{24-} , V_{42-} , V_{13-} e V_{31-} . Uma vez conhecido os valores das oito medições de tensão Hall, os dois fatores Hall podem ser calculados da seguinte maneira:

$$R_{HA} = \frac{10^8 t}{B} \frac{(V_{42+} - V_{24+} + V_{24-} - V_{42-})}{I} , \quad (4.22)$$

e

$$R_{HB} = \frac{10^8 t}{B} \frac{(V_{31+} - V_{13+} + V_{13-} - V_{31-})}{I} , \quad (4.23)$$

onde B é o módulo do vetor campo magnético em Gauss ($1 \text{ G} = 100 \mu\text{T}$).

Deste modo, o fator Hall específico R_H do material é a média dos fatores R_{HA} e R_{HB} :

Figura 4.3 – Diagrama do sistema de medição em baixo campo magnético.

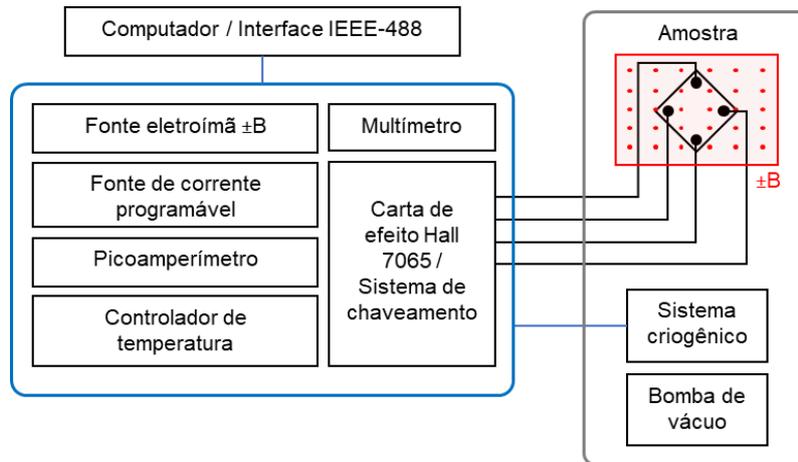


Diagrama esquemático do sistema automatizado de medição de resistividade e efeito Hall em campo de até 0,7 T. Os equipamentos são controlados por um aplicativo com interface IEEE-488 que fornece os comandos necessários para gerar e adquirir os dados. A amostra é conectada à uma carta de efeito Hall que faz a permutação dos contatos para obter a resistividade e o fator Hall. O porta-amostra fica em contato térmico com um dedo frio que é resfriado por meio de um criostato de circuito fechado de He gasoso que pode chegar a 12 K.

Fonte: Produção do Autor.

$$R_H = \frac{R_{HA} + R_{HB}}{2} . \quad (4.24)$$

Com isto, obtém-se a densidade e o tipo de portadores de carga elétrica, pela Equação (4.15), e conhecendo o valor da resistividade encontra-se, pela Equação (4.17), a sua mobilidade.

4.3 Sistema para medições em baixo campo magnético

Medições de efeito Hall em baixo campo magnético, $B = 0,7$ T, foram realizadas em um sistema Hall Keithley 80A, instalado no LABAS-INPE, esquematicamente ilustrado na Figura 4.3.

A mobilidade dos portadores de carga na configuração do efeito Hall é altamente dependente da temperatura da amostra, portanto, para realizar medições em função da temperatura o porta-amostra é montado em contato térmico com um dedo frio que é

resfriado por meio de um criostato de ciclo fechado de hélio gasoso capaz de alcançar 12 K.

A carta de efeito Hall é um dispositivo que liga a amostra à toda instrumentação de medição. Através de um sistema de chaveamento, os dois pares de contatos, aos quais a fonte de corrente e o multímetro estão conectados, são permutados para se aplicar a corrente e fazer a leitura das tensões. Com a assistência de um aplicativo, desenvolvido no LABAS/INPE, os dados são coletados e a resistividade, a concentração de portadores e a mobilidade Hall, para cada valor de temperatura, são calculados como descrito anteriormente.

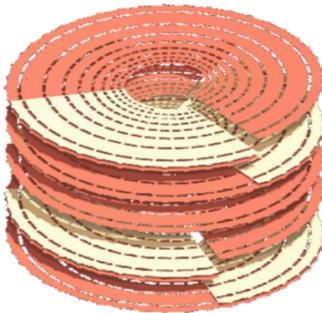
4.4 Sistema para medições em alto campo magnético

Medições de magnetotransporte em altos campos magnéticos e baixas temperaturas possibilitam investigar a natureza dos materiais isolantes topológicos cristalinos, como o $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. Esse método fornece informações que tornam possível discernir o comportamento dos materiais convencionais, com uma estrutura de bandas trivial, dos TCIs através da análise das oscilações quânticas que, na resistência elétrica, referem-se às oscilações de Shubnikov – de Haas (SdH) abordadas na Seção 4.5. Essas oscilações são observadas em baixa temperatura, quando a densidade de estados se torna quantizada na presença de campo magnético intenso.

Como este tipo de investigação requer equipamentos e infraestrutura especializada ainda não disponíveis no Brasil, parte do projeto de doutorado foi realizada no exterior por meio de uma bolsa sanduíche CAPES (processo 88881.131873/2016-01) no âmbito do programa PDSE. Durante o período compreendido entre março de 2017 e fevereiro de 2018, as instalações do Laboratório de Altos Campos Magnéticos (HFML, *High Field Magnet Laboratory*), da Universidade Radboud em Nijmegen, Países Baixos, foram disponibilizadas para as medidas de magnetotransporte sob a supervisão do Dr. Steffen Wiedmann.

O HFML é uma instalação multidisciplinar que utiliza e desenvolve altos campos magnéticos para pesquisa básica em cooperação com o Laboratório Europeu de Campos Magnéticos que também possui instalações em Grenoble e Toulouse, na França, e em Dresden, na Alemanha.

Figura 4.4 – Solenoide do tipo Bitter.



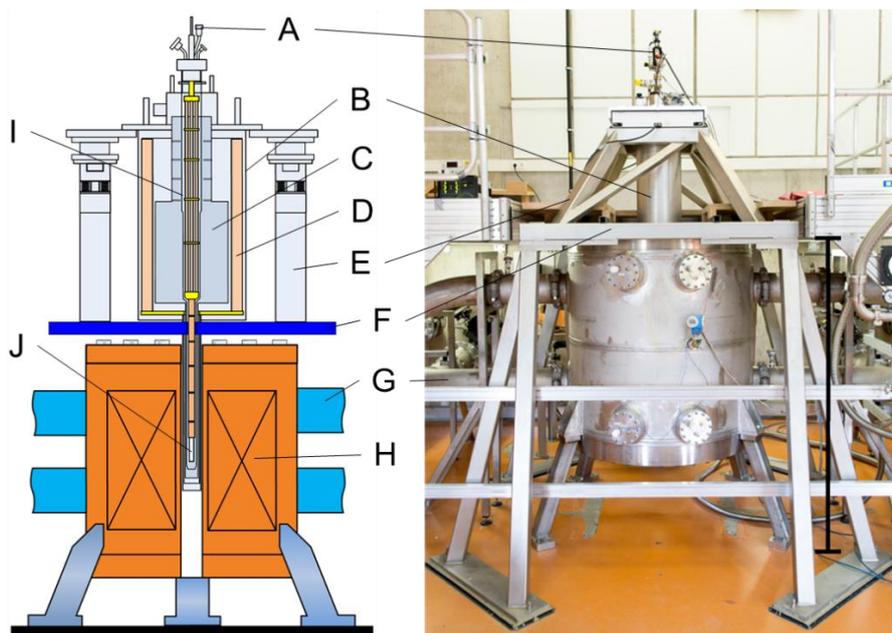
As bobinas usadas nos magnetos encontrados no HFML são do tipo Bitter, nos quais placas metálicas são empilhadas em espiral e espaçadas por isolamento elétrico. Para resfriar as bobinas, um sistema refrigerador bombeia água deionizada através de pequenos orifícios localizados nas placas. O centro da região cilíndrica, no meio das placas, chamada de *bore*, é o local onde o campo magnético produzido é mais intenso e onde a amostra é posicionada para realizar as medições.

Fonte: [59].

Em Nijmegen, o Laboratório é equipado com 5 magnetos resistivos do tipo Bitter (nome dado em homenagem ao seu inventor, o físico americano Francis Bitter em 1993) que geram campos magnéticos muito intensos. Ao invés de um solenoide feito com fios de cobre, semelhante aos usados nos eletroímãs convencionais, os magnetos do tipo Bitter são constituídos de um conjunto de bobinas em série composta por placas circulares de cobre, como pode ser visto na Figura 4.4. Estas placas são empilhadas em configuração espiral e separadas por espaçadores isolantes, de modo que a corrente flui por um caminho helicoidal através delas. O propósito deste tipo de configuração é fazer com que a bobina resista a enorme pressão mecânica produzida pela força de Lorentz devido ao intenso campo magnético que atua sobre as cargas elétricas em movimento dentro das placas.

Em um dos magnetos do HFML, de potência igual a 20,7 MW, uma corrente de até 40 kA produz um campo magnético de 37,5 T. Devido à alta corrente elétrica, uma grande quantidade de calor também é produzida por efeito Joule. Esse calor é dissipado através de um complexo sistema de refrigeração, no qual água deionizada refrigerada circula através de pequenos furos nas placas. A água passa pelas bobinas a uma vazão de 140 l/s com pressão de 25 bar. Ao sair dos magnetos, a temperatura da água é de aproximadamente 50 °C e ela retorna ao eletroímã a 10 °C após passar por um complexo sistema de refrigeração. O centro da região cilíndrica no meio das placas, chamada de

Figura 4.5 – Diagrama do magneto do tipo Bitter.



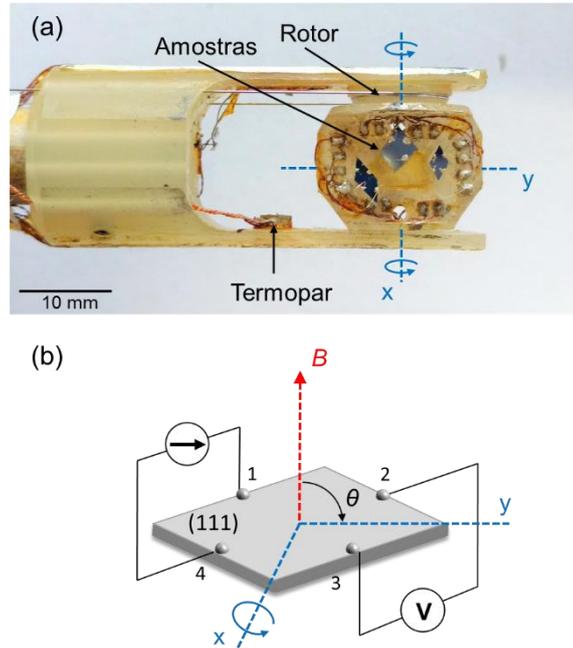
As amostras são colocadas dentro do criostato e posicionadas no centro das bobinas por meio de uma longa sonda que possui em uma de suas extremidades um porta-amostras. À esquerda, um esquema ilustrativo da configuração do magneto tipo Bitter de altos campos e à direita uma foto do equipamento. A legenda indica: (A) topo da sonda, extremo oposto ao porta-amostra, onde se localiza as conexões elétricas e o manipulador do rotor que gira a amostra possibilitando a alteração do ângulo de incidência do campo magnético; (B) criostato; (C) reservatório de ^4He líquido; (D) jaqueta de nitrogênio líquido; (E) suporte; (F) plataforma de sustentação; (G) dutos de água do sistema de refrigeração das bobinas; (H) bobinas do eletroímã; (I) tubo de vácuo; (J) extremidade da sonda com o porta-amostra, situada no centro do campo magnético. O comprimento da barra vertical preta na fotografia é 2 metros.

Fonte: Adaptado de [60].

bore, tem diâmetro igual a 32 mm e é o local onde o campo é mais intenso e onde as linhas de campo são paralelas e constantes.

Como pode ser visto na Figura 4.5, associado ao magneto, existe um sistema criogênico para realizar as medições a baixas temperaturas. Na parte superior do criostato há um reservatório de ^4He , com temperatura inferior a 4.2 K, blindado por uma jaqueta de nitrogênio líquido. A parte de baixo, que é inserida dentro do *bore*, é constituída por um longo cilindro, cercado por um escudo de radiação, que recebe o hélio líquido. Dentro deste cilindro é colocado um tubo de vácuo de 20 mm de diâmetro que é bombeado a 10^{-5} mbar ($7,5 \times 10^{-6}$ Torr) antes de ser resfriado. Este tubo recebe a sonda com as amostras.

Figura 4.6 – Porta-amostras da sonda de medição de altos campos magnéticos.



A sonda do sistema de medição em altos campos magnéticos é composta por um bastão extenso o suficiente para alcançar a região central das bobinas. Em uma de suas extremidades (a), encontra-se o porta-amostras adaptado para as medições em função do ângulo de incidência θ do campo magnético. Um rotor, acionado manualmente, gira o compartimento das amostras no eixo x e o sensor Hall, que se encontra no lado oposto, informa a tensão transversal proporcional à inclinação de acordo com: $V = V_{m\acute{a}x} \cos \theta$. O ângulo θ é a inclinação das linhas de campo magnético em relação ao eixo y, como assinalado em (b). Portanto, $\theta = 0^\circ$ corresponde ao campo perpendicular ao plano da amostra e $\theta = 90^\circ$ corresponde ao campo paralelo à superfície. A tensão longitudinal é mensurada entre os pares de contatos 2-3 ou 1-4 e a tensão transversal é obtida entre 1-3 ou 2-4.

Fonte: Produção do Autor.

A Figura 4.6(a) mostra, em detalhes, a extremidade da sonda que contém o porta-amostras ligado ao rotor que possibilita modificar o ângulo de incidência θ do campo magnético em relação ao plano da superfície da amostra. A direção da variação de θ em relação à posição dos contatos e, conseqüentemente, em relação à direção da passagem da corrente, assim como o respectivo eixo de rotação, estão detalhados na Figura 4.6(b). Com o auxílio de um dispositivo Hall, utilizado como sensor de orientação das linhas de campo situado na face oculta do porta-amostra e, por isso, não visualizado nessa figura, ajusta-se o ângulo de incidência θ do campo magnético sabendo que a tensão V mensurada no sensor varia com o cosseno de θ , ou seja, $V = V_{m\acute{a}x} \cos \theta$, onde $\theta = 0^\circ$ refere-se as linhas de campo perpendiculares e $\theta = 90^\circ$ paralelas à superfície da amostra.

As medições são realizadas aplicando-se uma corrente alternada da ordem de microamper em baixa frequência (17 Hz) nas amostras confeccionadas na geometria van der Pauw e medindo-se a tensão correspondente, em função do campo magnético, em amplificadores *Lock-in* conectados a um sistema de coleta de dados.

4.5 Efeito Shubnikov - de Haas

Como descrito na Seção 4.1, a condutividade elétrica longitudinal, σ_{xx} , pode ser definida como:

$$\sigma_{xx} = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c \tau)^2}, \quad (4.25)$$

onde $\sigma_0 = ne\mu$ é a condutividade quando $B = 0$ e $\mu = e\tau/m^*$ [61].

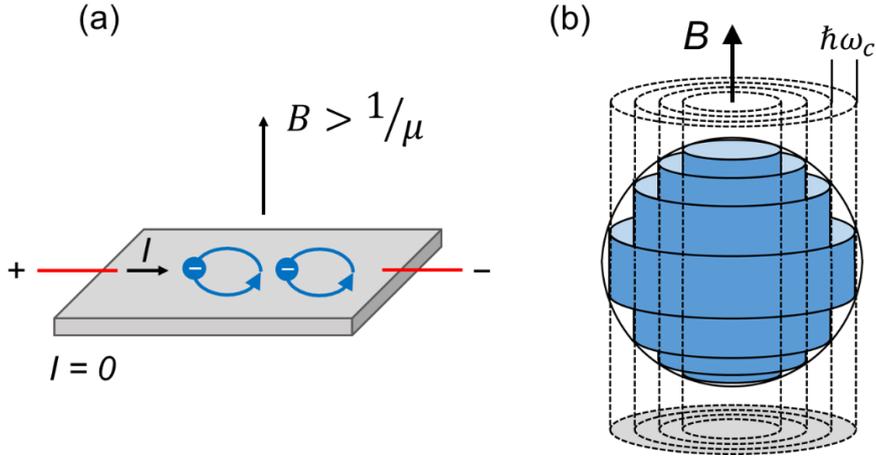
Além de desviar a trajetória dos portadores, a aplicação do campo magnético externo também causa a alteração na condutividade elétrica da amostra como segue:

$$\sigma_{xx} = \frac{\sigma_0}{1 + (\mu B)^2}. \quad (4.26)$$

De modo que quanto maior a intensidade do campo magnético maior é a magnetorresistência do material.

Diferentemente do efeito Hall, mas agora sob a influência de campos magnéticos bem mais intensos, quando $\omega_c \tau > 1$ ou quando $\mu B > 1$, o espalhamento dos portadores torna-se desprezíveis e os elétrons podem se mover em órbitas ciclotrônicas, como ilustrado na Figura 4.7a, na qual a energia cinética perpendicular ao campo magnético é quantizada em estados permitidos chamados níveis de Landau (LL, *Landau Levels*). No espaço recíproco, o movimento do elétron é representado por superfícies cilíndricas concêntricas, conhecidos por tubos de Landau, ao longo da direção do campo como representado na Figura 4.7b. Neste caso $\omega_c = eB/m_c^*$, onde m_c^* é a massa efetiva ciclotrônica.

Figura 4.7 – Movimento circular dos elétrons.



O movimento ciclotrônico dos elétrons representado em (a) é devido à ação do alto campo magnético ($\mu B > 1$). (b) Representação no espaço recíproco dos tubos de Landau dentro de uma superfície de Fermi esférica. A separação entre os níveis é igual a $\hbar\omega_c$.

Fonte: Produção do Autor.

As possíveis energias discretas nos níveis de Landau são dadas por:

$$E = \left(N + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c \quad N \in \mathbb{N}, \quad (4.27)$$

onde N é a indexação dos LL e \hbar é a constante de Planck reduzida.

A separação entre os Níveis de Landau é igual a $\hbar\omega_c = \hbar \frac{eB}{m_c^*}$, ou seja, é diretamente proporcional a intensidade do campo magnético e, portanto, a degenerescência dos níveis permitidos aumenta com o aumento do campo. Cada vez que um nível de Landau corta o nível de Fermi com energia E_F , ou cada vez que um tubo de Landau cruza a superfície de Fermi de raio $k_F = \sqrt{2m_c^*E_F}/\hbar$, a densidade de estados diminui, causando uma depleção de portadores no nível, razão pela qual a condutividade longitudinal, σ_{xx} , oscila periodicamente em $1/B$:

$$\sigma_{xx} \propto \cos \left[2\pi \left(\frac{f}{B} + \frac{1}{2} + \beta \right) \right], \quad (4.28)$$

onde f é a frequência das oscilações, definida pela relação de Onsager [62]:

$$f = \frac{\hbar}{2\pi e} S_F, \quad (4.29)$$

onde S é a área da seção transversal da superfície de Fermi perpendicular ao campo magnético. Para uma superfície de Fermi esférica $S_F = \pi k_F^2$.

Este comportamento oscilatório da magnetorresistência é conhecido pelo nome de seus descobridores como oscilações Shubnikov – de Haas [62]. A equação geral que descreve as oscilações é conhecida como fórmula de Lifshitz-Kosevich (LK):

$$\frac{\Delta R_{xx}}{R_0} = \left(\frac{B}{2f}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\lambda}{\text{senh}(\lambda)} e^{-\lambda_D} \cos \left[2\pi \left(\frac{f}{B} + \frac{1}{2} + \beta - \delta \right) \right], \quad (4.30)$$

onde $\lambda = 2\pi^2 m^* k_B T / e \hbar B$ e $\lambda_D = 2\pi^2 m^* k_B T_D / e \hbar B$ nos quais k_B é a constante de Boltzmann, T_D é a temperatura de Dingle, enquanto β é um parâmetro relacionado com a mudança da fase de Berry das oscilações e δ diz respeito ao seu deslocamento, mencionado a seguir [63][64].

A temperatura de Dingle está relacionada com o alargamento dos níveis de Landau que, devido ao espalhamento dos elétrons, gera um fator de redução extra na amplitude das oscilações cujo efeito é equivalente ao amortecimento causado pelo aumento da temperatura [62].

A fase de Berry, $\Phi_B = 2\pi\beta$, é uma fase geométrica da função de onda dos elétrons que surge, de acordo com a previsão teórica, como consequência da presença de estados topológicos [65]. O valor de $\beta = 0$ (ou, equivalentemente, $\beta = 1$) corresponde aos férmions triviais, enquanto $\beta = 1/2$ está relacionado aos férmions de Dirac ($\Phi_B = \pi$). O deslocamento de fase, δ , é um fator associado à dimensão da superfície de Fermi. Em sistemas bidimensionais, 2D, $\delta = 0$ e para tridimensionais, 3D, $\delta = \pm 1/8$. O sinal negativo ou positivo de δ está relacionado com os mínimos ou máximos das oscilações,

respectivamente, que descreve a área da seção transversal da superfície de Fermi [65][66][64].

A dependência da amplitude das oscilações com a temperatura pode ser usada para determinar a massa efetiva ciclôtrônica dos elétrons, m_c^* , pelo ajuste do termo termodinâmico da expressão de Lifshitz-Kosevich (segundo termo da Equação (4.30):

$$A_{FFT} = A_0 \left(\frac{2\pi^2 k_B m_c^* T}{e\hbar \bar{B}} \right) / \sinh \left(\frac{2\pi^2 k_B m_c^* T}{e\hbar \bar{B}} \right), \quad (4.31)$$

onde A_{FFT} é a amplitude do pico da transformada rápida de Fourier (FFT, *Fast Fourier Transform*), A_0 é uma constante de ajuste e $\bar{B} = 1/\frac{1}{2} \left(\frac{1}{B_1} + \frac{1}{B_2} \right)$ no qual $1/B_1$ e $1/B_2$ são os extremos do intervalo usado para realizar a FFT.

No geral, as superfícies de Fermi são mais complexas do que uma esfera e normalmente há mais de uma seção transversal associada às frequências observáveis nas oscilações em qualquer direção de incidência do campo. Deste modo, as oscilações de SdH são a soma de várias componentes oscilatórias, cada uma com diferentes parâmetros da fórmula LK o que torna a sua análise mais complexa.

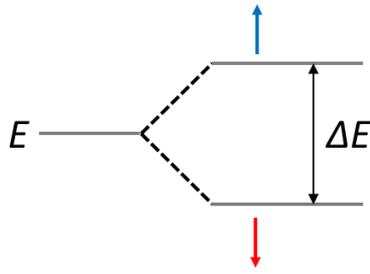
4.6 Efeito Rashba

Os níveis de energia dos elétrons são afetados pela interação *spin*-órbita que é a interação entre o dipolo magnético de *spin*, μ_s , e o momento angular orbital, L , do elétron.

O movimento circular relativo do núcleo ao redor do elétron cria uma corrente positiva com intensidade $I = \Delta Q/\Delta T$ onde Q é a carga total e $T = 2\pi r/w$ é o tempo de uma volta completa com velocidade angular w e raio r . Segundo a Lei de Ampère, esse movimento origina um campo magnético B com módulo de acordo com a relação [67]:

$$B = \frac{\mu_0 I}{2r} = \frac{\mu_0 Z e w}{4\pi r^2}, \quad (4.32)$$

Figura 4.8 – Diagrama da variação do nível de energia.



A variação da energia potencial ΔE do elétron ocorre devido à interação do momento de dipolo magnético do *spin* e o campo magnético interno do átomo. As setas vermelha e azul representam os dois estados de *spin*.

Fonte: Produção do Autor.

onde μ_0 é o coeficiente de permeabilidade magnética no vácuo e Z é o número atômico.

Como a intensidade do momento angular orbital do elétron é definido por $L = m_e r w$, onde m_e é a massa do elétron, pode-se escrever o módulo do campo magnético em função do módulo do seu momento angular orbital:

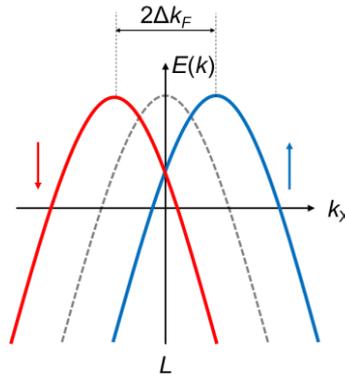
$$B = \frac{\mu_0 Z e L}{4\pi m_e r^3}. \quad (4.33)$$

Por sua vez, o momento de dipolo magnético de *spin* μ_s do elétron reage ao campo magnético \mathbf{B} interno do átomo e tende a rodar para se alinhar à direção do campo. A mudança de orientação do dipolo leva a uma variação ΔE na energia potencial do elétron (como representado na Figura 4.8), dada por:

$$\Delta E = -\mu_s \cdot \mathbf{B} \quad (4.34)$$

Deste modo, quanto maior o número atômico e menor o raio da órbita, maior é a intensidade do campo magnético sobre o elétron e, portanto, maior é a sua variação de energia. Logo, a presença em redes cristalinas de átomos pesados, por exemplo, chumbo e estanho, leva a uma forte interação *spin*-órbita nestes materiais. Com isso, cada nível de energia é degenerado em *spin* para cima e *spin* para baixo [62][68].

Figura 4.9 – Ilustração da divisão do extremo da banda de valência.



A linha tracejada representa a posição original da banda centralizada no ponto-L da zona de Brillouin. Cada metade possui um momento de *spin* diferente, representado pelas setas vermelha e azul, devido ao efeito Rashba.

Fonte: Produção do Autor.

A descontinuidade do filme na superfície, ou na interface com o substrato, ou a presença de defeitos de empilhamento como as discordâncias, causam distorção na rede cristalina, podendo criar dipolos elétricos permanentes que induzem o surgimento de um campo elétrico, quebrando a simetria do cristal.

A interação *spin*-órbita combinada com essa quebra de simetria potencial do cristal dá origem ao fenômeno chamado efeito Rashba, no qual o máximo da banda de valência e/ou o mínimo da banda de condução são deslocados, no espaço de *momentum*, do ponto de simetria na zona de Brillouin, como mostrado na Figura 4.9 [69].

O efeito Rashba pode ser diretamente observado como duas frequências bem definidas nas oscilações de Shubnikov-de Haas que dá origem a um padrão de batimento e, portanto, a polarização dos *spins* da corrente aplicada na amostra pode ser analisada. A exploração desse efeito é importante no campo da *spintrônica* (eletrônica baseada em *spin*), pois possibilita a exploração e manipulação dos *spins* no transporte e processamento de dados [70].

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo discutem-se, em detalhes, os resultados encontrados em todas as medições estruturais e elétricas feitas na série de filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. Os conceitos e métodos expostos no Capítulo 4 são utilizados para interpretar o comportamento da magnetorresistência com a finalidade de desvendar as propriedades fundamentais, determinar as causas e a origem dos dados observados. Os resultados expostos a partir da Seção 5.4 foram obtidos em altos campos magnéticos.

5.1 Crescimento das amostras

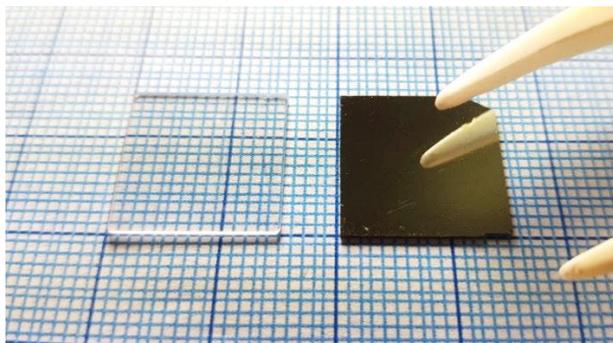
O processo de crescimento dos filmes epitaxiais começa com a preparação do substrato. Monocristais volumétricos de BaF_2 comercializados pela empresa Korth Kristalle GmbH, apresentam-se como barras cortadas no formato de prisma retangular, com área de base de $15 \times 15 \text{ mm}^2$ e seção transversal paralela à família de planos equivalentes $\{111\}$. Antes de serem introduzidas no MBE, as lâminas de BaF_2 , passíveis de clivagem devido à fraca interação entre os íons de flúor ao longo das direções $\langle 111 \rangle$, são separadas e depois fixadas ao porta-amostra. A Figura 5.1 mostra, à esquerda, um exemplo de uma lâmina monocristalina de BaF_2 clivada no plano (111), ao lado de outra semelhante recoberta por um filme de $(\text{Pb},\text{Sn})\text{Te}$ epitaxial.

Depois de clivadas, as lâminas de BaF_2 são aderidas ao porta-amostra mediante à tensão superficial de uma solução líquida de In-Ga, que é espalhada parcialmente sobre o porta-amostra de Mo. Nesta etapa, tem-se o cuidado de sempre deixar a superfície recém-clivada exposta à epitaxia, ainda que o procedimento seja realizado em ambiente natural, sem controle atmosférico.

Em seguida, o substrato é colocado no MBE, através da câmara de carregamento, e depois transferido à câmara de preparação, onde é pré-aquecido a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, por 30 minutos, para desgaseificar. Na câmara de crescimento, imediatamente antes da deposição, o substrato é submetido a uma nova limpeza térmica de 10 minutos, em $300 \text{ }^\circ\text{C}$, para a remoção definitiva de possíveis contaminantes.

A temperatura de trabalho das fontes é determinada pela medição da vazão associada à pressão equivalente do feixe (BEP, *Beam Equivalent Pressure*), mensurada no medidor

Figura 5.1 – Foto do substrato e do filme.



À esquerda, uma lâmina de BaF_2 (111) com sua superfície recém clivada exposta, pronta para ser colocada no porta-amostra. À direita, uma amostra após a deposição epitaxial de um filme de $(\text{Pb},\text{Sn})\text{Te}$. Pode-se ver o reflexo da ponta da pinça usada na manipulação das lâminas, evidenciando a superfície espelhada da amostra.

Fonte: Produção do Autor.

iônico, como relatado na Figura 3.2. Neste trabalho, experimentos de calibração, prévios e sistemáticos, foram realizados para encontrar a temperatura ideal das fontes e do substrato a fim de obter a taxa de deposição desejada, com o compromisso de alcançar a melhor qualidade cristalina possível e a concentração de portadores esperada.

Uma vez conhecidos os melhores parâmetros, iniciou-se a preparação das amostras, com tempo de deposição de 4 horas. No preparo da série do composto ternário de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, fez-se uso simultâneo das fontes de Te_2 , PbTe e/ou SnTe . A Tabela 5.1 mostra os valores das temperaturas das fontes para cada crescimento, assim como as respectivas espessuras dos filmes e as taxas de crescimento.

Com o objetivo de obter uma amostra padrão de PbTe do tipo- p , um pequeno fluxo adicional de telúrio foi necessário para compensar o mencionado desvio estequiométrico da carga de $\text{Pb}_{1-x}\text{Te}_x$, intencionalmente preparada com x igual a 0,495, rica em metal (Seção 3.1), e também para compensar os mecanismos térmicos de perda de Te , em especial de dessorção, como comentado na Seção 3.2. Na concentração mencionada, a liga de PbTe é um semicondutor do tipo- n , podendo transformar-se do tipo- p com a incorporação extra de Te . Porém, o mesmo não se observa com o SnTe , onde apenas compostos do tipo- p com alta concentração de buracos podem ser obtidos, devido ao natural desvio estequiométrico para o lado- p (excesso de vacâncias de Sn) ilustrado na Figura 2.2.

Tabela 5.1 – Parâmetros de crescimento dos filmes de $Pb_{1-x}Sn_xTe$.

ID	T (°C)				BEP (Torr)				t (μm)	ϕ ($\text{\AA}/\text{s}$)	x_{BEP}	x
	PbTe	SnTe	Te1	Te2	PbTe	SnTe	Te1	Te2				
15088	617	-	299	303	9,5E-07	-	6,0E-08	5,8E-08	1,6	1,1	-	-
15090	614	589	295	299	8,0E-07	9,2E-08	4,9E-08	4,9E-08	1,6	1,1	0,10	0,13
17004	619	614	291,5	300	7,5E-07	1,9E-07	5,4E-08	4,2E-08	2,0	1,4	0,20	0,24
17005	618	622,5	290	299,5	6,8E-07	2,7E-07	5,1E-08	3,8E-08	2,0	1,4	0,28	0,31
16028	614	621,5	295	308,5	6,5E-07	2,9E-07	1,7E-08	7,4E-08	1,9	1,3	0,31	0,35
15093	605	626	292	297	5,7E-07	3,6E-07	4,0E-08	4,2E-08	1,7	1,2	0,39	0,42
17006	611	632	286,5	301	5,4E-07	3,9E-07	4,3E-08	4,3E-08	2,0	1,4	0,42	0,44
17007	610	634	286	298	5,1E-07	4,1E-07	4,1E-08	4,3E-08	2,0	1,4	0,45	0,50
15094	598	631	291	296	4,6E-07	4,7E-07	3,8E-08	4,0E-08	1,7	1,2	0,51	0,56
15095	592	637,5	290	294,5	3,7E-07	5,6E-07	3,6E-08	3,7E-08	1,7	1,2	0,60	0,61
17008	592	646	284	291,2	2,9E-07	6,6E-07	3,7E-08	2,9E-08	2,0	1,4	0,70	0,70
17009	581	648,8	284	286,5	1,9E-07	7,4E-07	3,7E-08	2,2E-08	2,0	1,4	0,80	0,79
17010	560	654	284	282	9,6E-08	8,4E-07	3,8E-08	1,7E-08	2,0	1,4	0,90	0,88
15086	-	650	295	-	-	7,9E-07	3,6E-08	-	2,1	1,4	-	-

Filmes epitaxiais de $Pb_{1-x}Sn_xTe$, identificados por números (ID), estão relacionados na primeira coluna. Para cada amostra da série, cobrindo todo o intervalo de concentração, com $0 \leq x \leq 1$, correspondem temperaturas (T) específicas para cada fonte, diferenciadas pelo nome de suas cargas. As temperaturas expostas foram conhecidas de acordo com o valor da pressão equivalente do feixe (BEP). Com base no tempo de 4 horas de deposição e o valor da espessura da amostra, t , mensurada por microscopia eletrônica de varredura, obtém-se a taxa de deposição ϕ . A concentração nominal da liga é estimada pela razão entre os BEPs dos dois compostos, $x_{\text{BEP}} = \text{BEP}_{\text{SnTe}} / (\text{BEP}_{\text{SnTe}} + \text{BEP}_{\text{PbTe}})$. A concentração real de Sn, x , é determinada medindo-se o parâmetro de rede a_0 por difração de raios-X [71].

Fonte: Produção do Autor.

Filmes epitaxiais, em um total de 15 amostras, de $Pb_{1-x}Sn_xTe$, foram sintetizados abrangendo todo intervalo de concentração, desde o $PbTe$ puro ($x = 0$) até o $SnTe$ ($x = 1$). A incorporação de estanho ocorreu gradualmente, com incremento constante, de $x = 0,1$, a cada amostra. Na faixa de concentração entre $0,3 \leq x \leq 0,5$, este aumento ocorreu a passos menores para, se possível, observar a transição de fase isolante trivial para isolante topológico cristalino. A Tabela 5.1 inclui os parâmetros de crescimento das amostras, com suas respectivas concentrações nominais de estanho calculadas por meio da razão entre os BEPs:

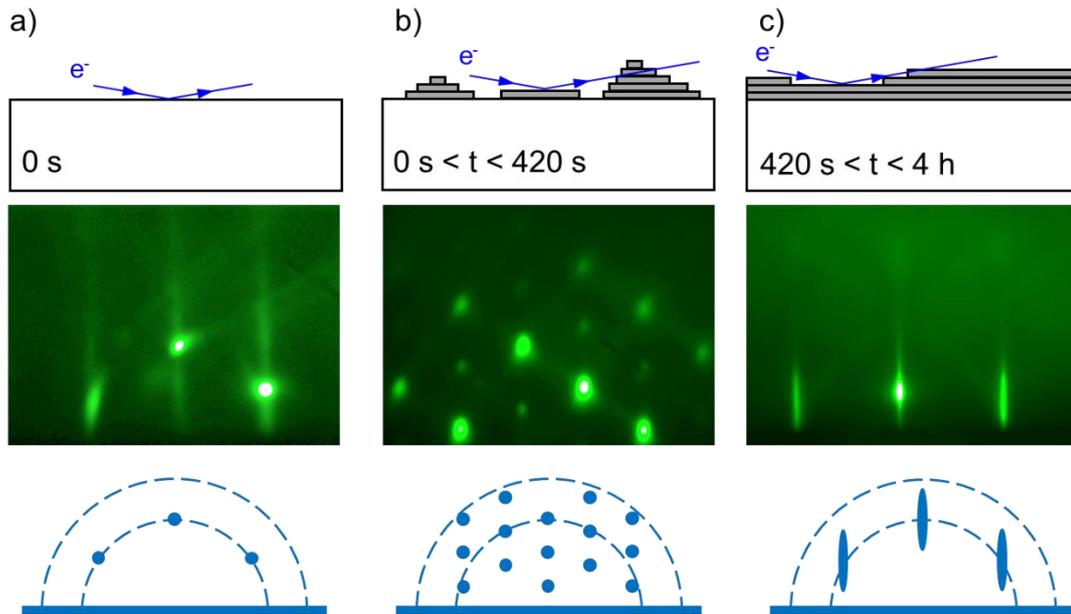
$$x = BEP_{SnTe} / (BEP_{SnTe} + BEP_{PbTe}) . \quad (5.1)$$

Durante o preparo das amostras, a monitorização com RHEED inicia-se com o padrão de difração do substrato, neste caso, de BaF_2 . As imagens são capturadas após a limpeza térmica. Primeiramente, visualiza-se o padrão característico de uma superfície plana, monocristalina com alto grau de perfeição, particularizado com presença de pontos de difração arranjados no semicírculo de Laue de ordem zero [55] e contíguos às linhas transversas bem definidas de Kikuchi, como mostrado na Figura 5.2(a).

Imediatamente após a abertura dos obturadores, a imagem de difração RHEED muda para um padrão de pontos fixos projetados na tela, Figura 5.2(b), demonstrando que o crescimento do $(Pb,Sn)Te$ inicia-se com a nucleação de ilhas, como ilustrado na Figura 3.5(b). Este modo de crescimento, conhecido como Volmer-Weber, ocorre quando a força de ligação entre os átomos do feixe sublimado é mais forte entre si do que com a superfície do substrato.

À medida que a deposição prossegue, após cerca de 7,0 minutos, ou aproximadamente 150 MLs, a difração muda para um padrão de pontos alongados, Figura 5.2(c). Este padrão é característico de uma superfície plana com alguma desordem na superfície (veja Figura 3.5(c)), indicando que as ilhas coalesceram e que o modo de crescimento mudou para o modo Frank-van der Merwe ou camada-a-camada. Este modo de crescimento se mantém até o final da deposição.

Figura 5.2 – Evolução do crescimento das camadas.



(a) De início, a imagem de RHEED, projetada na tela fluorescente, mostra um típico padrão de difração relativo à superfície plana e organizada do substrato de BaF₂. (b) Imediatamente após a abertura do obturador principal, o crescimento inicia-se no modo Volmer-Weber, crescimento em ilhas. (c) Em aproximadamente 420 s (150 ML), as ilhas coalescem e gradualmente o modo Frank-van der Merwe, progressão de degraus, estabelece-se, denotado pelo surgimento de pontos alongados e definidos. Esta situação de crescimento bidimensional sobre terraços espirais de degraus sequenciais continua até o final. As setas indicam o caminho do feixe de elétrons.

Fonte: Produção do Autor.

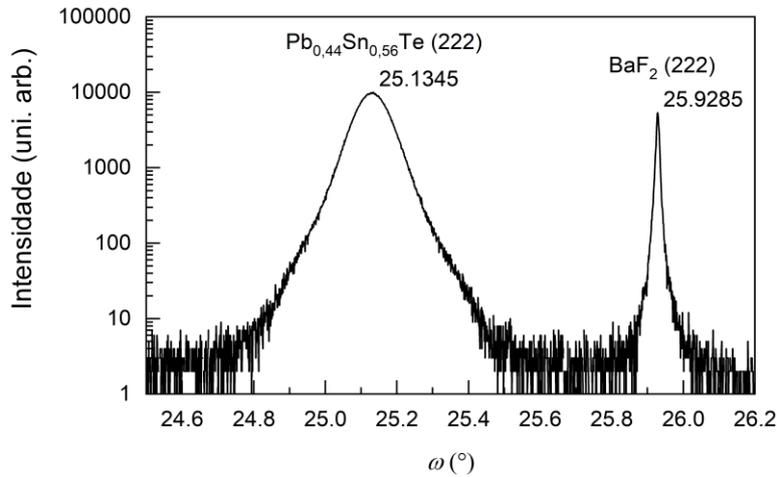
5.2 Estrutura e morfologia das amostras

A composição nominal das camadas de Pb_{1-x}Sn_xTe é estimada pela Equação (5.1). No entanto, a concentração de Sn, x , no filme é determinada, após o crescimento, medindo-se o parâmetro de rede, a_0 , por difração de raios-x. Considerando a dependência linear de a_0 com a composição da liga (lei de Vegard) e os valores do parâmetro de rede dos compostos binários PbTe e SnTe, a composição do filme é dada pela relação [71]:

$$x = \frac{a_{\text{PbTe}} - a_0}{a_{\text{PbTe}} - a_{\text{SnTe}}}. \quad (5.2)$$

Os valores de a foram determinados pela separação angular $\Delta\omega$ entre os picos de difração (222) do filme e do substrato, através da varredura $\omega-2\theta$, feita no difratômetro de raios-

Figura 5.3 – Varredura ω - 2θ do filme e do substrato.



Varredura ω - 2θ em torno do pico de Bragg (222) do filme $\text{Pb}_{0,44}\text{Sn}_{0,56}\text{Te}$ e do substrato BaF_2 . A separação angular entre os picos é relativa ao parâmetro de rede da amostra que pode ser calculado através da lei de Bragg.

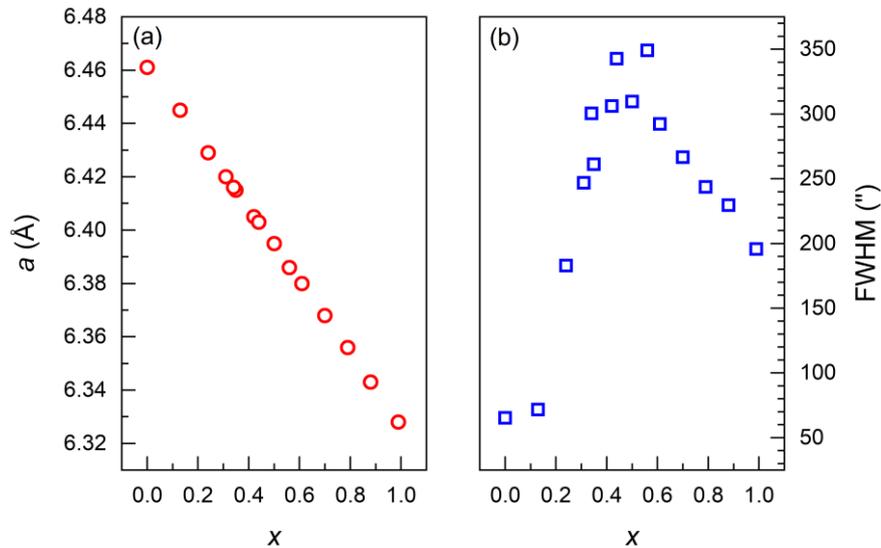
Fonte: Produção do Autor.

X de alta resolução Philips X'Pert MRD, instalado no LABAS/INPE. Tomando-se o valor teórico da posição do pico (222) do BaF_2 ($25,4921^\circ$) como referência, o valor do parâmetro de rede é dado por:

$$a_0 = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin(25,4921 - \Delta\omega)}, \quad (5.3)$$

onde λ é o comprimento de onda do raio-X incidente e hkl são os índices de Miller. A Figura 5.3 mostra, como exemplo, a curva de difração de um filme da liga $\text{Pb}_{0,44}\text{Sn}_{0,56}\text{Te}$. A Figura 5.4 mostra os valores do parâmetro de rede do $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ em função da concentração de Sn, obtida através da Equação (5.2). Os resultados obtidos para os filmes dos compostos binários, $a_{\text{PbTe}} = 6,461 \text{ \AA}$ e $a_{\text{SnTe}} = 6,328 \text{ \AA}$, estão muito próximos dos valores obtidos da literatura para materiais volumétricos ($a_{\text{PbTe}} = 6,462 \text{ \AA}$ e $a_{\text{SnTe}} = 6,327 \text{ \AA}$), mostrando que os filmes com espessura superior a $1,6 \mu\text{m}$ estão livres de tensões.

Figura 5.4 – Parâmetro de rede e largura a meia altura dos filmes de $Pb_{1-x}Sn_xTe$.



Parâmetro de rede (a) obtido por difração de raios-X e largura a meia altura (FWHM) (b) do pico de difração (222) dos filmes de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ em função da concentração de Sn, x . Quanto menor a FWHM melhor a qualidade cristalina do filme.

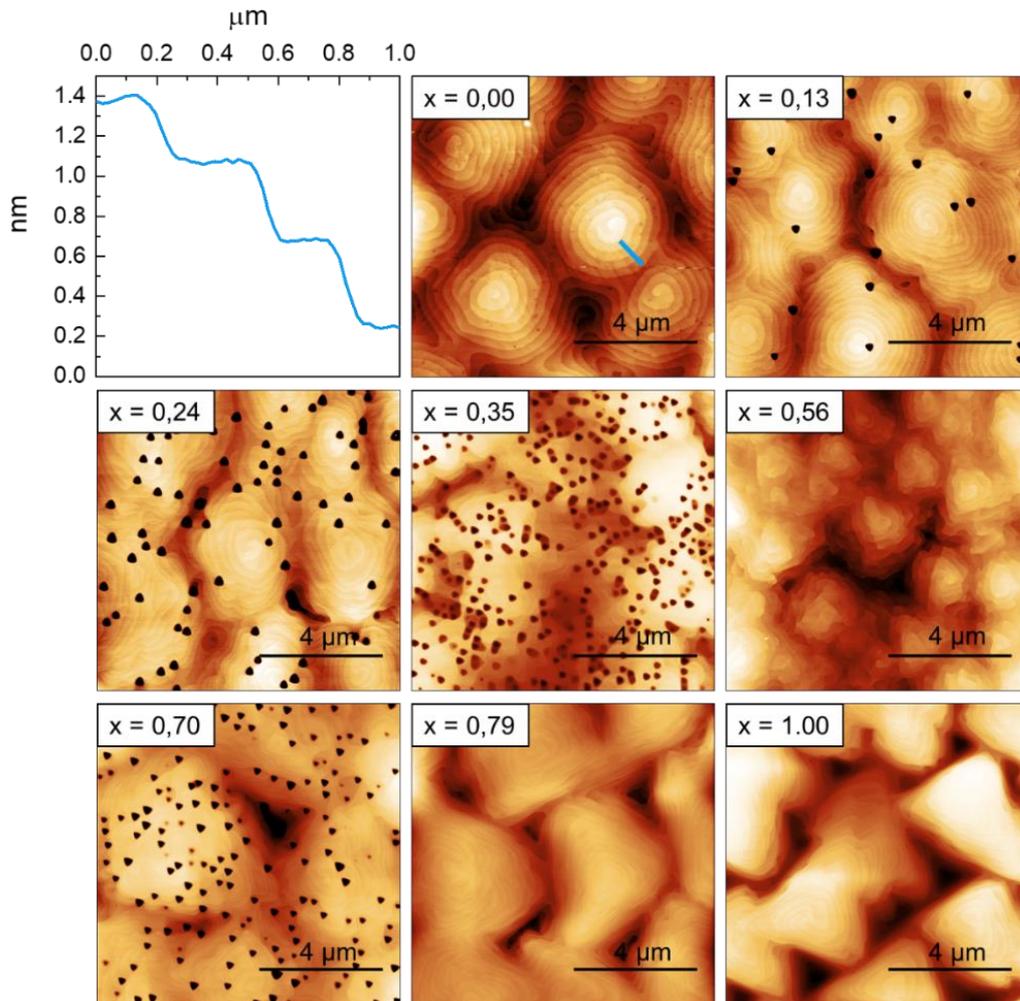
Fonte: Produção do Autor.

O grau de cristalinidade dos filmes foi avaliado por meio de medições de largura a meia altura dos picos de difração (222). Os valores, em função da concentração de Sn, também estão representados na Figura 5.4. Como esperado, as ligas binárias exibem curvas de difração mais estreitas, correspondente à melhor qualidade cristalina. A desordem máxima para a concentração de Sn em 50% está relacionada com o grau de mistura, típico nas ligas pseudobinárias.

Para investigar a morfologia da superfície dos filmes crescidos, imagens de microscopia de força atômica (AFM, *Atomic Force Microscopy*) foram adquiridas também no LABAS/INPE pelo equipamento Veeco Multimode em modo contato intermitente.

A Figura 5.5 mostra as imagens da superfície para várias amostras com concentrações de Sn diferentes. Como se vê, as superfícies dos filmes de PbTe e SnTe são caracterizadas por domínios em espirais, cujos degraus, com altura igual a 3,70 Å e 3,65 Å, correspondem respectivamente à espessura de uma monocamada na direção [111], $t_{ML} = a/\sqrt{3}$. Desde que na totalidade uma espiral apresente poucos degraus em uma área extensa, por exemplo 16 μm^2 , a superfície do filme pode ser considerada plana.

Figura 5.5 – Imagens de microscopia de força atômica.



A área de $100 \mu\text{m}^2$ das imagens de AFM mostram que os defeitos cristalinos como as discordâncias em parafuso, relacionada com os pontos escuros de formato triangular, aumentam com o aumento da concentração de estanho nas amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. A primeira imagem é o perfil da linha azul na superfície do PbTe , que mostra que cada platô ou degrau de crescimento tem a altura de uma monocamada, $3,7 \text{ \AA}$.

Fonte: Produção do Autor.

Estes degraus são consequência da formação das discordâncias em parafuso criadas pela relaxação das camadas, que de início crescem tensionadas sobre o BaF_2 devido à diferença do parâmetro de rede e do coeficiente de expansão térmica. No processo de crescimento, conforme os átomos são depositados, eles se acomodam preferencialmente na região entre os degraus por terem energia favorável à sua ligação. Logo, cada degrau da espiral tende a crescer lateralmente. Conforme a espessura do filme aumenta, o crescimento lateral dos degraus promove o deslocamento das discordâncias em parafuso,

fazendo com que elas ganhem mobilidade e se aproximem uma das outras, até o momento em que se encontram e uma discordância é aniquilada [72].

Como pode ser visto nas imagens, quando a concentração de Sn aumenta, o número de discordâncias cresce e a superfície do filme exibe uma densidade maior de espirais, com formas mais irregulares e vazios (pontos pretos, que provavelmente são locais onde há maior concentração de defeitos), levando a uma superfície mais rugosa. Esta situação se inverte quando a concentração de Sn na liga é superior a 50%, como também foi observado pela evolução da largura do pico de difração de raios-X.

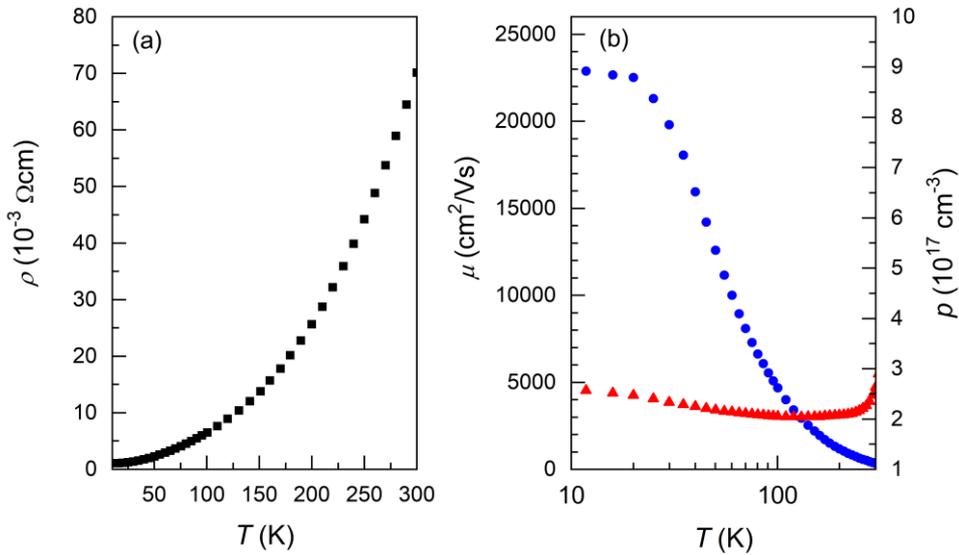
5.3 Caracterização elétrica em baixo campo magnético

Para caracterizar previamente as amostras, medições de resistividade e efeito Hall foram realizadas em campo magnético de até 0,7 T.

Os contatos elétricos, como relatado na Seção 4.2, foram feitos na geometria van der Pauw utilizando fios de ouro, de 50 μm de diâmetro, soldados à superfície da amostra com In. No procedimento de soldagem, inicialmente, a ponta do fio é molhada em uma solução de fluxo de solda e posta, logo depois, sobre a amostra, mantendo-se presa a sua superfície pela tensão superficial. O comportamento ácido dessa solução serve para remover o óxido superficial das partes, amostra e fio, no ato da soldagem. Os quatro fios são posicionados simetricamente nos vértices da amostra ou no meio de suas arestas. Em seguida, o contato elétrico é estabelecido fazendo-se uso de um pedaço de In, com diâmetro inferior a 0,3 mm, que é gentilmente pressionado contra o fio fazendo com que eles fiquem aderidos. Na sequência, o conjunto é posto sobre uma mesa térmica, onde o In é fundido para garantir um contato elétrico ôhmico na junção metal-semicondutor. Após a confecção dos contatos, as extremidades livres dos fios de ouro são conectadas ao porta-amostra do sistema de medições de efeito Hall e resistividade descrito na Seção 4.3.

Como mencionado na Seção 5.1, devido à oferta adicional de Te, durante o crescimento, a amostra padrão de PbTe apresenta portadores de carga do tipo-*p*, com densidade próxima a $2,6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ em toda faixa de temperatura da medição, entre 12 e 300 K, mostrando a não existência de ativação térmica. A resistividade dessa amostra a passagem de carga elétrica, Figura 5.6(a), apresenta um típico comportamento metálico, cujo valor varia de $1,1 \times 10^{-3}$ a $7,0 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$, enquanto a mobilidade dos portadores, acima de

Figura 5.6 – Caracterização elétrica do filme de PbTe entre 12 e 300 K.



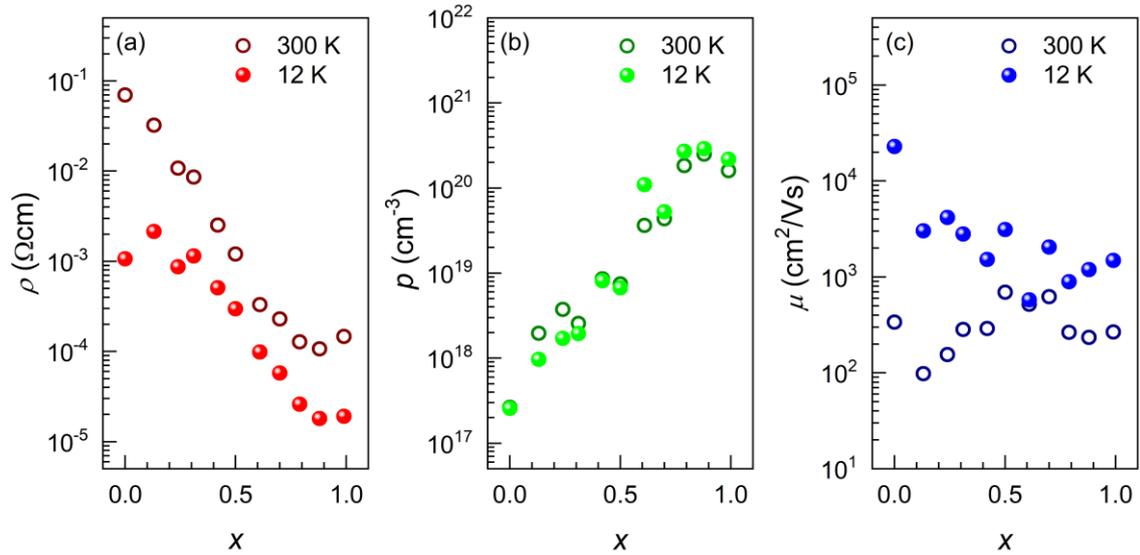
A figura (a) mostra a resistividade, ρ , mensurada com $B = 0$, e a figura (b) mostra a mobilidade dos portadores de carga, μ , e sua densidade, p , em função da temperatura, em baixo campo magnético de 0,7 T. O valor da resistividade da amostra à passagem de carga elétrica com o aumento da temperatura varia de $1,1 \times 10^{-3} \leq \rho \leq 7,0 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$. A densidade de portadores, representada por triângulos vermelhos, é praticamente constante em toda a faixa de temperatura, com $p \approx 2,6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. A mobilidade dos portadores tende a saturar em $22900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a baixas temperaturas.

Fonte: Produção do Autor.

20K, diminui expressivamente com o aumento da temperatura devido ao espalhamento por fônons, Figura 5.6 (b). Abaixo dessa temperatura, as discordâncias podem ser o principal mecanismo de espalhamento dos portadores de carga. A boa qualidade cristalina da amostra, devido ao pequeno valor da largura à meia altura do pico (222) do PbTe, Figura 5.4(b), pode ser a razão do alto valor da mobilidade que satura a baixas temperaturas, próximo de $22\,900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Na série de amostras de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, à medida que a concentração de Sn, x , na solução sólida aumenta, a resistividade diminui exponencialmente de $7,0 \times 10^{-2}$ para $1,5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, a 300 K, Figura 5.7(a), ao mesmo tempo que a densidade de estados vazios na banda de valência, buracos ou lacunas, aumenta de $2,6 \times 10^{17}$ para $1,6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, Figura 5.7(b), enquanto a mobilidade em 12 K varia de $22\,900$ a $1\,500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, que, como esperado, é sempre maior que do que os valores na temperatura ambiente. A Tabela 5.2 mostra os valores de resistividade, concentração de portadores e

Figura 5.7 – Dados a 300 e a 12 K obtidos da caracterização elétrica a baixo campo magnético.



Com a oferta crescente de Sn na liga ternária de $Pb_{1-x}Sn_xTe$, a resistividade da amostra à passagem de carga diminui exponencialmente (a), enquanto a concentração de portadores de carga aumenta (b). A mobilidade dos portadores é maior a baixas temperaturas e diminui de 22900 a 1500 cm^2/Vs assim que a composição da liga aumenta de 0 (PbTe) a 1 (SnTe).

Fonte: Produção do Autor.

mobilidade a 300 K e a 12 K obtidos da caracterização elétrica a baixo campo para cada amostra com a sua respectiva identificação.

As amostras com baixa concentrações de Sn, $0 < x < 0,24$ possuem o mesmo comportamento observado no PbTe. Porém, as amostras com a concentração intermediária, entre $0,24 \leq x \leq 0,56$, apresentam um ponto de mínimo bem definido nas medições da resistividade em função da temperatura e um correspondente ponto de máximo na mobilidade, observáveis nas Figura 5.8(a) e Figura 5.8(b), respectivamente. De acordo com o modelo empírico apresentado na Equação (2.1), esta faixa de composição de Sn na liga ternária de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ corresponde, aproximadamente, ao valor onde a inversão de banda é esperada ocorrer. Logo, é intuitivo relacionar estes pontos de mínimo e máximo com a mudança para o regime invertido de bandas do $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Para estas amostras, a energia de *gap* deve reduzir com a diminuição da temperatura até zera e voltar a aumentar com as bandas invertidas. Por isso, a mudança de sinal no coeficiente dE_g/dT deve-se ao comportamento observado [44]. A temperatura onde ocorrem os pontos de inflexão aumenta de 30 para 82 K enquanto x aumenta de 0,24 para 0,56. Para valores de x acima de 0,56, o $Pb_{1-x}Sn_xTe$ já se encontra no regime invertido de bandas à

Tabela 5.2 – Propriedades elétricas a 300 e a 12 K dos filmes de $Pb_{1-x}Sn_xTe$.

ID	x	300 K			12 K		
		ρ (Ωcm)	p (cm^{-3})	μ (cm^2/Vs)	ρ (Ωcm)	p (cm^{-3})	μ (cm^2/Vs)
15088	0,00	7,0E-02	2,6E+17	3,4E+02	1,1E-03	2,6E+17	2,3E+04
15090	0,13	3,2E-02	2,0E+18	9,8E+01	2,1E-03	9,7E+17	3,0E+03
17004	0,24	1,1E-02	3,7E+18	1,6E+02	8,7E-04	1,7E+18	4,9E+03
17005	0,31	8,6E-03	2,6E+18	2,8E+02	1,2E-03	2,0E+18	2,8E+03
16028	0,35	8,2E-03	3,1E+18	2,5E+02	1,4E-03	2,1E+18	2,2E+03
15093	0,42	2,5E-03	8,6E+18	2,9E+02	5,1E-04	8,1E+18	1,5E+03
17006	0,44	1,9E-03	5,5E+18	6,0E+02	3,7E-04	6,5E+18	2,6E+03
17007	0,50	1,2E-03	7,5E+18	7,0E+02	3,0E-04	6,7E+18	3,1E+03
15094	0,56	1,5E-03	9,3E+18	4,5E+02	3,3E-04	8,5E+18	2,2E+03
15095	0,61	3,3E-04	3,6E+19	5,2E+02	9,9E-05	1,1E+20	5,8E+02
17008	0,70	2,3E-04	4,4E+19	6,2E+02	5,8E-05	5,3E+19	2,0E+03
17009	0,79	1,3E-04	1,8E+20	2,6E+02	2,6E-05	2,7E+20	8,9E+02
17010	0,88	1,1E-04	2,5E+20	2,3E+02	1,8E-05	2,9E+20	1,2E+03
15086	0,99	1,5E-04	1,6E+20	2,7E+02	1,9E-05	2,2E+20	1,5E+03

Propriedades elétricas medidas a 300 e 12 K, da série de amostras indicadas pelo seu número de identificação, ID, e diferenciadas pela concentração de estanho, x , onde ρ é resistividade em Ωcm , p é a densidade de portadores tipo- p por centímetro cúbico (cm^{-3}) e μ é a mobilidade em cm^2/Vs .

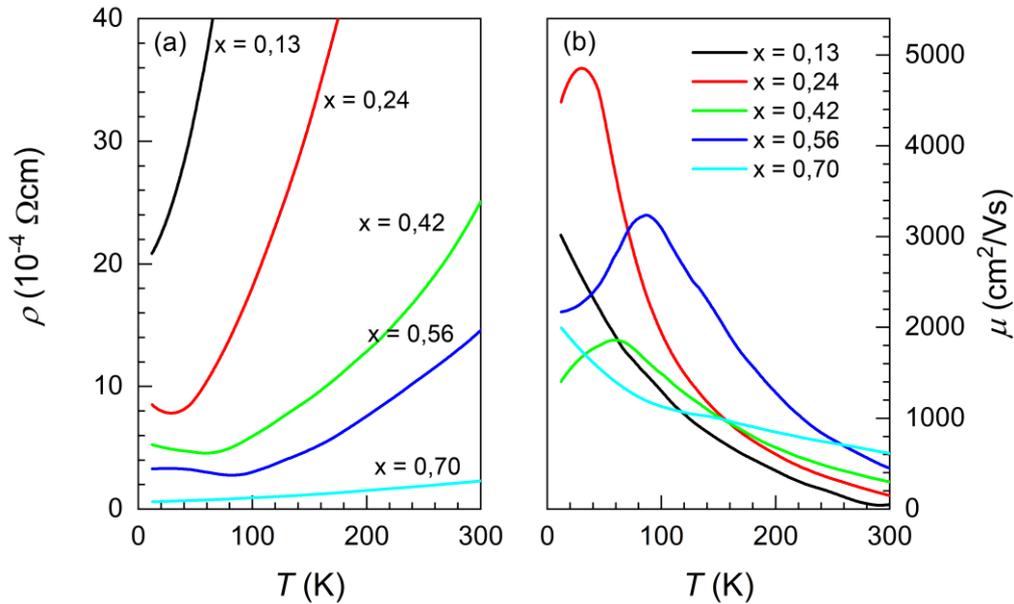
Fonte: Produção do Autor.

temperatura ambiente e, por isso, os pontos de mínimo ou de máximo não aparecem na faixa de temperatura investigada.

Ainda com referência à Figura 5.8(b), observa-se que, próximo da temperatura ambiente, a mobilidade dos portadores de carga aumenta com a concentração de Sn. Esta observação pode estar relacionada com a diminuição da massa efetiva dos portadores: $\mu = \frac{e}{m^*} \bar{\tau}$, onde $\bar{\tau}$ é o tempo de espalhamento médio.

Entretanto, as amostras com $0,56 < x \leq 1$, devido à alta concentração de portadores, apresentam mobilidade reduzida, uma vez que, nesta faixa de concentração, o comportamento elétrico das amostras assemelha-se ao do SnTe, Figura 5.9. Neste caso, o filme de SnTe contém alta densidade de portadores do tipo- p , $p_{Hall} \approx 1,9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, em toda a faixa de temperatura, devido à presença de vacâncias de metal, e a mobilidade tende a saturar em $1\,500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ abaixo de 12 K.

Figura 5.8 – Dependência da resistividade e da mobilidade com a temperatura para os filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ com diferentes composições x .



Nas ligas ternárias de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, as amostras com concentrações de Sn entre $0,24 \leq x \leq 0,56$ apresentam um ponto de mínimo na resistividade, ou de máximo na mobilidade (com $B = 0$), que está associado à inversão de bandas. A diminuição de E_g com o aumento da temperatura também diminui a resistividade das amostras até o ponto onde as bandas se cruzam, que para a liga de $\text{Pb}_{0,76}\text{Sn}_{0,24}\text{Te}$ ocorre em $T = 30 \text{ K}$.

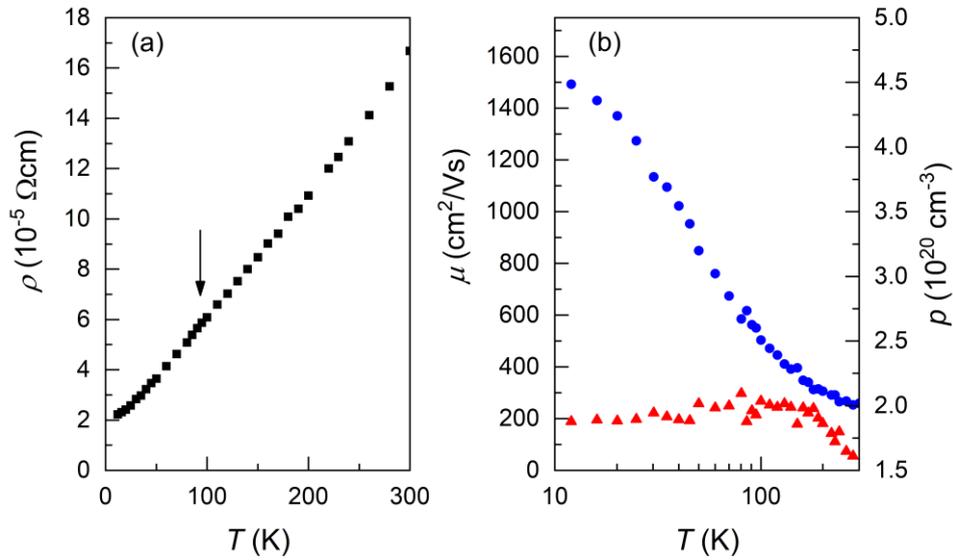
Fonte: Produção do Autor.

5.4 Caracterização elétrica em alto campo magnético

A série completa de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ foi submetida às medições de magnetotransporte, como descrito na Seção 4.4, com campo magnético de até 30 T.

Neste caso, a técnica utilizada para fazer os contatos elétricos foi um pouco diferente em comparação ao exposto na Seção anterior. Na superfície de um pequeno pedaço de amostra, com largura não superior a 4 mm, pontos de contato de In são feitos com o auxílio de um ferro de solda, com uma ponta cônica de 0,2 mm, reservado à soldagem com In. Após a execução dos quatro pontos, o conjunto é aquecido a 180°C , durante 5 min, dentro de uma câmara em atmosfera inerte de argônio para facilitar a difusão do In na amostra sem oxidá-la. Depois de feito os pontos de contato de In na superfície da amostra, eles são interligados aos conectores do porta-amostra por meio de fio de ouro com diâmetro de $10 \mu\text{m}$ e cola prata.

Figura 5.9 – Caracterização elétrica do filme de SnTe entre 12 e 300 K.



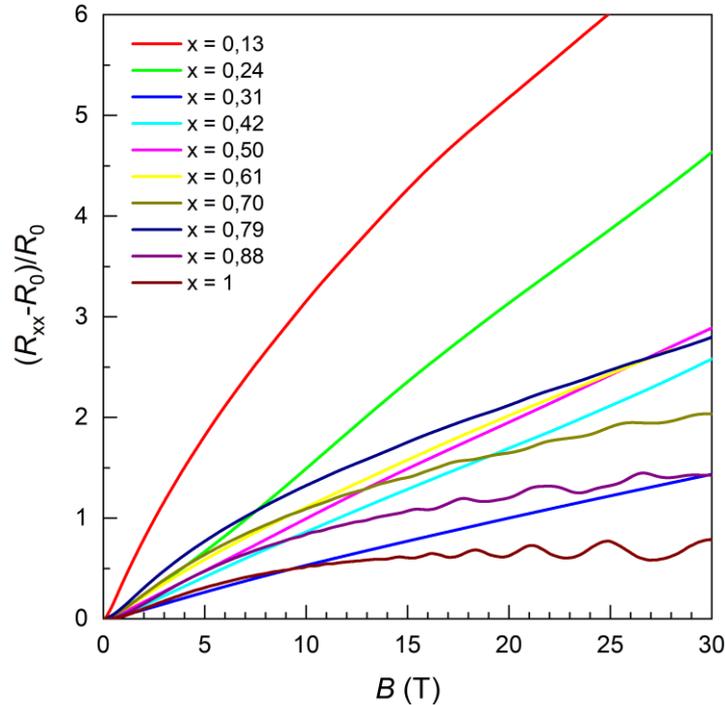
O gráfico (a) mostra o crescimento monotônico, quase linear, da resistividade, ρ , com a temperatura e o gráfico em (b) mostra a mobilidade Hall, μ , indicada por círculos azuis e a concentração de portadores do tipo- p , denotada por triângulos vermelhos, em função da temperatura mensurada com campo magnético de 0,7 T. O valor da mobilidade satura em 1500 cm^2/Vs em 12 K e o filme de SnTe apresenta alta densidade de portadores do tipo- p , $1,9 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, em toda a faixa de temperatura. A seta em (a) assinala a temperatura de transição entre a fase cúbica e a romboédrica no SnTe.

Fonte: Produção do Autor.

A magnetorresistência longitudinal, R_{xx} , que se opõe à passagem de corrente elétrica entre contatos adjacentes, semelhante à disposição geométrica ilustrada na Figura 4.2(a), foi primeiramente mensurada a 4,2 K com o vetor campo magnético aplicado perpendicularmente à superfície das amostras. Os valores de R_{xx} normalizados, $(R_{xx}-R_0)/R_0$, onde R_0 refere-se ao valor de resistência elétrica com $B = 0$, em função do campo magnético, estão expostos no gráfico da Figura 5.10 para toda a faixa de concentração de Sn. Observa-se, com clareza, que nas ligas ternárias com $x \geq 0,70$, a variação da resistência em função do campo magnético apresenta as oscilações de Shubnikov-de Haas (SdH), discutidas na Seção 4.5. Conforme a concentração de Sn aumenta, a amplitude das oscilações também cresce de modo que a mais intensa é obtida para a liga binária SnTe, $x = 1$.

Em todas as amostras a magnetorresistência transversal R_{xy} apresenta um comportamento aproximadamente linear em função do campo magnético aplicado. Como a constante Hall, R_H , é o coeficiente angular da curva R_{xy} em função de B/t (Equação (4.16)) no regime

Figura 5.10 – Magnetorresistência longitudinal R_{xx} normalizada em função do campo magnético aplicado para os filmes de $Pb_{1-x}Sn_xTe$.



A variação da magnetorresistência longitudinal a 4,2 K em função do campo magnético aplicado perpendicularmente à superfície da amostra, apresenta oscilações de Shubnikov-de Haas em filmes de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ com $x \geq 0,70$. A amplitude das oscilações aumenta com a composição x de Sn até o SnTe, que apresenta as oscilações mais intensas.

Fonte: Produção do Autor.

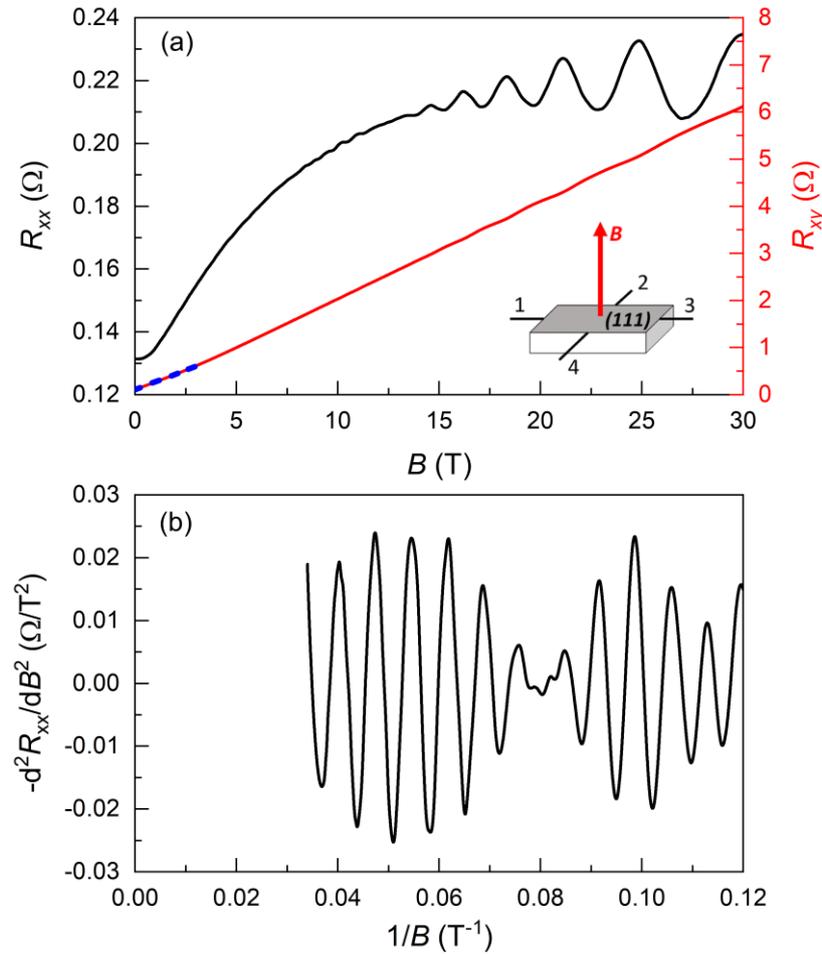
de baixos campos magnéticos, o ajuste da região em baixo campo ($1 \leq B \leq 3$ T), pode ser utilizado para calcular a densidade de portadores majoritários e sua mobilidade (Equação (4.17)). Os valores encontrados por este método corroboraram com os resultados obtidos na Seção 5.3.

A próxima Seção é dedicada ao filme binário SnTe por ter apresentado as oscilações de SdH mais intensas.

5.4.1 Magnetorresistência para o SnTe

A resistência longitudinal, R_{xx} , e a resistência Hall, R_{xy} , mensuradas para o filme de SnTe à temperatura de 4,2 K, em função da intensidade do campo magnético B , aplicado perpendicularmente ao plano (111) da superfície da amostra, estão mostrados na Figura

Figura 5.11 – Oscilações quânticas na magnetorresistência do SnTe a 4,2 K.



O gráfico em (a) mostra as magnetorresistências longitudinal, R_{xx} , e transversal (Hall), R_{xy} , mensuradas a 4,2 K em função do campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano (111) da amostra. A linha tracejada azul corresponde ao ajuste linear de R_{xy} para $B < 3$ T. Para destacar as oscilações, representa-se em (b) a segunda derivada de $R_{xx}(B)$ em função do inverso do campo magnético ($1/B$), onde um nítido padrão de batimento pode ser observado.

Fonte: Produção do Autor.

5.11(a). Observa-se que a resistência transversal exibe um comportamento linear, sobreposto com oscilações de pequena amplitude. O ajuste linear na região de baixo campo ($B < 3$ T), assinalado pela linha tracejada azul, confirma a mesma densidade de portadores ($p_{Hall} = 1,9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) e mobilidade ($\mu = 1500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), já determinadas na Seção anterior. Como citado, a resistência longitudinal, apresenta oscilações de SdH claras e bem definidas. Na Figura 5.11(a), é possível distinguir facilmente um primeiro conjunto de oscilações menos intensas entre 8 e 12 T e um segundo conjunto mais intenso entre 12 e 30 T.

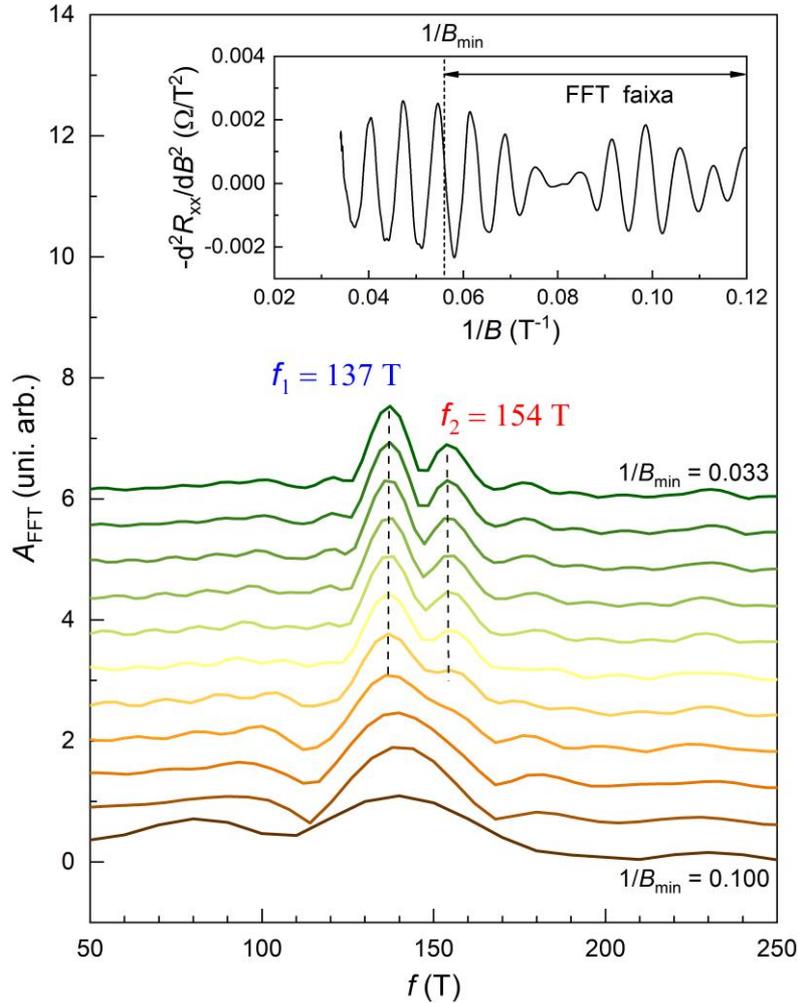
Para salientar as oscilações e evidenciar a sua periodicidade com o inverso do campo magnético, a segunda derivada da resistência longitudinal ($-d^2R_{xx}/dB^2$) está representada em função de $1/B$ na Figura 5.11(b). Matematicamente, quando duas oscilações com frequências pouco diferentes são somadas, gera-se um padrão de interferência no qual a intensidade da onda resultante sofre variação, aumentando e diminuindo alternadamente, e, portanto, assumindo o formato de um sinal de batimento. Neste gráfico, a formação de um padrão de batimento é claramente visível, indicando a presença de, pelo menos, duas componentes oscilatórias com frequências muito próximas.

Com o objetivo de discernir quais são as frequências envolvidas nas oscilações de SdH, a transformada rápida de Fourier (FFT, *Fast Fourier Transform*) foi aplicada aos dados apresentados no gráfico da Figura 5.11(b). Esta técnica faz uso de um algoritmo numérico que converte as oscilações de SdH em uma representação no domínio das frequências. A Figura 5.12 apresenta a evolução do espectro FFT assim que o intervalo do inverso do campo magnético ($1/B$), onde a transformada é calculada, é varrido entre $1/B_{\min} \leq 1/B \leq 0,12$ (veja inserto na figura). Pode-se ver claramente que o pico em 140 T, obtido para o intervalo $0,10 \leq 1/B \leq 0,12 \text{ T}^{-1}$, evolui para duas frequências principais $f_1 = 137 \text{ T}$ e $f_2 = 154 \text{ T}$ bem definidas assim que $1/B_{\min}$ é varrido até $0,033 \text{ T}^{-1}$, ou seja, quando uma ampla faixa de campo ($8 \leq B \leq 30 \text{ T}$) é considerada. Isto comprova que, o padrão de batimento é formado pela soma de duas magnetorresistências longitudinais que oscilam com frequências f_1 e f_2 próximas.

5.4.1.1 Massa efetiva ciclotrônica

Como foi visto na Seção 4.5, a massa efetiva ciclotrônica dos portadores pode ser extraída a partir da dependência térmica das oscilações de SdH. Para este propósito, a magnetorresistência longitudinal do filme de SnTe com B aplicado perpendicularmente à superfície (111) da amostra foi mensurada em temperaturas variando de 4,2 a 150 K. A Figura 5.13 mostra as curvas da segunda derivada ($-d^2R_{xx}/dB^2$) versus $1/B$ para temperaturas distintas aumentando de 4,2 a 80 K. Observa-se nesse gráfico que mesmo para altas temperaturas como 80 K as oscilações de SdH do SnTe podem ser distinguidas.

Figura 5.12 – Evolução do espectro de FFT das oscilações SdH do SnTe para várias faixas de campo magnético.

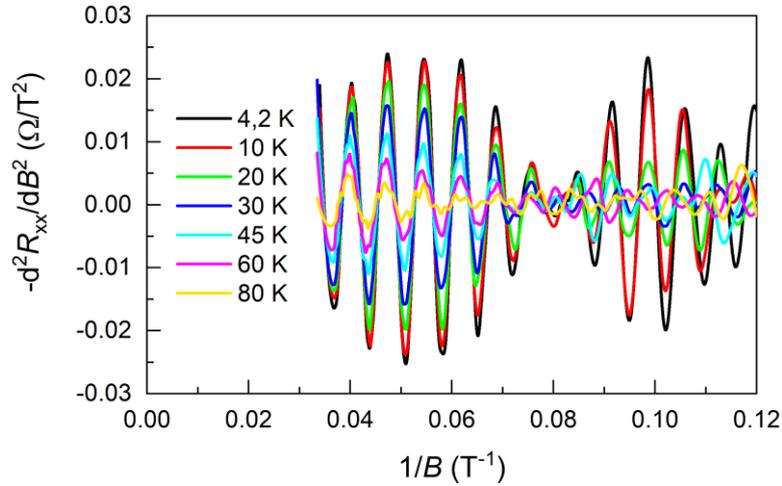


O espectro de FFT revela as frequências de SdH que compõem as oscilações num determinado intervalo de inverso do campo magnético. A variação da faixa entre $1/B_{\min} \leq 1/B \leq 0,12$ está exemplificada no inserto. O pico em 140 T ($1/B_{\min} = 0,1$) evolui para duas amplitudes bem definidas com frequências $f_1 = 137$ T e $f_2 = 154$ T assim que $1/B_{\min}$ é varrido até 0,033 T^{-1} , revelando que as oscilações de SdH no filme de SnTe são compostas pela soma de duas componentes

Fonte: Produção do Autor.

Os espectros FFT das curvas apresentadas na Figura 5.13 calculados para o intervalo de $0,033 \leq 1/B \leq 0,12$ T^{-1} são mostrados na Figura 5.14(a), onde vê-se nitidamente o amortecimento término da amplitude das frequências f_1 e f_2 . O terceiro pico observado em 118 T pode ser descartado exatamente por não apresentar um amortecimento térmico consistente. Dessa forma, ele é tratado como um artefato da análise FFT. Como detalhado na Seção 4.5, o perfil do amortecimento em função da temperatura, Figura 5.14(b), pode

Figura 5.13 – Amortecimento térmico das oscilações de SdH do SnTe.



O gráfico mostra a dependência com a temperatura das oscilações de R_{xx} , mensurada no intervalo de 4,2 a 80 K. Conforme a temperatura aumenta, a amplitude das oscilações diminui devido ao espalhamento por fônons.

Fonte: Produção do Autor.

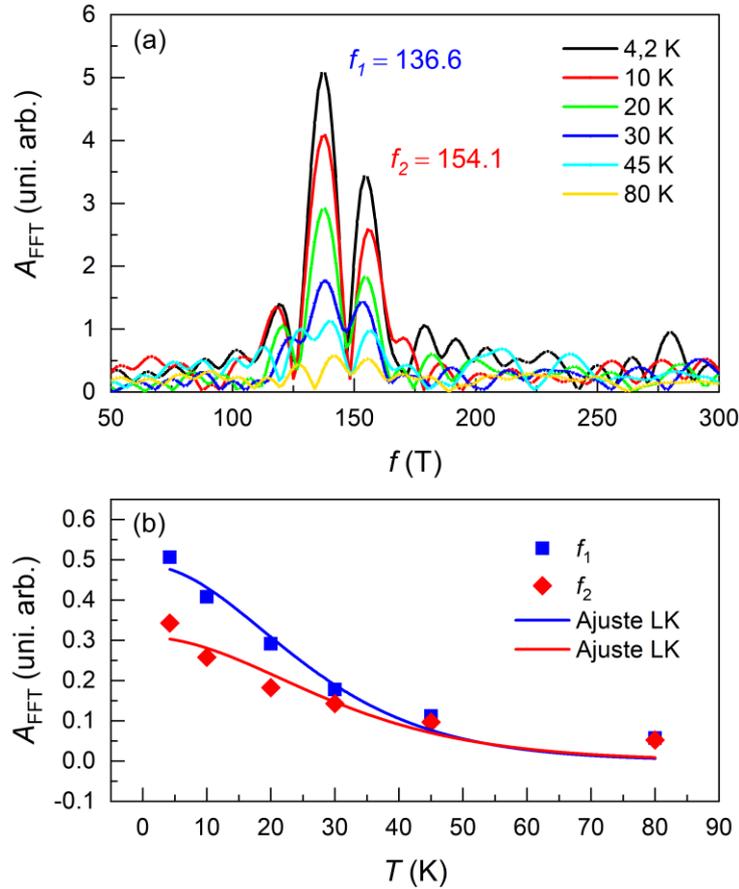
ser ajustado pelo termo termodinâmico da fórmula de Lifshitz-Kosevich, Equação (4.31), usando como parâmetro de ajuste a massa efetiva ciclotrônica, m_c^* . Os ajustes do amortecimento térmico das amplitudes das frequências de oscilação f_1 e f_2 à Equação (4.31) são mostrados como linhas sólidas do gráfico da Figura 5.14(b). Os valores da massa ciclotrônica obtidos do ajuste para as frequências f_1 e f_2 foram $m_1 = (0,077 \pm 0,005) m_e$ e $m_2 = (0,067 \pm 0,008) m_e$, respectivamente, onde m_e é a massa do elétron livre. Estes valores são muito próximos dos valores encontrados na literatura para o SnTe [35][36][37][38].

5.4.1.2 Superfície de Fermi

Após verificar a presença de duas componentes nas oscilações de SdH nos filmes epitaxiais de SnTe, é fundamental entender se estas oscilações têm origem no canal de condução da superfície ou do volume do filme. Consequentemente, a análise das superfícies de Fermi é primeira etapa para essa investigação.

A Figura 5.15 mostra a representação das superfícies de energia constante dos vales oblíquos e longitudinal do $Pb_{1-x}Sn_xTe$, que, neste caso, são elipses de revolução alongadas ou elipsoides, cujos semi-eixos a , b e c obedecem a relação: $a = c < b$. O fator de

Figura 5.14 – Análise de FFT das oscilações de Shubnikov-de Haas do SnTe em função da temperatura.

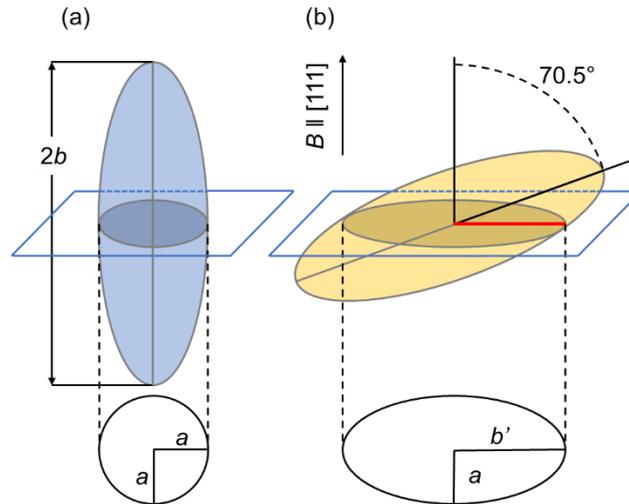


A massa efetiva de cíclotron, m_c^* , dos portadores, associada às oscilações de SdH, pode ser extraída a partir da dependência das amplitudes das frequências com a temperatura. A amplitude dos picos de (a) são locados em (b) para as frequências f_1 e f_2 . As linhas são os melhores ajustes com o termo termodinâmico da equação de Lifshitz-Kosevich (Equação(4.31)), usando como parâmetro de ajuste o valor de m_c^* . Em (a), um terceiro pico, visto em 118 T, é descartado, pois sua intensidade não apresenta um amortecimento regular conforme a temperatura aumenta. Portanto, este pico deve ser tratado como um possível artefato criado pela transformada de Fourier e, por isso, foi desconsiderado nas análises.

Fonte: Produção do Autor.

anisotropia dessas elipses é definido como $K = (b/a)^2$, onde b é o semi-eixo maior e a o menor. Este fator é equivalente à anisotropia entre as massas efetivas, longitudinal $m_{||}$ e transversal m_{\perp} ($K = m_{||} / m_{\perp}$), e corresponde a $K = 8,6$ para o SnTe, fazendo-se uso dos valores encontrados na literatura ($m_{||} = 0,18$ e $m_{\perp} = 0,021$) [42]. Para este valor de K , a relação entre os semi-eixos das elipses é $b = 2,9 a$.

Figura 5.15 – Orientação dos elipsoides de energia constante dos vales longitudinal e oblíquo do $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ em relação à direção [111].



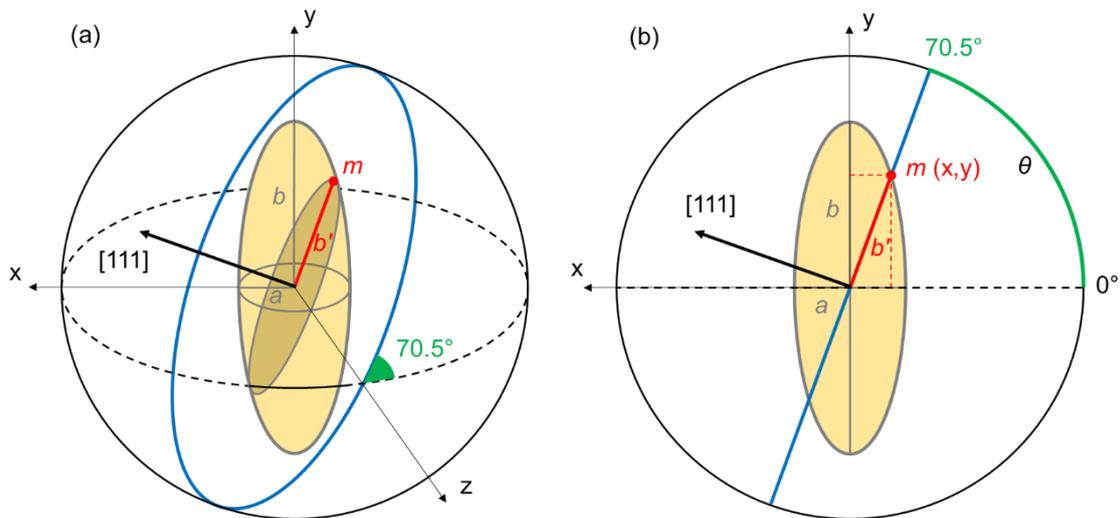
Representação das seções transversais, áreas hachuradas, das superfícies de Fermi elipsoidais do $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, formadas pelo vale longitudinal (a) e oblíquo (b), cujo ângulo de inclinação entre elas é de $70,5^\circ$. Para o composto binário SnTe , com anisotropia $K = 8,6$, a razão entre as áreas da seção transversal intermediária dos elipsoides é $S_F^O/S_F^L = 2.1$.

Fonte: Produção do Autor.

De acordo com a relação de Onsager, Equação (4.29), a frequência, f , das oscilações é diretamente proporcional à área, S_F , da seção transversal da superfície de Fermi, perpendicular ao campo magnético. Para um campo magnético, B , aplicado paralelo à direção [111], a área da seção transversal intermediária do elipsoide, com respeito ao vale longitudinal, é uma área circular: $S_F^L = \pi a^2$, vista na Figura 5.15(a). Por outro lado, devido à inclinação de $70,5^\circ$ entre o elipsóide oblíquo e o longitudinal, a área da seção transversal do elipsoide oblíquo é uma elipse com o semi-eixo menor igual a a e o semi-eixo maior igual a b' , onde $S_F^O = \pi a b'$, Figura 5.15(b).

O comprimento de b' é dado pelo ponto, m , de intersecção da seção transversal intermediária do elipsoide com a superfície de Fermi, Figura 5.16(a), levando-se em consideração que o campo magnético é aplicado na direção [111]. Em uma projeção bidimensional, resultante do rebatimento dessa figura no plano xy , observa-se que o ponto m , com coordenadas (x,y) , é o ponto de cruzamento, no primeiro quadrante, entre a superfície de Fermi, dada pela equação da elipse, $\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1$, com a reta $y = x \tan \theta$, como mostra a Figura 5.16(b). Deste modo, obtém-se que:

Figura 5.16 – Área da seção transversal do elipsóide oblíquo.



A imagem em (a) representa o elipsóide oblíquo alinhado com a direção [010]. A elipse hachurada, com semi-eixo maior b' e semi-eixo menor a , corresponde à seção transversal do plano secante, representado em azul, perpendicular à direção [111]. O ponto m é a interseção desta área com a superfície do elipsóide. Em (b) vê-se a projeção dessa imagem rebatida no plano xy , onde o comprimento b' é a hipotenusa do triângulo retângulo de catetos x e y .

Fonte: Produção do Autor.

$$x = \left(\frac{a^2 b^2}{b^2 + a^2 (\tan \theta)^2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (5.4)$$

De acordo com este raciocínio, o comprimento de b' corresponde ao valor da hipotenusa do triângulo retângulo de catetos x e y :

$$b' = (x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}}. \quad (5.5)$$

Usando a razão de aspecto $b/a = 2,9$ e as relações geométricas descritas acima, tem-se:

$$b' = 0,74 b \text{ ou } S_F^O = 2,1 S_F^L. \quad (5.6)$$

Portanto, supondo-se que a frequência menor, $f_1 = 137$ T, refira-se ao vale longitudinal no volume e levando-se em consideração a relação de Onsager, a frequência originária dos vales oblíquos deve ser 2,1 vezes maior do que a frequência do vale longitudinal, ou seja, a frequência do vale oblíquo deveria ser próximo de 288 T. Deste modo, como a razão entre as frequências mensuradas, $f_2 / f_1 = 1,12$, pode-se afirmar com segurança que nenhum dos picos no espectro de FFT são produzidos pelos vales oblíquos.

5.4.1.3 Origem das oscilações

A análise da magnetorresistência em função do ângulo de incidência do campo magnético aplicado tem sido usualmente utilizada para diferenciar a condução pela superfície da condução pelo volume por meio da dependência angular das oscilações Shubnikov-de Haas. No caso ideal da condução acontecer somente na superfície do material, apenas a componente do campo magnético perpendicular a esta superfície iria induzir as oscilações quânticas. Dessa forma, a dependência angular de uma determinada frequência das oscilações SdH devido aos estados de superfície seguiria o comportamento de $1/\cos\theta$.

Para identificar a origem das frequências f_1 e f_2 observadas nas oscilações de SdH na amostra de SnTe, investigou-se a dependência da magnetorresistência, R_{xx} , com o ângulo de incidência θ do campo magnético aplicado, conforme esquematizado na Figura 4.6(b). O ângulo $\theta = 0$ ($\theta = 90^\circ$) significa que o campo magnético B é aplicado perpendicular (paralelo) à superfície (111) do filme.

Na Figura 5.17(a) vê-se a segunda derivada de $R_{xx}(B)$ medida para o filme de SnTe em função de $1/B_\perp$ ($B_\perp = B \cos \theta$) para ângulos de inclinação θ entre 0 e 60° . Como indicado pelas linhas tracejadas, observa-se que os extremos das oscilações ficam na mesma posição $1/B_\perp$ assim que o ângulo θ é inclinado entre 0 e 50° , mostrando que o padrão de oscilação é reproduzido em função da componente perpendicular do campo magnético para ângulos $\theta \leq 50^\circ$. Acima deste valor angular, as oscilações começam a se desalinhar.

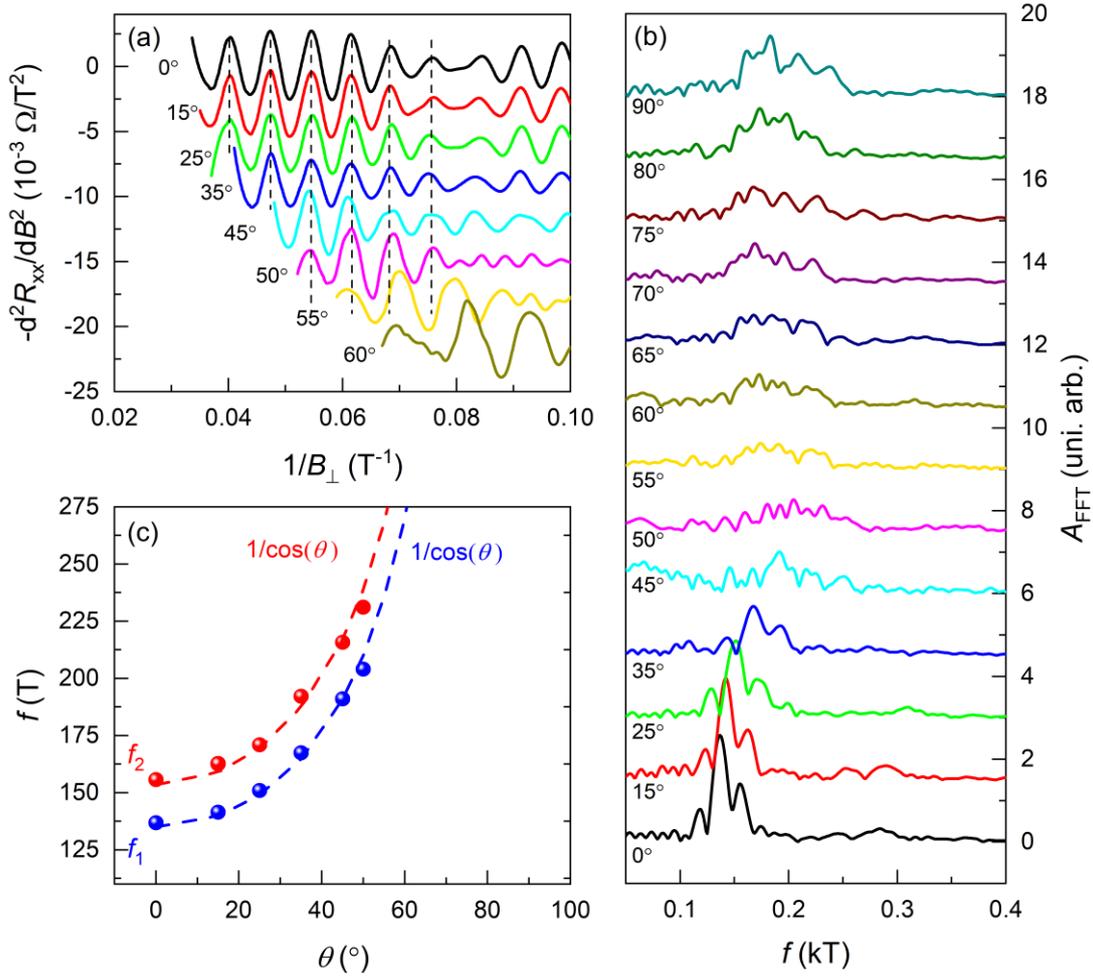
Os espectros de FFT destas e de outras medições com ângulos maiores do que 60° estão mostrados na Figura 5.17(b). Os valores das frequências f_1 e f_2 foram identificados para ângulos de inclinação θ de até 50° e estão dispostos no gráfico da Figura 5.17(c). A identificação dos picos nos espectros FFT para ângulos θ maiores que 50° não foi possível

devido à presença de um número grande de picos de intensidade equivalente. Esses outros picos podem estar relacionados aos vales oblíquos que passam a ser observáveis e podem estar misturados com os seus harmônicos. Portanto, a análise dos espectros FFT para essa região angular mostra-se não confiável.

A evolução gradual das frequências f_1 e f_2 em função do ângulo de incidência do campo magnético até 50° se ajusta bem com a dependência $1/\cos\theta$, como mostrado nas linhas tracejadas da Figura 5.17(c), sugerindo um transporte de carga somente pelo canal de superfície. Esta dependência angular com $1/\cos\theta$ é usada na literatura como um indicador do transporte de cargas em canal bidimensional e conseqüentemente é atribuído à presença de estados de superfície como reportado, por exemplo, para TIs 3D baseados em compostos de bismuto (Bi_2Te_3 e Bi_2Se_3) [28][29][30][31][32][33][34]. Porém, como o SnTe possui superfícies de Fermi elipsoidais, as oscilações de SdH produzidas pelo volume devem também apresentar este mesmo comportamento. O gráfico da Figura 5.18 mostra a área da seção transversal perpendicular ao campo magnético (S_F) em função do ângulo de inclinação θ para o elipsoide com anisotropia $b/a = 2,9$ (igual à do SnTe). Observe que para ângulos θ de até 50° a área S_F desse elipsoide também segue o comportamento de $1/\cos\theta$. Conseqüentemente, apenas com esta análise não é possível distinguir conclusivamente se as duas frequências de SdH observadas para o filme de SnTe são originárias de canais de condução no volume ou na superfície.

Para obter informações detalhadas das oscilações de SdH e, com isso, entender a origem das oscilações, a componente oscilatória ΔR_{xx} da magnetorresistência longitudinal foi isolada pelo método da subtração da linha de fundo. Neste método, a magnetorresistência de fundo, representado pela linha verde na Figura 5.19(a), é obtida da média entre as duas curvas envelopes (linhas tracejadas em laranja) definidas pela interpolação dos extremos das oscilações, máximos e mínimos, de R_{xx} (linha sólida preta). Deste modo, ΔR_{xx} é adquirido pela subtração da linha de fundo da resistência medida. A Figura 5.19(b) mostra a componente oscilatória normalizada $\Delta R_{xx}/R_0$, onde R_0 é o valor de R_{xx} mensurado em $B = 0$, em função de $1/B$, na qual observa-se uma variação da amplitude de oscilação em torno do valor zero de acordo com o padrão de batimento já observado com clareza na curva da segunda derivada, Figura 5.11(b).

Figura 5.17 – Evolução da dependência angular das oscilações de SdH do SnTe.

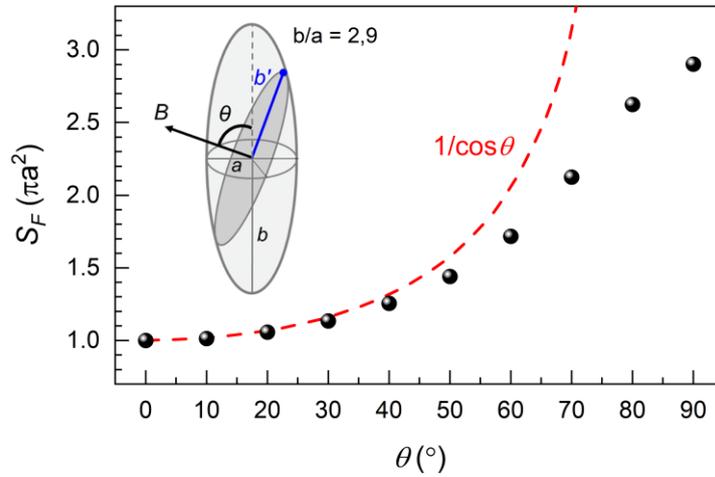


O gráfico em (a) mostra a segunda derivada de $R_{xx}(B)$ em função do inverso da componente perpendicular do campo $1/B_{\perp}$, onde $B_{\perp} = B \cos \theta$. A temperatura de medição manteve-se fixa em 4,2 K. As curvas foram deslocadas para melhor visualização. De zero a 50° , como indicado pelas linhas tracejadas, as oscilações seguem o mesmo padrão, acima desse valor os extremos das oscilações começam a se deslocar, indicando que as oscilações passam a não depender somente de B_{\perp} . O gráfico em (b) exibe a evolução das amplitudes do espectro de FFT conforme a ângulo de incidência θ do campo magnético varia de 0 a 90° . O gráfico em (c) mostra a posição dos picos mais intensos dos espectros de FFT (b) em função de θ . De zero a 50° , é possível seguir a variação das duas frequências principais, f_1 e f_2 , e ver que elas possuem um comportamento igual a $1/\cos\theta$. Durante a varredura do ângulo θ , a direção da corrente elétrica manteve-se constante de modo que em $\theta = 90^{\circ}$ o campo magnético é perpendicular à corrente ($I \perp B \parallel (111)$).

Fonte: Produção do Autor.

A curva $\Delta R_{xx}/R_0$ pode ser calculada pela equação completa de Lifshitz-Kosevich, Equação (4.30). O processo de ajuste da curva calculada à curva experimental $\Delta R_{xx}/R_0$ mensurada a 4,2 K foi realizado usando as massas efetivas ciclotrônicas encontradas

Figura 5.18 – Variação na área da seção transversal do elipsoide longitudinal em função do ângulo de inclinação θ do campo magnético aplicado.



Aumento na área da seção transversal (S_F) perpendicular à direção do campo magnético do elipsoide longitudinal em função do ângulo de incidência θ . Os valores da área ajustam-se à curva $1/\cos\theta$ até $\sim 50^\circ$, desviando-se dela para ângulos superiores.

Fonte: Produção do Autor.

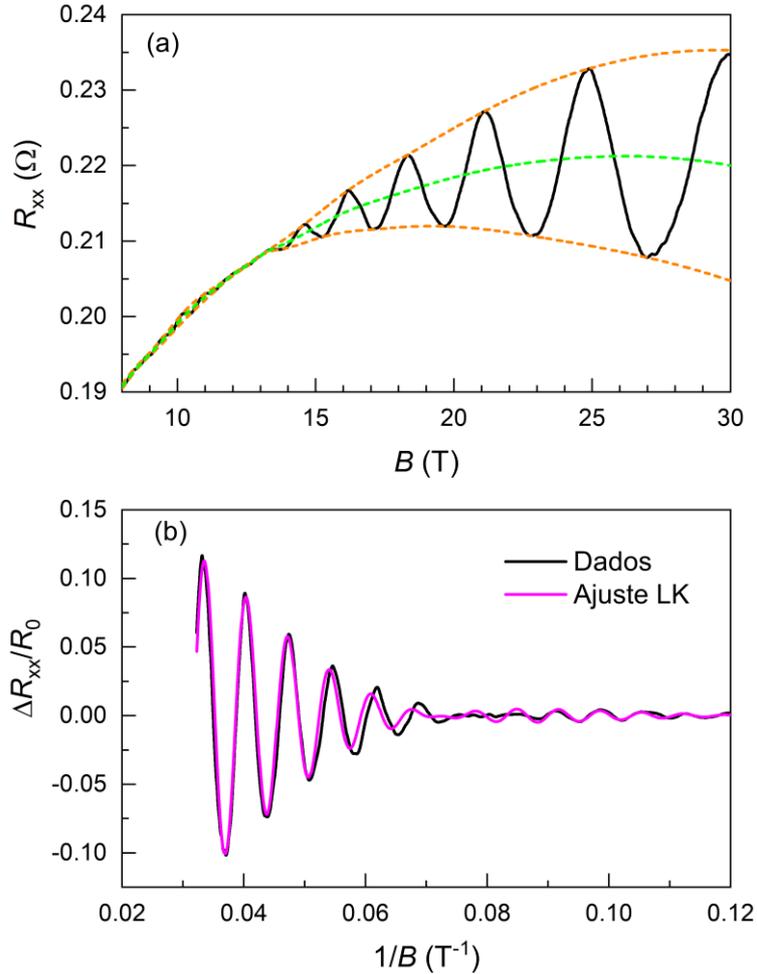
anteriormente (Seção 5.4.1.1). Além disso, para obter o melhor ajuste foi necessário considerar a soma de dois termos cosseno com duas frequências diferentes (f_1 e f_2) e dois deslocamentos de fase ($\beta_1 - \delta$ e $\beta_2 - \delta$). A curva calculada que melhor se ajustou aos dados experimentais é mostrada pela linha magenta na Figura 5.19(b). Os parâmetros obtidos depois do melhor ajuste foram $f_1 = 137$ T, $f_2 = 154$ T, $\beta_1 - \delta = 0,03$, $\beta_2 - \delta = 0,21$, e $T_D = 46$ K. Os valores das duas frequências obtidas pelo ajuste LK são idênticas aos encontrados na análise de FFT, confirmando o resultado.

A temperatura de Dingle T_D no termo do decaimento exponencial, $e^{-\lambda_D}$, representa o amortecimento das oscilações com $1/B$. Com esse parâmetro de ajuste pode-se obter a mobilidade pela relação:

$$\mu = e\tau/m^* = e\hbar/2\pi mk_B T_D, \quad (5.7)$$

onde τ é o tempo de espalhamento dos portadores e m^* é a massa efetiva na qual $m^* = (m_\perp^2 m_\parallel)^{1/3} = 0,043 m_e$, usando $m_\perp = 0,021 m_e$ e $m_\parallel = 0,18 m_e$ [42]. Um valor de

Figura 5.19 – Obtenção e ajuste da componente oscilatória SdH do SnTe à equação Lifshitz-Kosevich.



O gráfico em (a) mostra a magnetorresistência $R_{xx}(B)$ do SnTe (linha preta) mensurada a 4,2 K juntamente com as curvas envelope (linhas tracejadas laranja) obtidas da interpolação dos extremos das oscilações de SdH. A magnetorresistência de fundo (linha tracejada verde) é a média entre as curvas envelope para máximos e para mínimos. Em (b), a componente oscilatória normalizada $\Delta R_{xx}/R_0$ (linha preta) corresponde à subtração da magnetorresistência de fundo dos dados medidos. A linha magenta corresponde ao melhor ajuste usando-se a equação completa de Lifshitz-Kosevich, Equação (4.17).

Fonte: Produção do Autor.

$\mu = 1080 \text{ cm}^2/\text{V s}$ é obtido para $T_D = 46 \text{ K}$, ou seja, próximo do valor encontrado nas medições da mobilidade Hall, $\mu_{Hall} = 1500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (Seção 5.3).

As duas componentes oscilatórias, necessárias para obter o melhor ajuste com a equação Lifshitz-Kosevich, estão expostas separadamente na Figura 5.20(a) e Figura 5.20 (b). O diagrama dos níveis de Landau é obtido atribuindo-se valores inteiros N aos mínimos das

oscilações em função de $1/B$. A Figura 5.20(c) mostra o diagrama de Landau para as componentes oscilatórias da frequência mais baixa f_1 (símbolos azuis) e da frequência mais alta f_2 (símbolos vermelhos) juntamente com o respectivo ajuste linear (linhas azul e vermelha). A partir desse diagrama pode-se obter o fator de fase ($\beta - \delta$) pela interseção da extrapolação do ajuste linear dos mínimos das oscilações com o eixo N (veja o inserto na Figura 5.20(c)). Usando-se este procedimento, os seguintes valores $\beta_1 - \delta = -0,01$ e $\beta_2 - \delta = -0,22$ foram encontrados para as componentes oscilatórias de baixa e alta frequência, respectivamente. Como esperado, estes fatores de fase são muito próximos aos valores obtidos pelo ajuste LK.

Os portadores de carga nos estados de superfície comportam-se como férmions de Dirac. Sendo assim, a componente oscilatória de baixa frequência ($f_1 = 137$ T) pode ter sido produzida por férmions normais, ou elétrons, pois o valor do seu deslocamento de fase $\beta_1 - \delta = 0,03$ é muito próximo de $0 \pm 1/8$ que, por definição, corresponde a uma fase Berry trivial. Essa interpretação, associada à análise da razão entre as áreas da seção transversal das superfícies de Fermi, comprova que essa frequência tem origem no vale longitudinal do volume do SnTe.

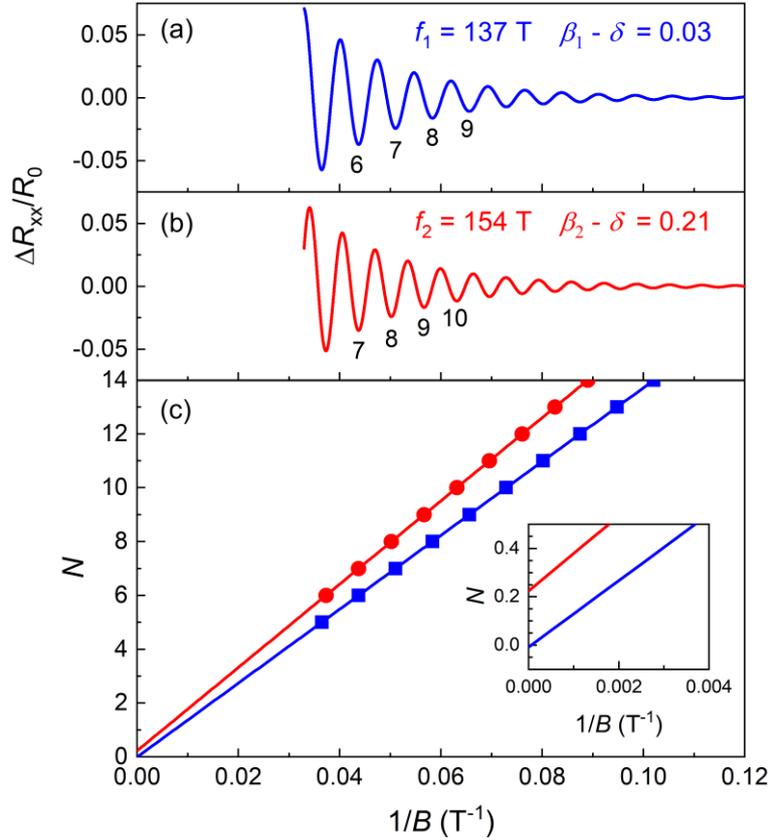
O fator de fase $\beta_2 - \delta = 0,21$ encontrado para a componente oscilatória de alta frequência ($f_2 = 154$ T), também sugere que ela não se origina no transporte bidimensional atribuído aos estados de superfície, já que o valor esperado, $1/2 \pm 1/8$, [65][66][64] para os férmions de Dirac não triviais, é diferente do encontrado.

Outra forma possível de analisar a origem das oscilações é pelo cálculo da concentração de portadores a partir das frequências. Supondo-se um transporte de portadores de carga num canal bidimensional, o número equivalente de buracos por unidade de volume é dado por [62]:

$$p_{eq.} = \frac{p_{2D}}{t} = \frac{k_F^2}{4\pi} \frac{1}{t}, \quad (5.8)$$

onde t é a espessura do filme e k_F é o raio da superfície de Fermi que se relaciona com a frequência pela relação de Onsager, Equação (4.29). Os valores calculados por essa relação foram $p_{eq.} = 1,6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ para f_1 e $p_{eq.} = 1,8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ para f_2 . Porém estes

Figura 5.20 – Obtenção do diagrama de Landau.



Os gráficos em (a) e (b) mostram as duas componentes oscilatórias usadas para obter o melhor ajuste da magnetorresistência, após subtração de *background*, fazendo-se uso da equação completa de Lifshitz-Kosevich. O diagrama de Landau em (c) é obtido atribuindo-se números inteiros N ao mínimo das curvas de baixa e alta frequências, no qual $N = 1$ é, no limite quântico, o primeiro mínimo da oscilação. As linhas em (c) são os melhores ajustes lineares dos dados, nas quais as extrapolações para $1/B = 0$ intercepta o eixo N em $-0,01$ para a frequência $f_1 = 137$ T e em $0,22$ para a frequência $f_2 = 154$ T, como destacado no inserto da figura. Essas intersecções são muito similares com os fatores de fase $\beta_1 - \delta = 0,03$, $\beta_2 - \delta = 0,21$ obtidos do ajuste LK. É interessante observar que a inclinação das retas é exatamente igual à suas respectivas frequências.

Fonte: Produção do Autor.

resultados são três ordens de grandeza menores do que a concentração de buracos para um único elipsoide, obtida pela relação [62]:

$$p_{3D} = \frac{k_{F1}^2 k_{F2}}{3\pi^2}, \quad (5.9)$$

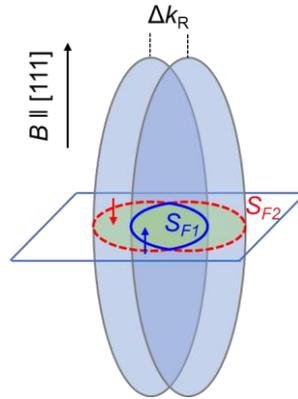
onde $k_{F2} / k_{F1} = 2,9$ para SnTe. O que resulta em $p_{3D} = 2,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ para f_1 e $p_{3D} = 3,1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ para f_2 . A grande diferença entre os resultados sugere que os portadores não se originam de estados bidimensionais. Portanto, junto com a interpretação da análise da fase de Berry, o transporte bidimensional via estados de superfície nos filmes de SnTe se mostrou ser pouco provável.

Outra possível explicação para a existência de oscilações de SdH formadas por duas componentes oscilatórias com frequências próximas é a separação do *spin* causada pelo efeito Rashba, Seção 4.6. Um padrão de batimento nas oscilações de SdH, semelhante ao observado neste trabalho para o SnTe, é comumente observado em sistemas bidimensionais com quebra de simetria como, por exemplo, em poços quânticos de InAs/GaSb com polarização de porta [73][74]. Entretanto, em sistemas volumétricos, como no composto ternário de BiTeI, também foi detectado dois conjuntos de oscilações de SdH sobrepostas, originárias de um contorno de Fermi interno e outro externo devido ao efeito Rashba [63]. De acordo com a literatura, a presença deste efeito também deve resultar adicionalmente em uma fase de Berry não nula [74], como foi observado aqui para ambas as componentes oscilatórias.

A Figura 5.21 ilustra a separação Δk_R do elipsoide longitudinal do SnTe devido ao efeito Rashba causada pelas duas orientações de *spin*. Esta configuração cria os contornos de Fermi interno e externo que delineiam as áreas de seção transversal S_{F1} e S_{F2} , que podem levar a duas componentes oscilatórias de frequências próximas nas oscilações quânticas da magnetorresistência. Essas áreas com *spins* separados também apresentam o comportamento $1/\cos\theta$ observado na Figura 5.17. Para produzir a razão entre as frequências $f_1 / f_2 = S_{F1} / S_{F2} = 1,12$ observada nas oscilações para o filme de SnTe, a separação entre os elipsoides devido ao efeito Rashba deve ser $\Delta k_R = 0,006 \text{ \AA}^{-1}$. Este valor é similar ao encontrado ($\Delta k_R = 0,011 \text{ \AA}^{-1}$) por medições ARPES em amostras de $\text{Pb}_{0,54}\text{Sn}_{0,46}\text{Te}$ dopadas com Bi [75]. Entretanto, neste caso a quebra de simetria na superfície produziu bandas bidimensionais Rashba, enquanto nossos dados apontam claramente para um mecanismo volumétrico.

Além disso, outro raciocínio corrobora com a hipótese de que as oscilações de SdH observadas para o SnTe neste trabalho devem vir da separação por efeito Rashba do elipsoide longitudinal volumétrico. Considerando que as frequências f_1 e f_2 são originárias

Figura 5.21 – Representação da separação do elipsoide longitudinal devido ao efeito Rashba.



Representação esquemática da separação Δk_R no elipsoide longitudinal devido à presença de um campo magnético, aplicado paralelamente à direção $[111]$. S_{F1} e S_{F2} representam as áreas das duas seções transversais, interna e externa, respectivamente, correlacionadas ao efeito Rashba que é uma divisão dependente do momento de *spin*.

Fonte: Produção do Autor.

da separação do volume do elipsoide longitudinal devido ao efeito Rashba e que a contribuição dos vales oblíquos, que não foram observados aqui, deve ocorrer na frequência

$$f_0 = \frac{2.1(f_1 + f_2)}{2}. \quad (5.10)$$

Usando a Equação (5.9), a concentração total de portadores é dada por

$$p_{sdH} = p_{3D}(f_1) + p_{3D}(f_2) + 3 p_{3D}(f_0), \quad (5.11)$$

onde o fator 3 refere-se aos três vales oblíquos do SnTe. O que dá $p_{sdH} = 3,2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, valor compatível com o $p_{\text{Hall}} = 1,9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ obtido das medições de efeito Hall.

Uma condição necessária para que ocorra o efeito Rashba é que haja quebra de simetria translacional no sistema físico. No caso do SnTe, o efeito Rashba pode ser causado pela presença de armadilhas para portadores de carga, possivelmente originárias da inhomogeneidade ou desordem na rede cristalina, que quebra a simetria de translação no

potencial cristalino. Uma segunda possibilidade está relacionada com a deformação romboédrica do SnTe a baixas temperaturas, que é esperada acontecer abaixo de 100 K para concentrações de portadores na faixa das amostras deste trabalho [78][79]. Cálculos recentes também indicam que a fase romboédrica do SnTe é fortemente sujeita a separação do momento de *spin* devido ao efeito Rashba [76]. Mais importante, Plekhanov *et al.* [77] demonstraram que a separação Rashba volumétrica no SnTe é também relevante no caso de distorções parciais e pequenas da rede cúbica. Neste cenário, a separação Rashba é relacionada ao caráter ferroelétrico do material, que coexiste com a fase TCI no SnTe.

Em suma, esta pode ser a explicação mais provável para o observado surgimento do padrão de batimento nas oscilações da magnetorresistência R_{xx} do SnTe. Em outras palavras, o efeito Rashba divide o elipsóide longitudinal do SnTe e a sua separação no espaço de momento k produz oscilações de SdH com duas frequências f_1 e f_2 próximas ($f_1 / f_2 = 1,12$) devido à presença do campo magnético intenso.

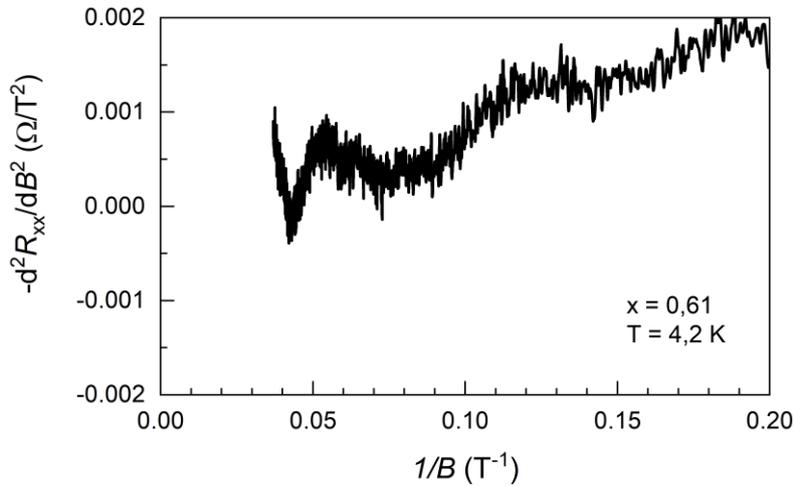
5.4.2 Magnetorresistência para o $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ com $0,70 \leq x \leq 0,88$

As análises da superfície de Fermi e do efeito Rashba no filme de SnTe foi possível graças às medições das intensas oscilações quânticas. Porém, o mesmo não aconteceu para as demais amostras. Observa-se que à medida que a concentração de estanho diminui, a amplitude das oscilações decresce até praticamente desaparecer para $x \leq 0,70$, mesmo em campo magnético muito alto ($B > 15$ T) e baixa temperatura ($T = 4.2$ K). A Figura 5.22 mostra o exemplo de uma oscilação pouco definida e muito ruidosa gerada pela segunda derivada da magnetorresistência encontrada na amostra com $x = 0,61$, que por esse motivo impossibilitou o seu estudo.

Uma causa da supressão das oscilações é o alargamento dos níveis de Landau devido ao espalhamento dos elétrons. Entretanto, essa hipótese só é relevante em amostras com alto grau de impurezas [62], o que não é o caso dessas amostras, que foram obtidas a partir de cargas sintetizadas com pureza de grau eletrônico.

Entretanto, trabalhos anteriores [80][81] mostram ser possível medir oscilações de SdH em ligas volumétricas ou em filmes epitaxiais de PbTe tipo-*n*, com mobilidades próxima de 5×10^5 cm²/Vs a 4.2 K, ou seja, duas ordens de grandeza maior do que o filme com x

Figura 5.22 – Magnetorresistência para o filme de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ com $x = 0,61$.



O gráfico mostra a segunda derivada de $R_{xx}(B)$ para a amostra de $\text{Pb}_{0,39}\text{Sn}_{0,61}\text{Te}$ em função do inverso do campo magnético. Devido ao grande ruído, à pouca definição e pequena amplitude da oscilação, mesmo a 4,2 K, não foi possível realizar as análises de transporte de carga nesta e nas amostras com concentrações menores de estanho.

Fonte: Produção do Autor.

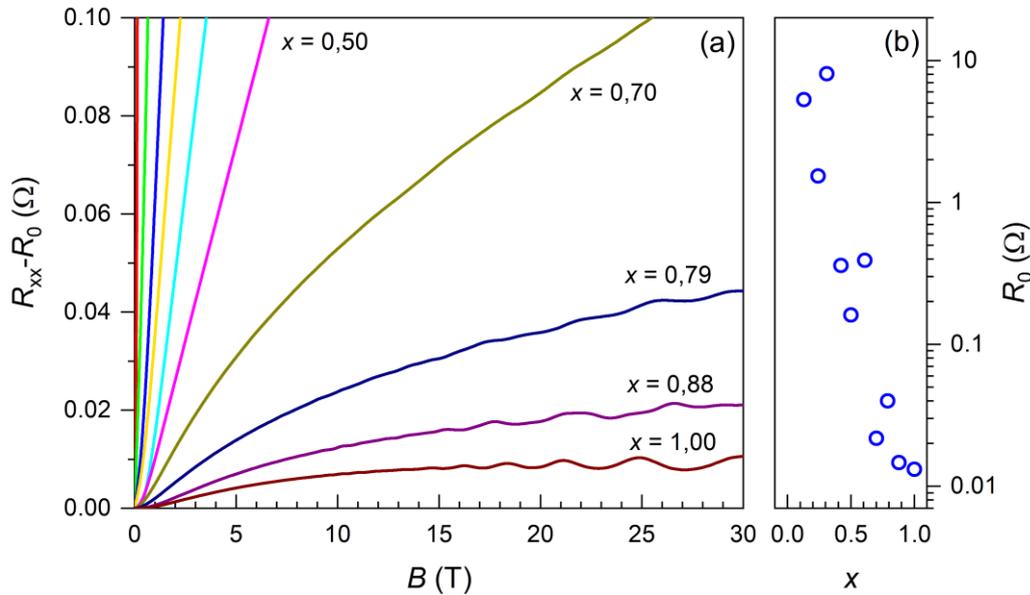
= 0,13. A alta mobilidade dos portadores influencia na formação das órbitas ciclotrônicas, como foi discutido na Seção 4.5, fazendo que a condição $\mu B > 1$ seja mais facilmente atendida, de modo que, quanto maior a mobilidade, menor é a intensidade do campo magnético necessário para a formação dos níveis de Landau. Porém, como $1500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ foi suficiente para gerar oscilações intensas no SnTe, a pequena mobilidade em comparação com outros trabalhos, provavelmente, não é o motivo que impede a observação das oscilações de SdH nas demais amostras.

Entretanto, como as amostras apresentam grande variação na resistividade e na densidade de portadores (Figura 5.7), a alta resistência inicial pode ter prejudicado a medição das oscilações. Como a magnetorresistência pode ser definida por:

$$MR = \frac{|R_{xx} - R_0|}{R_0}, \quad (5.12)$$

onde R_0 é o valor da resistência longitudinal com campo magnético nulo ($B = 0$), quanto maior o valor de R_0 , menor será o sinal medido de MR e, portanto, o efeito SdH é

Figura 5.23 – Desaparecimento das oscilações para concentrações $x \leq 0,70$.



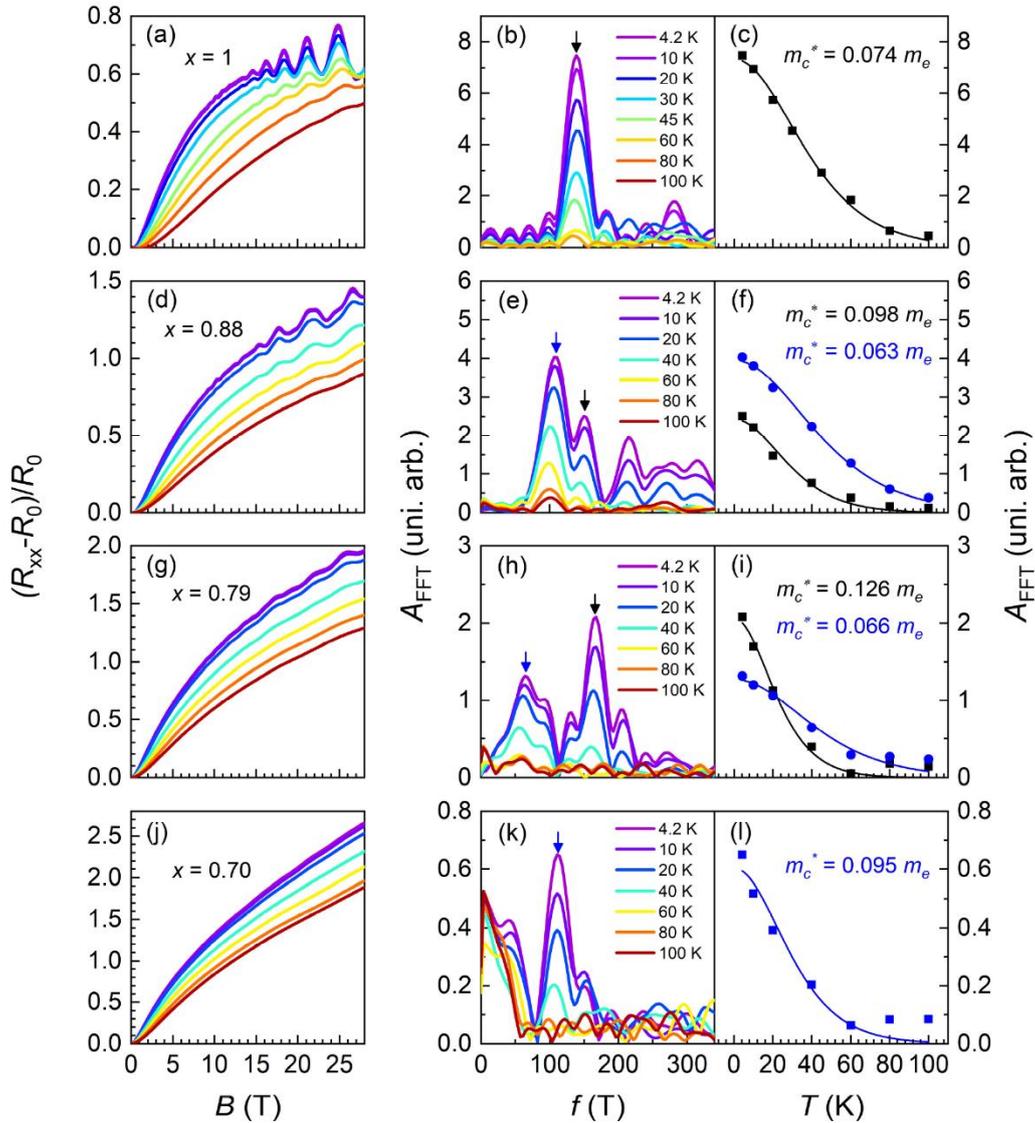
O desaparecimento das oscilações de Shubnikov-de Haas para concentrações $x < 0,70$ nos filmes de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (a) pode estar associado à presença de uma grande resistência elétrica inicial R_0 com campo magnético nulo (b).

Fonte: Produção do Autor.

encoberto por uma grande resistência de fundo, impossibilitando as análises da superfície de Fermi e dos possíveis canais de condução. A Figura 5.23(a) mostra a comparação entre os valores mensurados, deixando claro que o SnTe é a amostra que apresenta menor magnetorresistência de fundo e conseqüentemente menor R_0 , possibilitando a observação mais bem definida das oscilações. Como pode ser visto no gráfico da Figura 5.23(b), a resistência R_0 aumenta exponencialmente com o decréscimo da composição de Sn.

Apesar de serem menos intensas, as amostras com concentração de Sn entre 0,70 e 0,88 ainda exibem oscilações de SdH com amplitude suficiente para analisar o seu amortecimento devido ao aquecimento e, com isso, extrair as massas efetivas ciclôtrônicas. A Figura 5.24 mostra a variação das oscilações e dos picos dos espectros de FFT em função da temperatura, em amostras com $x = 1$; $x = 0,88$; $x = 0,79$ e $x = 0,70$. Após os respectivos ajustes com o termo termodinâmico da equação LK, foi encontrado que a diminuição de Sn na liga faz com que m_c^* aumente de $0,074 m_e$ para $0,095 m_e$. Essa variação na massa ciclôtrônica está relacionada com a mudança da superfície de Fermi em função da composição de Sn.

Figura 5.24 – Extração da massa efetiva ciclotrônica para filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ com $0,70 \leq x \leq 1$.

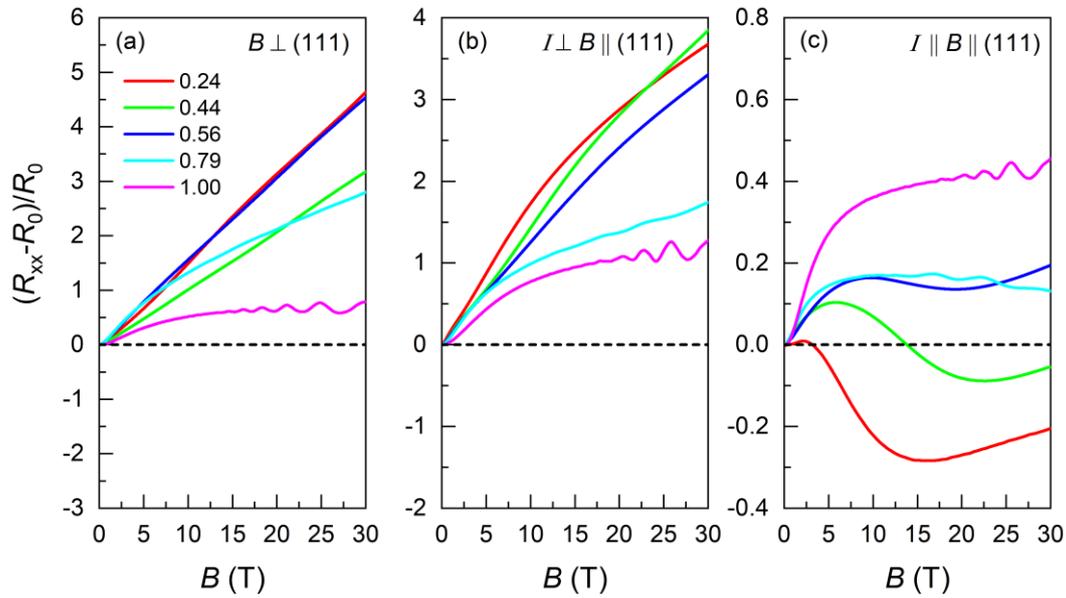


O amortecimento da amplitude das oscilações em função da temperatura: (a), (d), (g) e (j) foi utilizado para extrair as massas efetivas ciclotrônicas dos filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ com x entre 0,70 e 1. Os espectros de FFT (b), (e), (h) e (k) foram obtidos na faixa de $0,035 \leq 1/B \leq 0,07 \text{ T}^{-1}$, para cada amostra. A dependência térmica das respectivas frequências indicadas pelas setas é mostrada por símbolos em (c), (f), (i) e (l) juntamente com linhas sólidas que representam o melhor ajuste com o termo termodinâmico de LK.

Fonte: Produção do Autor.

Embora tenha sido possível realizar a análise da dependência da amplitude de oscilação com a temperatura, o estudo da variação do ângulo de incidência do campo magnético não foi conclusivo para essas amostras.

Figura 5.25 – Comparação da magnetorresistência do $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ em diferentes configurações.



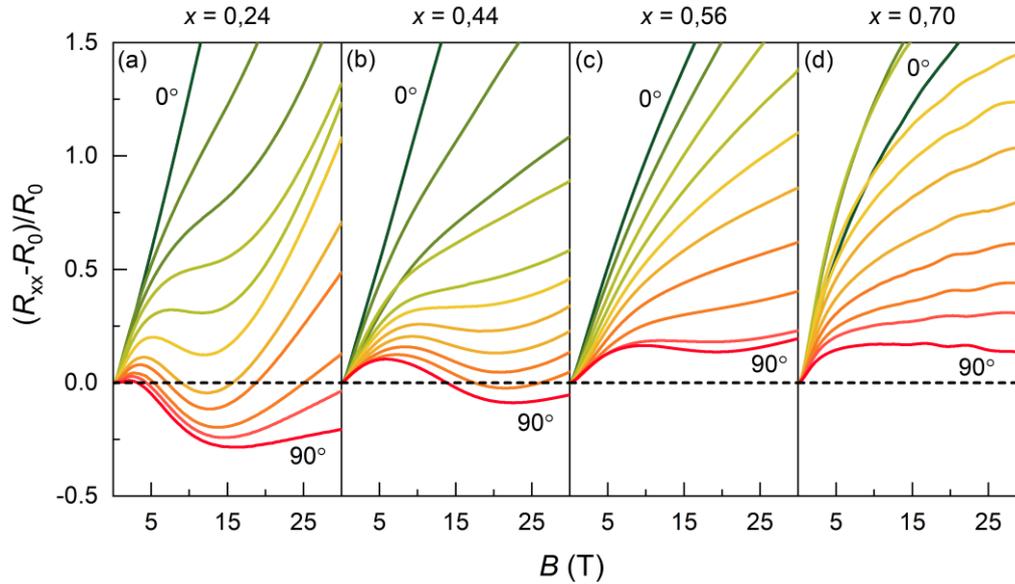
O gráfico em (a) mostra a variação da magnetorresistência em função do campo magnético aplicado perpendicularmente à superfície (111). Nesta configuração, \mathbf{B} é sempre perpendicular à direção da corrente elétrica. Entretanto, com o campo paralelo ao plano (111), \mathbf{I} pode estar paralelo ou perpendicular à \mathbf{B} . No caso $I \perp B \parallel (111)$ mostrado em (b), os resultados são similares aos de (a). Contudo, uma magnetorresistência negativa é observada para $x < 0,56$ quando $I \parallel B \parallel (111)$ (c). O código de cores para as diferentes composições x é o mesmo em todos os gráficos.

Fonte: Produção do Autor.

5.5 Magnetorresistência longitudinal negativa

Durante as medições resistência longitudinal, R_{xx} , exposta nos capítulos anteriores, a disposição dos contatos elétricos estava configurada de modo que o campo magnético paralelo à superfície da amostra ($\theta = 90^\circ$) fosse perpendicular à direção da corrente elétrica, ou seja, $I \perp B \parallel (111)$, como representado na Figura 4.6(b). Os resultados das medições nessa configuração, dispostos na Figura 5.25(b), são similares aos obtidos para o campo perpendicular, $B \perp (111)$, mostrados na Figura 5.25(a). Entretanto, na troca dos pares de contatos para que a direção da corrente seja paralela à direção do campo magnético no plano ($I \parallel B \parallel (111)$), observa-se em amostras com $x < 0,56$ uma magnetorresistência longitudinal negativa (NLMR, *Negative Longitudinal Magnetoresistance*), como exposto na Figura 5.25(c).

Figura 5.26 – Comportamento da magnetorresistência em função do ângulo de incidência θ na configuração $I \parallel B$.



Mantendo-se a temperatura em 4,2 K e a configuração dos contatos de modo que em $\theta = 90^\circ$: $I \parallel B \parallel (111)$, a magnetorresistência longitudinal das amostras com $x < 0,56$, (a) e (b), torna-se negativa com o aumento do ângulo de incidência do campo magnético ($0 \leq \theta \leq 90^\circ$). O mesmo não se observa para as amostras com $x \geq 0,56$, (c) e (d). Apesar do campo magnético estar paralelo à direção da corrente, ainda deve existir uma componente perpendicular da velocidade dos elétrons que cause as oscilações de SdH vistas em (d).

Fonte: Produção do Autor.

Para um melhor entendimento desse fenômeno, a magnetorresistência a 4,2 K na configuração $I \parallel B$ foi mensurada detalhadamente em função do ângulo θ de inclinação do campo magnético. O resultado dessas medições é apresentado na Figura 5.26 para algumas amostras com diferentes composições de Sn. Observa-se uma diminuição anômala de MR à medida que θ varia de 0 a 90° . Para as amostras com $x = 0,24$ e $0,44$, essa diminuição se estende para o lado negativo numa faixa de campo magnético cada vez maior conforme θ se aproxima de 90° .

Esse mesmo fenômeno também foi observado em um trabalho anterior feito por Assaf *et al.* [82] em amostras de $Pb_{1-x}Sn_xSe$. Eles defendem como proposição que esse comportamento é característico de materiais isolantes topológicos dentro do limite quântico, B_0 , quando apenas o nível de Landau mais baixo está semipreenchido. Nesta situação, a redução do *gap* de energia, devido ao aumento do campo magnético, faz com que a curvatura das bandas de condução e de valência diminua causando a redução da

Tabela 5.3 – Limite quântico para os filmes de $Pb_{1-x}Sn_xTe$.

ID	x	p (cm^{-3})	p (m^{-3})	$p/4$ (m^{-3})	B_0 (T)
15088	0,00	2,57E+17	2,57E+23	6,42E+22	6
15090	0,13	9,67E+17	9,67E+23	2,42E+23	15
17004	0,24	1,71E+18	1,71E+24	4,28E+23	22
17005	0,31	1,95E+18	1,95E+24	4,86E+23	24
16028	0,35	2,1E+18	2,1E+24	5,25E+23	25
15093	0,42	8,11E+18	8,11E+24	2,03E+24	61
17006	0,44	6,52E+18	6,519E+24	1,63E+24	53
17007	0,50	6,72E+18	6,72E+24	1,68E+24	54
15094	0,56	8,52E+18	8,52E+24	2,13E+24	63
15095	0,61	1,09E+20	1,09E+26	2,73E+25	346
17008	0,70	5,26E+19	5,26E+25	1,32E+25	213
17009	0,79	2,7E+20	2,7E+26	6,75E+25	633
17010	0,88	2,89E+20	2,89E+26	7,23E+25	662
15086	0,99	2,19E+20	2,19E+26	5,47E+25	550

Valores do limite quântico, B_0 , calculados para cada amostra em função da sua densidade de portadores por vale ($p/4$).

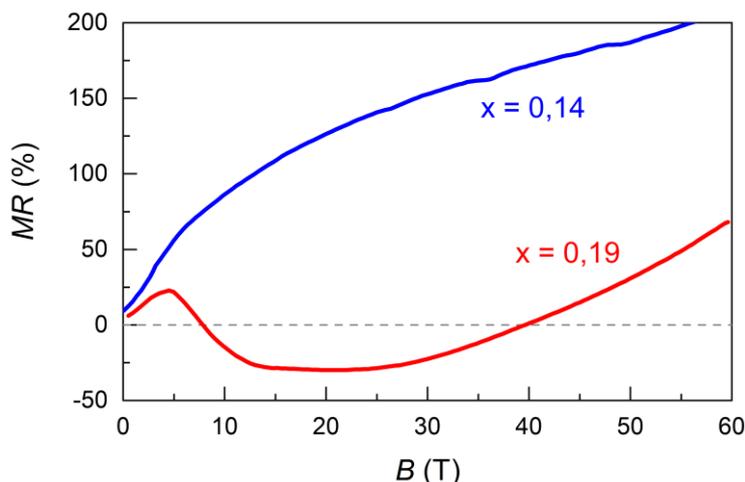
Fonte: Produção do Autor.

massa efetiva dos portadores e, conseqüentemente, aumentando a velocidade de Fermi, o que gera uma diminuição na resistência elétrica, levando à uma magnetorresistência longitudinal negativa. Como pode ser visto na Figura 5.27, a magnetorresistência aumenta continuamente para a amostra de $Pb_{1-x}Sn_xSe$ no regime trivial ($x < 0,16$), enquanto a amostra no regime topológico ($x > 0,16$), embora inicialmente positiva, torna-se negativa em uma larga faixa de campo magnético.

O limite quântico depende apenas da concentração de portadores e pode ser calculado por [83]:

$$B_0 = \frac{\hbar}{e} \left[2\pi^4 \left(\frac{p}{4} \right)^2 \right]^{1/3}, \quad (5.13)$$

Figura 5.27 – Magnetorresistência longitudinal negativa no $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$.



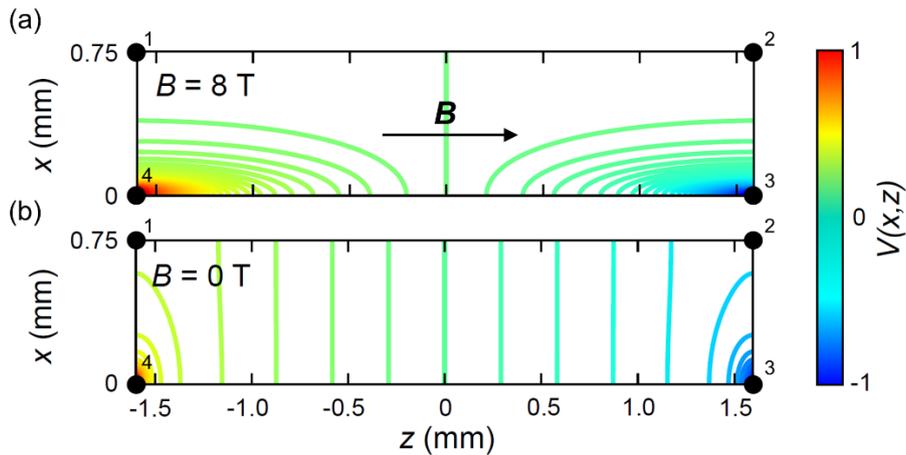
Medições de magnetorresistência longitudinal em filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ na configuração $I \parallel B \parallel (111)$ retiradas do trabalho de Assaf *et al.* [82]. A magnetorresistência (MR) é sempre positiva e crescente para o filme no regime trivial com $x = 0,14$ (linha azul), enquanto que para o filme com $x = 0,19$ (linha vermelha) no regime de isolante topológico a MR inicia-se positiva e torna-se negativa em uma larga faixa de campo magnético, retornando a ser positiva para $B > 40$ T.

Fonte: Adaptado de [82]

onde $p/4$ é o valor da densidade total de portadores (p_{Hall}) dividido pelos quatro vales do $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. Como poder ser visto na Tabela 5.3, dentro do valor máximo de campo magnético (30 T) usado nas medições deste trabalho (Seção 4.4), apenas algumas amostras com baixa densidade de portadores podem alcançar o limite quântico. De modo que os resultados obtidos para o $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ discordam parcialmente dos publicados por Assaf *et al.* [82], mostrando que o argumento usado por esses autores não pode ser generalizado para os isolantes topológicos.

O filme de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ com $x = 0,24$, Figura 5.26(a), embora não seja um TCI, apresenta o efeito NLMR dentro do limite quântico. Já a amostra com $x = 0,44$, Figura 5.26(b), ainda que esteja no regime topológico a 4,2 K de acordo com a previsão teórica exposta no Capítulo 2, possui uma densidade de portadores $p = 6,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ que não lhe permite alcançar $B_0 = 53$ T. Contudo, ela também apresenta a NLMR, contrariando o argumento de Assaf *et al.* [82]. Por outro lado, as amostras com $x \geq 0,56$, (Figura 5.26(c) e (d)) não exibem o efeito de NLMR mesmo estando no regime topológico pois, como foi previsto, B_0 é maior do que o campo magnético disponível nas medições.

Figura 5.28 – Deformação das linhas de campo elétrico.



A figura mostra a simulação da distribuição das linhas de potencial feita para uma amostra retangular, $0,75 \times 3 \text{ mm}^2$, de TaP no trabalho de Arnold *et al.* [85]. A aplicação do campo magnético paralelo à direção da corrente em (a), causa a redistribuição da densidade de corrente que se acumula próxima aos contatos 3 e 4, levando a uma distorção das linhas de potencial e conseqüentemente diminuindo a tensão mensurada entre os contatos 1 e 2. Na ausência de campo magnético em (b), a distribuição das linhas é homogênea, concentrando-se apenas próximo aos contatos 4 e 3.

Fonte: Adaptado de [85].

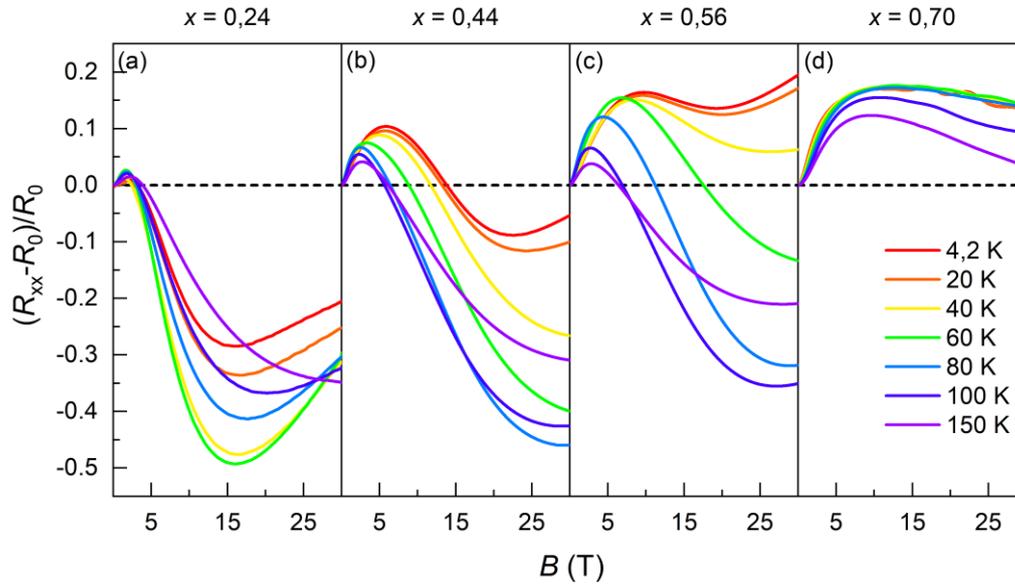
Dessa maneira, como enunciado por Wiedmann *et al.* [33], a NLMR pode ser uma propriedade genérica de metais e semicondutores ao invés de algo único em materiais isolantes topológicos dentro do limite quântico como proposto por Assaf *et al.* [82].

Explicações para o efeito de NLMR já existem mesmo antes da descoberta dos materiais TI. Em 1980, Yoshida *et al.* [84] observaram que a aplicação de campo magnético no plano da amostra e paralelo à direção da corrente elétrica torna a distribuição de potencial elétrico dentro da amostra não homogênea, de modo que as linhas equipotenciais ficam distorcidas como ilustrado na Figura 5.28, onde esse efeito foi simulado para uma amostra retangular de fosfato de tântalo (TaP) [85].

Quando a distribuição das linhas de campo elétrico não é homogênea, a magnetorresistência longitudinal aparente, MR^* , pode ser definida como:

$$MR^* = \frac{|V_{xx} - V_0|}{V_0}, \quad (5.14)$$

Figura 5.29 – Comportamento da magnetorresistência no plano em função de T .



Todas as amostras exibem um comportamento semelhante à medida que a temperatura aumenta, de modo que a magnetorresistência (MR) tende cada vez mais para o lado negativo por causa da distorção do campo elétrico. Devido à transição de fase, nas amostras com $x = 0,56$ e $0,70$, a diminuição de MR ocorre em temperaturas mais altas.

Fonte: Produção do Autor.

onde V_{xx} é a tensão longitudinal e V_0 é a tensão com campo magnético nulo, que são, efetivamente, as grandezas físicas mensuradas nos experimentos de magnetotransporte.

Sendo assim, quando a distribuição das linhas de campo elétrico é afetada devido à aplicação do campo magnético no plano, o aumento da intensidade de \mathbf{B} causa a diluição das linhas de potencial elétrico próximas da borda oposta à aplicação da corrente, por exemplo, entre os contatos 1 e 2 da Figura 5.28. Essa distorção das linhas equipotenciais provoca a redução da diferença de potencial entre os contatos opostos a passagem de corrente e, conseqüentemente, a diminuição da MR^* levando ao fenômeno da NLMR. Neste caso, pode-se assumir que a magnetorresistência longitudinal é fortemente dependente da configuração geométrica dos contatos, podendo assumir valores negativos quando a medição não é localizada, isto é, quando o par de contatos usado para medir a tensão não está entre os terminais da corrente.

Com o objetivo de investigar a dependência térmica da NLMR, medições da MR na configuração $I \parallel B \parallel (111)$ foram realizadas em alguns filmes de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ com diferentes x e em temperaturas entre de 4,2 a 150 K. Como pode ser visto na Figura 5.29,

o aumento da temperatura amplia o efeito da diminuição da magnetorresistência, tornando-se negativa também na amostra com $x = 0,56$ para temperaturas maiores que 40 K. Esse comportamento pode estar relacionado com a mudança de fase que ocorre no $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. Na temperatura crítica, T_c , o cristal sofre uma transição de fase da estrutura cúbica para a romboédrica na qual a rede é distorcida ao longo da direção [111]. Esta distorção é acompanhada de uma transição ferroelétrica devido à polarização da célula unitária [86]. A temperatura crítica T_c aumenta com o aumento da concentração de Sn na liga, porém diminui com o incremento da densidade de portadores. Por exemplo, o SnTe apresenta $T_c = 98$ K para uma concentração $p = 1,9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ e este valor reduz para $T_c \sim 60$ K assim que a concentração aumenta para $p = 4,4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [87][88]. Já no composto $\text{Pb}_{0,20}\text{Sn}_{0,80}\text{Te}$, a transição ocorre em $T_c = 82$ K para $p = 1,1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

O comportamento observado na amostra com $x = 0,70$, Figura 5.29(d), sugere que a presença da fase ferroelétrica protege as linhas de campo elétrico contra a distorção causada pela aplicação do campo magnético longitudinal. Ou seja, em temperaturas baixas o $\text{Pb}_{0,30}\text{Sn}_{0,70}\text{Te}$ encontra-se na fase romboédrica na qual a distribuição das linhas equipotenciais é homogênea devido a essa blindagem e, portanto, o valor de MR^* assemelha-se ao de MR . Acima de cerca de 80 K, a rede cristalina torna-se cúbica e o campo magnético passa a distorcer o potencial elétrico e, por isso, a magnetorresistência diminui tendendo a se tornar negativa em temperaturas maiores. A redução de Sn na liga diminui a temperatura de transição fazendo com que a NLMR surja em temperaturas cada vez menores. Como as amostras com $x = 0,24$ e $0,44$ apresentam magnetorresistência negativa já em 4,2 K, a sua temperatura de transição deve ser menor do que esse valor.

6 CONCLUSÕES

O objetivo desse trabalho de doutorado foi investigar as propriedades de magnetotransporte do composto semiconductor $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ em toda a faixa de composição atômica. Esse composto foi revelado recentemente como um isolante topológico cristalino com uma transição de isolante trivial para topológico na composição crítica x_c de Sn acima da qual ocorre a inversão de bandas no material.

Para este estudo, uma série de filmes epitaxiais de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, com espessura em torno de 2 μm , abrangendo toda a faixa de composição da liga ($0 \leq x \leq 1$) foi crescida pela técnica de epitaxia por feixe molecular. Os padrões RHEED medidos *in situ* e em tempo real revelaram que o crescimento dos filmes, independente da composição de Sn, inicia em ilhas que se coalescem após ~ 150 monocamadas de deposição, passando para o modo camada-a-camada com progressão de degraus. Esta situação de crescimento bidimensional sobre terraços espirais de degraus sequenciais continua até o final. O resultado da caracterização por difração de raios X mostrou que filmes monocristalinos foram obtidos para toda a faixa de composição. As amostras apresentam boa qualidade cristalina avaliada pela largura à meia altura do pico de difração (222) que aumenta de 60" no PbTe para 340" na concentração intermediária ($x \sim 0,5$), passando a diminuir até 200" assim que a composição foi até o SnTe. As imagens de microscopia de força atômica mostram que a superfície dos filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ são caracterizadas por domínios em espirais com degraus correspondentes à espessura de uma monocamada na direção [111], demonstrando a obtenção de filmes homogêneos e planos. O aumento de discordâncias acompanha a concentração crescente de Sn, esta situação se reverte para x superior a 50 % confirmando a resultado da difração de raios-X.

O caráter n ou p do composto $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ é controlado pelo desvio na estequiometria, de forma que o excesso de metal (vacâncias de Te) ou o excesso de Te (vacâncias de metal) levam a um material do tipo- n ou do tipo- p , respectivamente. Quanto maior a concentração x de estanho na liga maior é o desvio para o lado p . Para o crescimento da série de filmes de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ utilizou-se simultaneamente as fontes de Te_2 , PbTe e/ou SnTe. A amostra referência de PbTe do tipo- p foi obtido com um pequeno fluxo adicional de Te. A caracterização elétrica a baixo campo magnético ($B = 0,7 \text{ T}$) e a 12 K mostra que à medida que a concentração de Sn aumenta de $x = 0$ até $x = 1$, a concentração de

portadores do tipo- p aumenta de $2,6 \times 10^{17}$ a $1,9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, a resistividade diminui de $2,0 \times 10^{-3}$ para $2,0 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$, enquanto a mobilidade reduz de 22.900 a $1.500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. A mobilidade dos portadores a 12 K é sempre maior do que à temperatura ambiente, como esperado pelo espalhamento por fônons.

As medições da resistência longitudinal R_{xx} até altos campos magnéticos ($B = 30 \text{ T}$) revelaram oscilações quânticas de Shubnikov-de Haas para filmes com $x \geq 0,70$. As oscilações SdH mais intensas ocorreram no SnTe e, por isso, permitiram uma análise detalhada nesse material. Um padrão de batimento bem definido foi encontrado na amostra de SnTe, o que levantou a suspeita da observação da condução de cargas pela superfície prevista no regime TCI. Devido à geometria da superfície de Fermi elipsoidal encontrada nos compostos IV-VI, a dependência da magnetorresistência longitudinal com a componente perpendicular do campo magnético não foi suficiente para justificar a condução pelos estados de superfície. Além disso, o valor da fase de Berry obtida pelo ajuste com a equação completa de Lifshitz-Kosevich e confirmada pela análise do diagrama de Landau, desvia-se do valor $\beta = 1/2$ esperado para os férmions de Dirac. Por causa da relação entre o período das oscilações e a área equivalente da superfície de Fermi, a contribuição do elipsoide oblíquo foi rejeitada. Deste modo, as oscilações de SdH observadas neste trabalho, tem origem apenas no vale longitudinal do volume do SnTe, que por causa do efeito Rashba de polarização *spin*, apresenta-se dividido, dando origem a duas frequências muito próximas que formam o padrão de batimento. A observação deste fenômeno pode ser uma indicação da coexistência de uma nova fase com o regime topológico.

Como mencionado, o sucesso das medições no SnTe deu-se graças as intensas oscilações de SdH. Contudo o mesmo não aconteceu para as demais amostras da série. Apesar de todos os filmes terem mobilidade suficiente para alcançar a quantização de Landau ($\mu B > 1$), a grande resistência elétrica inicial R_0 , destruiu ou diminuiu drasticamente a intensidade das oscilações que ficam sobrepostas a uma grande magnetorresistência de fundo. A análise do amortecimento com a temperatura para os filmes com $x \geq 0,70$ revela a diminuição da massa efetiva ciclotrônica com o aumento da concentração de Sn, mostrando a alteração da superfície de Fermi com a composição de Sn na liga.

Apesar do $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ser um TCI após a inversão de bandas, a magnetorresistência longitudinal com o campo magnético simultaneamente paralelo ao plano (111) e à direção da corrente elétrica, não apresenta valores negativos como foi previsto em trabalhos anteriores. Esse resultado demonstra que o efeito NLMR é uma propriedade geral de metais e semicondutores que está relacionado com a distorção das linhas de campo elétrico devido à ação do campo magnético. No $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ essa alteração das linhas equipotenciais é protegida pela fase ferroelétrica que tem a temperatura de transição diminuída com a redução de Sn.

Após as várias análises, pôde-se conhecer algumas propriedades fundamentais dos filmes epitaxiais de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ por meio das medições de transporte em altos campos magnéticos. Contudo, baseado nas experiências adquiridas, outros experimentos podem ser realizados a fim de refinar e explorar novos resultados. A impressão fotolitográfica da barra Hall com os contatos na direção [01-1] paralela ao plano de crescimento do filme, melhora a análise angular de modo que os elipsoides oblíquos e longitudinal rotacionariam simetricamente, simplificando a quantidade de picos observados no espectro de FFT. A calibração da densidade crítica de portadores para visualização das oscilações de SdH, além da sintonização do nível de Fermi no meio da banda proibida, são estratégias para buscar a observação dos estados topológicos em experimentos futuros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] UETA, A. Y.; ABRAMOF, E.; BOSCHETTI, C.; CLOSS, H.; MOTISUKE, P.; RAPPL, P. H. O.; BANDEIRA, I. N.; FERREIRA, S. O. IV-VI Compound heterostructures grown by molecular beam epitaxy. **Microelectronics Journal**, v.33, p.331-335, Apr. 2002.
- [2] BARROS, A. S.; ABRAMOF, E.; A.; RAPPL, P. H. O. Electrical and optical properties of PbTe *p-n* junction infrared sensors. **Journal of Applied Physics**, v.99, n.024904, p.1-6, Jan. 2006.
- [3] ALCHALABI, K.; ZIMIN, D.; ZOGG, H.; BUTTLER, W. Monolithic heteroepitaxial PbTe-on-Si infrared focal plane array with 96 x 128 pixels. **IEEE Electron Device Letters**, v.22, n.3, p.110-112, Mar. 2001.
- [4] ZOGG, H. Photovoltaic IV-VI on silicon infrared devices for thermal imaging applications. **Proceedings of SPIE**, v.3629, p.52-62, Jan. 1999.
- [5] WERLE, P.; SLEMR, F.; MAURER, K.; KORMANN, R.; MUCKE, R.; JANKER, B. Near- and mid-infrared laser-optical sensors for gas analysis. **Optics and Lasers in Engineering**, v.37, p.101-114, Feb. 2002.
- [6] LASER COMPONENTS GMBH. **Infrared Components**. 2018. Disponível em: <https://www.lasercomponents.com/de-en/product/pbse-detectors>. Acesso em 12 fev. 2019.
- [7] ZOGG, H.; RAHIM, M.; KHIAR, A.; FILL, M.; FELDER, F.; QUACK, N. Mid infrared resonant cavity detectors and lasers with epitaxial lead-chalcogenides. **Opto-Electronics Review**, v.18, n.3, p.231-235, Sep. 2010.
- [8] BAUER, G.; KRIECHBAUM, M.; SHI, Z.; TACKE, M. IV-VI quantum wells for infrared lasers. **Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials**, v.4, n.2, p. 283-312, Nov. 1995.
- [9] ABRAMOF, E.; SILVA, E. A. A.; FERREIRA, S. O.; MOTISUKE, P.; RAPPL, P. H. O.; UETA, A. Y. Optical spectra of PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe quantum wells. **Physical Review B**, v.63, n.085304, p.1-8, Feb. 2001.
- [10] WU H. Z.; MCCANN, P. J.; ALKHOULI, O.; FANG, X. M.; MCALISTER, D.; NAMJOU, K.; DAI, N.; CHUNG, S. J.; RAPPL, P. H. O. Molecular beam epitaxial growth of IV-VI multiple quantum well structures on Si(111) and BaF₂(111) and optical studies of epilayer heating. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v.19, n.4, p.1447-1454, July 2001.
- [11] PENA, F. S.; PERES, M. L.; PIRRALHO, M. J. P.; D. SOARES, A. W.; FORNARI, C. I.; RAPPL, P. H. O.; ABRAMOF, E. Fast photoresponse and high parallel transport in n-type PbTe/PbEuTe quantum wells. **Applied Physics Letters**, v.111, n.192105, p.1-5, Nov. 2017.

- [12] CHITTA, V. A.; DESRAT, W.; MAUDE, D. K.; PIOT, B. A.; OLIVEIRA, N. F.; RAPPL, P. H. O.; UETA, A. Y.; ABRAMOF, E. Multivalley transport and the integer quantum Hall effect in a PbTe quantum well. **Physical Review B**, v.72, n.195326, p.1-6, Nov. 2005.
- [13] HASAN, M. Z.; KANE, C. L. Colloquium: topological insulators. **Reviews of Modern Physics**, v.82, n.4, p.3045-3067, Dec. 2010.
- [14] QI, X.-L.; ZHANG, S.-C. Topological insulators and superconductors. **Reviews of Modern Physics**, v.83, n.4, p.1057-1110, Oct. 2011.
- [15] ANDO, Y. Topological insulator materials. **Journal of the Physical Society of Japan**, v.82, n.102001, p.1-32, Sep. 2013.
- [16] FU, L.; KANE, C. L. Topological insulators with inversion symmetry. **Physical Review B**, v.76, n.045302, p.1-17, July 2007.
- [17] 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 Letters**, v.452, n.24, p.970-975, Apr. 2008.
- [18] ZHANG, H.; LIU, C.-X.; QI, X.-L.; DAI, X.; FANG, Z.; ZHANG, S.-C. Topological insulators in Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ with a single Dirac cone on the surface. **Nature Physics**, v.5, p.438-442, May 2009.
- [19] HSIEH, D.; XIA, Y.; QIAN, D.; WRAY, L.; DIL, J. H.; MEIER, F.; OSTERWALDER, J.; PATTHEY, L.; J. CHECKELSKY, 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 Letters**, v.460, n.27, p.1101-1106, Aug. 2009.
- [20] CHEN, Y. L.; ANALYTIS, J. G.; CHU, J.-H.; LIU, Z. K.; MO, S.-K.; QI, X. L.; ZHANG, H. J.; LU, D. H.; DAI, X.; FANG, Z.; ZHANG, S. C.; FISHER, I. R.; HUSSAIN, Z.; SHEN, Z.-X. Experimental realization of a three-dimensional topological insulator Bi₂Te₃. **Science**, v.325, p.178-181, July 2009.
- [21] FU, L. Topological crystalline insulators. **Physical Review Letters**, v.106, n.106802, p.1-4, Mar. 2011.
- [22] 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, n.982, p.1-6, July 2012.
- [23] 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 Letters**, v.8, p.800-803, Sep. 2012.
- [24] 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 Communication**, v.3, n.1192, p.1-9, Nov. 2012.
- [25] COMIN, R.; DAMASCELLI, A. ARPES: A probe of electronic correlations. In: AVELLA, A.; MANCINI, F. (Eds). **Strongly correlated systems**. Berlin: Springer, 2014. p.31-71.
- [26] BANDO, H.; KOIZUMI, K.; OIKAWA, Y.; DAIKOHARA, K.; KULBACHINSKII, V. A.; OZAKI, H. The time-dependent process of oxidation of the surface of Bi_2Te_3 studied by x-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.12, p. 5607-5616, May 2000.
- [27] FORNARI, C. I.; RAPPL, P. H. O.; MORELHÃO, S. L.; ABRAMOF, E. Structural properties of Bi_2Te_3 topological insulator thin films grown by molecular beam epitaxy on (111) BaF_2 substrates. **Journal of Applied Physics**, v.119, n.165303, p.1-9, Apr. 2016.
- [28] QU, D.-X.; HOR, Y. S.; XIONG, J.; CAVA, R. J.; ONG, N. P. Quantum oscillations and hall anomaly of surface states in the topological insulator Bi_2Te_3 . **Science**, v.329, p.821-824, Aug, 2010.
- [29] REN, Z.; TASKIN, A. A.; SASAKI, S.; SEGAWA, K.; ANDO, Y. Large bulk resistivity and surface quantum oscillations in the topological insulator $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$. **Physical Review B**, v.82, n.241306, p.1-4, Dec. 2010.
- [30] XIONG, J.; LUO, Y.; KHOO, Y.H.; JIA, S.; CAVA, R. J.; ONG, N. P. High-field Shubnikov-de Haas oscillations in the topological insulator $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$. **Physical Review B**, v.86, n.045314, p.1-6, July 2012.
- [31] ANALYTIS, J. G.; MCDONALD, R. D.; RIGGS, S. C.; CHU, J.-H.; BOEBINGER, G. S.; FISHER, I. R. Two-dimensional surface state in the quantum limit of a topological insulator. **Nature Physics Letters**, v.6, p.960-964, Nov. 2010.
- [32] TASKIN, A. A.; SASAKI, S.; SEGAWA, K.; ANDO, Y. Manifestation of topological protection in transport properties of epitaxial Bi_2Se_3 thin films. **Physical Review Letters**, v.109, n.066803, p.1-5, Aug. 2012.
- [33] WIEDMANN, S.; JOST, A.; FAUQUÉ, B.; VAN DIJK, J.; MEIJER, M. J.; KHOURI, T.; PEZZINI, S.; GRAUER, S.; SCHREYECK, S.; BRÜNE, C.; BUHMANN, H.; MOLENKAMP, L. W.; HUSSEY, N. E. Anisotropic and strong negative magnetoresistance in the three-dimensional topological insulator Bi_2Se_3 . **Physical Review B**, v.94, n.081302, p.1-5, Aug. 2016.
- [34] DE VRIES, E. K.; PEZZINI, S.; MEIJER, M. J.; KOIRALA, N.; SALEHI, M.; MOON, J.; OH, S.; WIEDMANN, S.; BANERJEE, T. Coexistence of bulk and

surface states probed by Shubnikov–de Haas oscillations in Bi_2Se_3 with high charge-carrier density. **Physical Review B**, v.96, n.045433, p.1-6, July 2017.

- [35] TASKIN, A. A.; YANG, F.; SASAKI, S.; SEGAWA, K.; ANDO, Y. Topological surface transport in epitaxial SnTe thin films grown on Bi_2Te_3 . **Physical Review B**, v.89, n.121302, p.1-5, Mar. 2014.
- [36] ASSAF, B. A.; KATMIS, F.; WEI, P.; SATPATI, B.; ZHANG, Z.; BENNETT, S. P.; HARRIS, V. G.; MOODERA, J. S.; HEIMAN, D. Quantum coherent transport in SnTe topological crystalline insulator thin films. **Applied Physics Letters**, v.105, n.102108, p.1-5, Sep. 2014.
- [37] AKIYAMA, R.; FUJISAWA, K.; YAMAGUCHI, T.; ISHIKAWA, R.; KURODA, S. Two-dimensional quantum transport of multivalley (111) surface state in topological crystalline insulator SnTe thin films. **Nano Research**, v.9, n.2, p.490–498, Oct. 2016.
- [38] DYBKO, K.; SZOT, M.; SZCZERBAKOW, A.; GUTOWSKA, M. U.; ZAJARNIUK, T.; DOMAGALA, J. Z.; SZEWCZYK, A.; STORY, T.; ZAWADZKI, W. Experimental evidence for topological surface states wrapping around a bulk SnTe crystal. **Physical Review B**, v.96, n.205129, p.1-5, Nov. 2017.
- [39] PEREIRA, P. B.; SERGUEEV, I.; GORSSE, S.; DADDA, J.; MULLER, E.; HERMANN, R. P. Lattice dynamics and structure of GeTe, SnTe and PbTe. **Physica Status Solidi B**, v.250, n.7, p.1300–1307, Dec. 2012.
- [40] SPRINGHOLZ, G. **Molecular beam epitaxy and *in situ* reflection high-energy electron diffraction of IV-VI semiconductor heterostructures**. 1994. 286p. Tese (Doutorado em Tecnologia) – Universidade Johannes-Kepler, Linz, 1994.
- [41] NIMTZ, G.; SCHLICHT, B.; DORNHAUS, R. **Narrow-Gap semiconductors**. New York: Springer, 1983. 309p. ISBN 0-387-12091-2.
- [42] CHEN, X.; PARKER, D.; SINGH, D.J. Importance of non-parabolic band effects in the thermoelectric properties of semiconductors. **Scientific Reports**, v.3, n.3168, p. 1-6, Nov. 2013.
- [43] 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, June 1966.
- [44] FERREIRA, S. O.; ABRAMOF, E.; MOTISUKE, P.; RAPPL, P. H. O.; CLOSS, H.; UETA, A. Y.; BOSCHETTI, C.; BANDEIRA, I. N. Band crossing evidence in PbSnTe observed by optical transmission measurements. **Brazilian Journal of Physics**, v.29, n.4, p.771-774, Dec. 1999.
- [45] Rappl, P. H. O. **Crescimento e caracterização de camadas epitaxiais de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ com $0 \leq x \leq 1$ por MBE**. 1998. 132p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 1998.

- [46] 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, Dec. 1999.
- [47] SUELA, J.; ABRAMOF, E.; RAPPL, P. H. O.; FREITAS, F. E.; CLOSS, H.; BOSCHETTI, C. Investigation of the surface properties of CaF₂ layers on (111) Si as a function of growth temperature. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.44, n.185405, p.1-8, Apr. 2011.
- [48] SUBKHANGULOV, R. R.; HENRIQUES, A. B.; RAPPL, P. H. O.; ABRAMOF, E.; RASING, TH.; KIMEL, A. V. All-optical manipulation and probing of the d-f exchange interaction in EuTe. **Scientific Reports**, v.4, n.4368, p.1-5, Mar. 2014.
- [49] FORNARI, C. I.; RAPPL, P. H. O.; MORELHÃO, S. L.; PEIXOTO, T. R. F.; BENTMANN, H.; REINERT, F.; ABRAMOF, E. Preservation of pristine Bi₂Te₃ thin film topological insulator surface after *ex situ* mechanical removal of Te capping layer. **APL Materials**, v.4, n.106107, p.1-6, Oct. 2016.
- [50] MENGUI, U. A.; ABRAMOF, E.; RAPPL, P. H. O.; DÍAZ, B.; CLOSS, H.; SENNA, J. R.; UETA, A. Y. Electrical properties of PbTe doped with BaF₂. **Journal of Applied Physics**, v.105, n.043709, p.1-4, Feb. 2009.
- [51] DOS ANJOS, A. M. P.; ABRAMOF, E.; RAPPL, P. H. O. Growth and Structural Characterization of PbTe/PbEuTe Double Barrier. **Brazilian Journal of Physics**, v.36, n.2A, p.361-364, June 2006.
- [52] DOS ANJOS, A. M. P.; ABRAMOF, E.; RAPPL, P. H. O.; UETA, A. Y.; CLOSS, H. Electrical properties of bi-doped pbte layers grown by molecular beam epitaxy on BaF₂ substrates. **Brazilian Journal of Physics**, v.34, n.2B, p.653-655, June 2004.
- [53] HERMAN, M. A.; SITTER, H. **Molecular beam epitaxy: fundamentals and current status**. 3.ed. Berlin: Springer, 1996. 453 p.
- [54] SPRINGHOLZ, G. Chapter 13 - Molecular beam epitaxy of IV-VI semiconductors: multilayers, quantum dots and device applications. In: HENINI, M. (Ed.) **Molecular beam epitaxy: from research to mass production**. Oxford: Elsevier, 2013, p. 263-310.
- [55] HASEGAWA, S. Reflection high-energy electron diffraction. In: KAUFMANN, E. N. (Ed.) **Characterization of materials**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012, p.1925-1938.
- [56] PERES, M. L. **Localização de Anderson e transição metal-isolante em filmes de Pb_{1-x}Eu_xTe do tipo-p**. 2008. 150p. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- [57] IBACH, H.; LUTH, H. **Solid-state physics: an introduction to principles of materials science**. 4.ed. Berlin: Springer, 2009. 533 p. ISBN 978-3-540-93803-3.

- [58] VAN DER PAUW, L. J. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. **Philips Research Reports**, v.13, p.1-9, Feb. 1958.
- [59] RADBOUD UNIVERSITY. **Bitter solenoid**. Disponível em: <https://www.ru.nl/hfml/research/levitation/diamagnetic-levitation/bitter-solenoid/>. Acesso em: 10 set. 2018.
- [60] TAO, W.; SINGH, S.; ROSSI, L.; GERRITSEN, J. W.; HENDRIKSEN, B. L. M.; KHAJETOORIANS, A. A.; CHRISTIANEN, P. C. M.; MAAN, J. C.; ZEITLER, U.; BRYANT, B. A low-temperature scanning tunneling microscope capable of microscopy and spectroscopy in a Bitter magnet at up to 34 T. **Review of Scientific Instruments**, v.88, n.093706, p.1-7, Sep. 2017.
- [61] KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 8.ed. United States of America: Wiley, 2005. 704 p.
- [62] SHOENBERG, D. **Magnetic oscillations in metals**. 1.ed. New York: Cambridge University Press, 1984. 570 p. ISBN 978-0-521-22480-2.
- [63] MURAKAWA, H.; BAHRAMY, M. S.; TOKUNAGA, M.; KOHAMA, Y.; BELL, C.; KANEKO, Y.; NAGAOSA, N.; HWANG, H. Y.; TOKURA, Y. Detection of Berry's phase in a bulk Rashba semiconductor. **Science Reports**, v.342, p.1490-1493, Dec. 2013.
- [64] HE, L. P.; HONG, X. C.; DONG, J. K.; PAN, J.; ZHANG, Z.; ZHANG, J.; LI, S. Y. Quantum transport evidence for the three-dimensional Dirac semimetal phase in Cd₃As₂. **Physical Review Letters**, v.113, n.246402, p.1-5, Dec. 2014.
- [65] ZHANG, Y.; TAN, Y.-W.; STORMER, H. L.; KIM, P. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. **Nature Letters**, v.438, p.201-204, Nov. 2005.
- [66] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; KATSNELSON, M. I.; GRIGORIEVA, I. V.; DUBONOS, S. V.; FIRSOV, A. A. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. **Nature Letters**, v.438, n.10, p.197-200, Nov. 2005.
- [67] PHILLIPS, A. C. **Introduction to quantum mechanics**. West Sussex: John Wiley & Sons, 2003. 266 p. ISBN 0-470-85323-9.
- [68] EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física quântica**; átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas. 9.ed. São Paulo: Campus. 1994. 928 p. ISBN 978-8570013095.
- [69] STRANKS, S. D.; PLOCHOCKA, P. The influence of the Rashba effect. **Nature Materials**, v.17, p.377-384, May 2018.

- [70] MANCHON, A.; KOO, H. C.; NITTA, J.; FROLOV, S. M.; DUINE, R. A. New perspectives for Rashba *spin*-orbit coupling. **Nature Materials**, v.14, p.871-882, Aug. 2015.
- [71] RAPPL, P. H. O.; CLOSS, H.; FERREIRA, S. O.; ABRAMOF, E.; BOSCHETTI, C.; MOTISUKE, P.; UETA, A. Y.; BANDEIRA, I. N. Molecular beam epitaxial growth of high quality $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ layers with $0 \leq x \leq 1$. **Journal of Crystal Growth**, n.191, p.466-471, Jan. 1998.
- [72] SPRINGHOLZ, G.; UETA, A. Y.; FRANK, N.; BAUER, G. Spiral growth and threading dislocations for molecular beam epitaxy of PbTe on BaF_2 (111) studied by scanning tunnelling microscopy. **Applied Physics Letters**, v.69, n.19, p.2822-2824, Nov. 1996.
- [73] BEUKMAN, A. J. A.; DE VRIES, F. K.; VAN VEEN, J.; SKOLASINSKI, R.; WIMMER, M.; QU, F.; DE VRIES, D. T.; NGUYEN, B.-M.; YI, W.; KISELEV, A. A.; SOKOLICH, M.; MANFRA, M. J.; NICHELE, F.; MARCUS, C. M.; KOUWENHOVEN, L. P. *Spin*-orbit interaction in a dual gated InAs/GaSb quantum well. **Physical Review B**, v.96, n.241401, p.1-5, Dec. 2017.
- [74] NICHELE, F.; KJAERGAARD, M.; SUOMINEN, H. J.; SKOLASINSKI, R.; WIMMER, M.; NGUYEN, B.-M.; KISELEV, A. A.; YI, W.; SOKOLICH, M.; MANFRA, M. J.; QU, F.; BEUKMAN, A. J. A.; KOUWENHOVEN, L. P.; MARCUS, C. M. Giant *spin*-orbit splitting in inverted InAs-GaSb double quantum wells. **Physical Review Letters**, v.118, n.016801, p.1-5, Jan. 2017.
- [75] 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 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ (111) topological crystalline insulator films controlled by Bi doping in the bulk. **Advanced Materials**, v.29, n.3, p.1-9, Nov. 2016.
- [76] ZHANG, X.; LIU, Q.; LUO, J.-W.; FREEMAN, A. J.; ZUNGER, A. Hidden *spin* polarization in inversion-symmetric bulk crystals. **Nature Physics**, v.10, p.387-393, Apr. 2014.
- [77] PLEKHANOV, E.; BARONE, P.; DI SANTE, D.; PICOZZI, S. Engineering relativistic effects in ferroelectric SnTe. **Physical Review B**, v.90, n.161108(R), p.1-5, Oct. 2014.
- [78] IIZUMI, M.; HAMAGUSHI, Y.; KOMATSUBARA, K. F.; KATO, Y. Phase transition in SnTe with low carrier concentration. **Journal of the Physical Society of Japan**, v.38, n.2, p.443-449, Feb. 1975.
- [79] KOBAYASHI, K. I. I.; KATO, Y.; KATAYAMA, Y.; KOMATSUBARA, K. F. Carrier-concentration-dependent phase transition in SnTe. **Physical Review Letters**, v.37, n.12, p.772-774, Sep. 1976.

- [80] BURKE, J. R.; HOUSTON, B.; SAVAGE, H. T. Anisotropy of the Fermi surface of p-type PbTe. **Physical Review B**, v.2, n.6, p.1977-1988, Sep. 1970.
- [81] MARTINEZ, A.; HOUSTON, B. Shubnikov-de Haas effect in (111)-epitaxial, n-type PbTe films with substrate-induced strain. **Applied Physics Letters**, v.43, n.1, p.77-79, July 1983.
- [82] ASSAF, B. A.; PHUPHACHONG, T.; KAMPERT, E.; VOLOBUEV, V. V.; MANDAL, P. S.; SÁNCHEZ-BARRIGA, J.; RADER, O.; BAUER, G.; SPRINGHOLZ, G.; VAULCHIER, L. A; GULDNER, Y. Negative longitudinal magnetoresistance from the anomalous $N = 0$ Landau level in topological materials. **Physical Review Letters**, v.119, n.106602, p.1-6, Sep. 2017.
- [83] GOSWAMI, P.; PIXLE, J. H.; DAS SARMA, S. Axial anomaly and longitudinal magnetoresistance of a generic three-dimensional metal. **Physical Review B**, v.92, n.075205, p.1-21, Aug. 2015.
- [84] YOSHIDA, K. Transport of spatially inhomogeneous current in a compensated metal under magnetic fields. III. a case of bismuth in longitudinal and transverse magnetic fields. **Journal of Applied Physics**, v.51, n.8, p.4226-4233, Aug. 1980.
- [85] ARNOLD, F.; SHEKHAR, C.; WU, S.-C.; SUN, Y.; R. REIS, D.; KUMAR, N.; NAUMANN, M., AJEESH, M. O.; SCHMIDT, M.; GRUSHIN, A. G.; BARDARSON, J. H.; BAENITZ, M.; SOKOLOV, D.; BORRMANN, H.; NICKLAS, M.; FELSER, C.; HASSINGER, E.; YAN, B. Negative magnetoresistance without well-defined chirality in the Weyl semimetal TaP. **Nature Communications**, v.7, n.11615, p.1-7, May 2016.
- [86] SUSKI, T.; DMOWSKI, L.; BAJ, M. High pressure investigation of ferroelectric phase transition in PbSnTe. **Solid State Communications**, v.38, p.59-62, Apr. 1981.
- [87] KOBAYASHI, K. I. I.; KATO, Y.; KATAYAMA, Y.; KOMATSUBARA, K. F. Carrier-concentration-dependent phase transition in SnTe. **Physical Review Letters**, v.37, n.12, p.772-774, July 1976.
- [88] CHANG, K.; LIU, J.; LIN, H.; WANG, N.; ZHAO, K.; ZHANG, A.; JIN, F.; ZHONG, Y.; HU, X.; DUAN, W.; ZHANG, Q.; FU, L.; XUE, Q.-K.; CHEN, X.; JI, S.-H. Discovery of robust in-plane ferroelectricity in atomic-thick SnTe. **Science**, v.353, n.6296, p.274-278, July 2016.

ANEXO – PUBLICAÇÕES E TRABALHOS APRESENTADOS NO PERÍODO DO DOUTORADO

Publicações em periódicos:

- 1 A. K. OKAZAKI, S. WIEDMANN, S. PEZZINI, M. L. PERES, P. H. O. RAPPL, E. ABRAMOF Shubnikov–de Haas oscillations in topological crystalline insulator SnTe(111) epitaxial films. **Physical Review B** 98, 195136 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevB.98.195136
- 2 M. A. B. TAVARES, M. J. DA SILVA, M. L. PERES, S. DE CASTRO, D. A. W. SOARES, A. K. OKAZAKI, C. I. FORNARI, P. H. O. RAPPL, E. ABRAMOF, Investigation of negative photoconductivity in p-type $Pb_{1-x}Sn_xTe$ film. **Applied Physics Letters** 110, 042102 (2017). DOI: 10.1063/1.4974539
- 3 A. K. OKAZAKI, E. ABRAMOF, P. H. O. RAPPL, Study of CaF_2 -doped PbTe thin films grown by molecular beam epitaxy. Submetido em 07/12/2018 para **Materials Science Forum**.

Apresentações de trabalhos em eventos:

- 1 A. K. OKAZAKI. High Field Transport Measurements in the Topological Crystalline Insulator $Pb_{1-x}Sn_xTe$. **Seminário apresentado no HFML**. Nijmegen, dezembro de 2017.
- 2 E. ABRAMOF, C. I. FORNARI, A. K. OKAZAKI, PAULO H. O. RAPPL. Structural, electrical and surface properties of Bi_2Te_3 and $Pb_{1-x}Sn_xTe$ topological insulator thin films grown by molecular beam epitaxy. Palestra convidada. **International Workshop on Topological Structures in Ferroic Materials - TOPO**. Natal, junho de 2018.
- 3 A. K. OKAZAKI, S. WIEDMANN, M. L. PERES, P. H. O. RAPPL, E. ABRAMOF. Epitaxia por Feixe Molecular do Isolante Topológico Cristalino SnTe. Palestra convidada. **Workshop em Crescimento Epitaxial - WCE**. Campinas, junho de 2018.
- 4 A. K. OKAZAKI, P. H. O. RAPPL, E. ABRAMOF, C. I. FORNARI. Estudo de filmes finos de $PbTe:CaF_2$ crescidos por epitaxia de feixe molecular. 2018. Apresentação em Pannel. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat**. Foz do Iguaçu, novembro de 2018.