

## CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE FILMES DE $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ PARA APLICAÇÃO EM SENSORES

Ana C. de S. Silva<sup>1</sup> (IC), Crislaine de P. Agostinho<sup>1</sup> (EG), E. Abramof<sup>2</sup> (PQ), Luis M. B. da Fonseca<sup>1</sup> (PG), Matheus J. da Silva<sup>1</sup> (PQ), Marcelos L. Peres<sup>1</sup> (PQ), Paulo H. de O. Rapp<sup>1,2</sup> (PQ), Suelen de Castro<sup>1</sup> (PQ)

<sup>1</sup> Universidade Federal de Itajubá

<sup>2</sup> Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

**Palavras-chave:** Fotocondução; Poços Quânticos; Semicondutores.

### Introdução

A proposta inicial deste trabalho era a caracterização elétrica de filmes de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  para aplicação em sensores, porém as amostras de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  não se estabilizaram para as medidas e não responderam aos estímulos luminosos nas temperaturas entre 300 e 77K. Mediante essa situação, foram investigadas as propriedades elétricas de poços quânticos de telureto de chumbo (PbTe) para aplicação em sensores.

PbTe é um semicondutor de gap estreito da família IV-VI da tabela periódica, que tem sido intensamente investigado devido às suas propriedades para aplicação em sensores infravermelhos e dispositivos spintrônicos [1, 2]. A dopagem com diferentes átomos altera significativamente suas propriedades ópticas e elétricas. Neste estudo, apresentamos os resultados de medições de fotocondutividade realizadas em poços quânticos (QWs) de PbTe sob excitação de luz com diferentes comprimentos de onda na temperatura ambiente. Além disso, o poço que melhor apresentou fotoresposta foi investigado na faixa de temperatura entre 77 K – 300 K. As amostras foram crescidas por epitaxia de feixe molecular, proporcionando uma boa qualidade cristalina, com espessuras de 10 nm, 15 nm e 20 nm. Durante as medições, as amostras foram submetidas a testes intermitentes em intervalos de tempo iguais, realizando cinéticas com LED ligado e desligado em cada faixa do espectro, variando desde o infravermelho ao ultravioleta. Todas as amostras apresentaram uma notável fotoresposta para todos os comprimentos de onda da luz a temperatura ambiente. A partir da dependência da temperatura no decaimento da fotocondutividade, analisamos a influência dos níveis de defeitos nas propriedades de transporte das amostras. Os resultados revelaram o potencial de aplicação das amostras dopadas no desenvolvimento de dispositivos sensores de luz.

### Metodologia

As amostras de PbTe foram crescidas em

substrato de fluoreto de bário ( $\text{BaF}_2$ ) pela técnica MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) no INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais), permitindo alta qualidade cristalina e reprodutibilidade estrutural das amostras. A figura 1 representa um esquema das camadas dos poços quânticos utilizados. Onde as barreiras, isolantes, são de  $\text{Pb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Te}$ , com 10% de európio (Eu), e o poço, condutor, de PbTe.

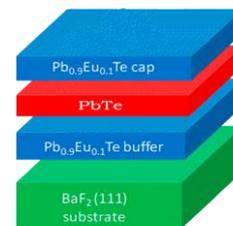


Figura 1. Diagrama esquemático do crescimento das amostras investigadas.

Para realizar as medições elétricas, as amostras foram soldadas com geometria de van der Pauw conectando-a a uma fonte de corrente equipada com um Lock in. A figura 2 mostra a configuração de uma amostra para a medição do coeficiente Hall a partir da geometria van der Pauw. Como se pode observar, a corrente  $I$  é aplicada entre dois pontos, a tensão  $V$  é lida nos outros dois.

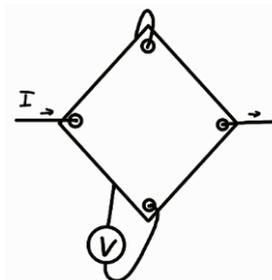


Figura 2. Configuração da ligação elétrica

Após às conexões elétricas, colocamos a amostra no criostato onde ficou no vácuo e no escuro por, no mínimo, 12 horas. Tendo se passado essas 12 horas, uma

corrente de 1 mA foi aplicada nas amostras. Após esperar o sinal de tensão estabilizar, a amostra foi iluminada na temperatura ambiente com LED com diferentes comprimentos de onda que variaram desde o ultravioleta até infravermelho. A figura 3 mostra o comprimento de onda dos LEDs utilizados para analisar a fotossensibilidade das amostras. Além disso, foram realizadas medidas de fotocondução e de efeito Hall no poço de 15 nm de espessura nas temperaturas entre 77 e 300 K.

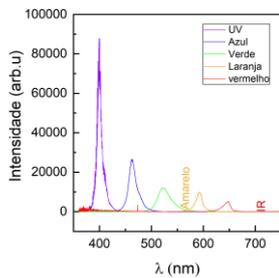


Figura 3. Espectro dos LED's usados durante as medidas de fotocondução.

### Resultados e discussão

Para observar a camadas e os elementos químicos presentes nas amostras, elas foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e no Detector de Energia Dispersiva (EDS) no laboratório LCE – UNIFEI. As figuras 4 e 5 mostram o MEV e o EDS, respectivamente, feitos no poço quântico com 20 nm de espessura. O MEV foi realizado de forma a se observar o poço, mas devido a sua espessura ser muito pequena (15 nm) não foi possível distingui-lo da barreira, conforme mostra a figura 4. As medidas de EDS confirmaram a presença do chumbo (Pb), telúrio (Te) e európio (Eu) nas amostras.

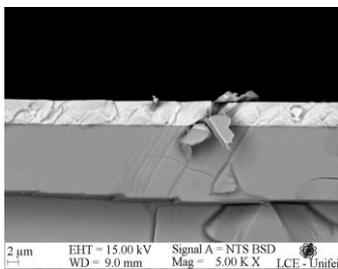


Figura 4. MEV da seção transversal do poço quântico de 20 nm.

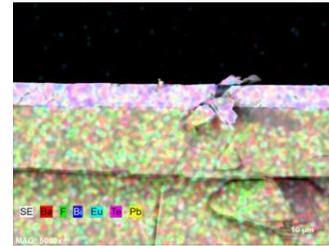


Figura 5. EDS do poço quântico de 20 nm.

Em seguida, foram realizadas medidas de fotocondução nas amostras. A fotocondução é um processo que permite estudar e manipular as propriedades eletrônicas de materiais semicondutores. Quando um material semiconductor é iluminado, a fotocondução, no caso mais geral, resulta da excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução do material. Esse efeito pode levar a um aumento ou diminuição da condutividade elétrica do material, o que recebe o nome de fotocondutividade positiva ou negativa, respectivamente. As figuras 6, 7 e 8 exibem a condutividade normalizada ( $\sigma_N$ ) em função do tempo à 300 K para os poços de PbTe com 10, 15 e 20 nm de espessura, respectivamente, quando iluminados com energias que variam desde o infravermelho (IR) até o ultravioleta (UV). As setas nas figuras indicam quando o LED foi ligado (LED on) e desligado (LED off). Todos os poços exibiram fotocondutividade negativa (NPC) em todo espectro medido, ou seja, a condutividade da amostra diminuiu quando foi exposta a luz. Sendo que a maior amplitude da fotoresposta foi observada com o LED UV. Também foi observado que após desligar o LED a condutividade das amostras não retornou imediatamente ao seu valor inicial.

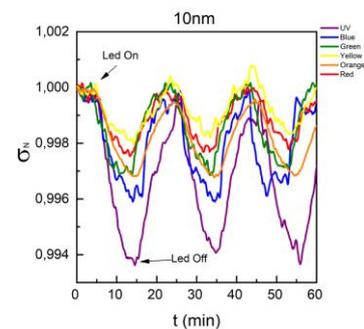


Figura 6. Fotocondutividade cinética do poço quântico de 10 nm de espessura à 300 K

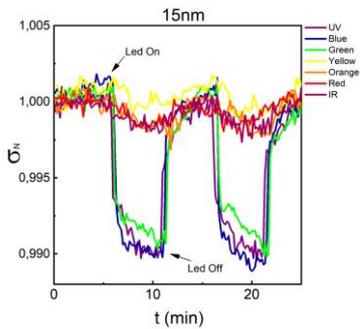


Figura 7. Fotocondutividade cinética do poço quântico de 15 nm de espessura à 300 K

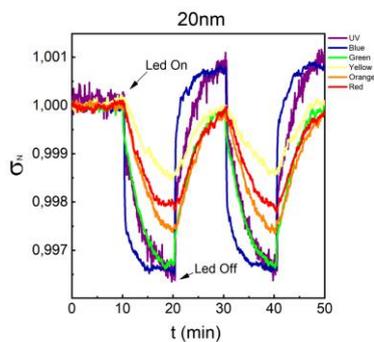


Figura 8. Fotocondutividade cinética do poço quântico de 20 nm de espessura à 300 K

A figura 9 mostra um comparativo das curvas de fotocondutividade normalizada de todos os poços investigados, a fim de analisar qual amostra apresentou melhor fotoresposta nas regiões do ultravioleta (Figura 9(a)), azul (Figura 9(b)) e laranja (Figura 9(c)). Nessa figura é possível observar que a amostra com 15 nm de espessura apresentou uma maior sensibilidade à radiação em todos os casos. Dessa forma, para entender por que os poços apresentaram NPC, realizamos medidas de fotocondução e de efeito Hall dessa amostra em função da temperatura.

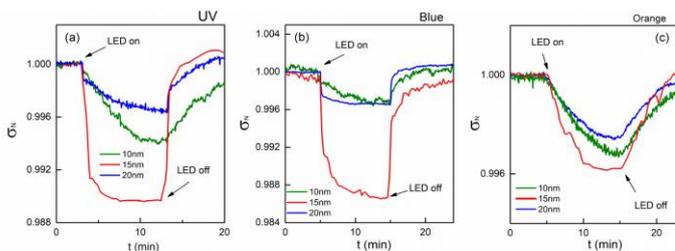


Figura 9. Dependência temporal da fotocondutividade normalizada sob radiação de LED (a) UV, (b) azul e (c) laranja à 300 K para poços quânticos de PbTe com diferentes espessuras. As setas indicam o momento que ligou e desligou a iluminação.

Na figura 10 (a) observa-se a cinética de fotocondutividade normalizada na faixa de temperatura

de 100–300 K quando o poço de 15 nm de espessura foi iluminado por um LED azul. Nessa figura, como esperado, é possível observar que a amplitude da fotocondutividade aumenta quando a temperatura diminuiu. Essa variação da amplitude com a temperatura pode ser melhor observada na Figura 10 (b), onde os valores da amplitude da fotocondutividade ( $1-\sigma_{\text{Max}}$ ) são plotadas em função da temperatura.

Após desligar o LED observa-se na figura 10 (a) que a condutividade não retorna imediatamente ao seu valor inicial. Esse feito é conhecido como fotocondutividade persistente (PPC) e indica a presença de níveis de defeito na estrutura de banda do poço de PbTe que atrasam o processo de recombinação. A profundidade da armadilha ou a energia de ionização dos níveis de defeito  $\Delta\varepsilon$  responsáveis pela persistência pode ser obtida a partir da relação de Arrhenius  $\tau = \tau_0 \exp(-\Delta\varepsilon/k_b T)$ , onde  $\tau$  é o tempo de recombinação,  $k_b$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura. Os tempos de recombinação foram obtidos do ajuste das curvas de decaimento apresentadas na Figuras 10 (a) usando a relação  $\sigma = \sigma_0 \exp(-t/\tau)$ . O inset da figura 10 (c) mostra a curva de decaimento da fotocondutividade normalizada para a temperatura de 300 K, junto do ajuste exponencial (em vermelho). Depois de obtido os tempos, foi feito o gráfico de Arrhenius para o tempo  $\tau$  em função de  $1/k_b T$ , conforme mostra a Figura 10 (c). Nesse gráfico foi possível ajustar uma reta, cuja o coeficiente angular fornece a energia de ativação (a linha em vermelho representa o ajuste linear). Desse ajuste, obteve-se uma energia de ativação de  $\Delta\varepsilon = (25 \pm 3)$  meV, o que está de acordo com o encontrado na literatura para filmes de PbTe [6].

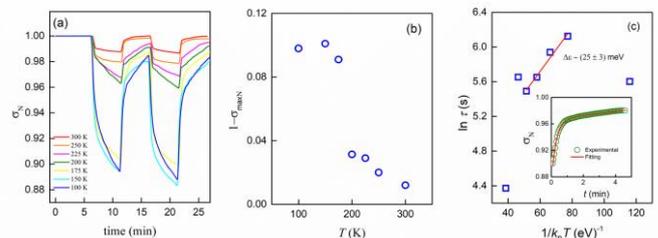


Figura 10: (a) Cinética de fotocondutividade normalizada quando o poço de PbTe de 15 nm é iluminado por um LED azul. (b) Valores de amplitude da fotocondutividade em função da temperatura. (c) Gráfico de Arrhenius para análise da energia de ativação

Para melhor compreender as causas do efeito de NPC observado nas amostras, foram realizadas medidas de efeito Hall em função da temperatura no poço de PbTe com 15 nm de espessura. O Efeito Hall é um fenômeno observado quando uma corrente elétrica é aplicada a um material condutor ou semiconductor que está sob a influência de um campo magnético perpendicular ao fluxo de corrente. Através desse efeito determinados a

densidade de portadores de carga, a mobilidade e o tipo de portadores de carga das amostras.

A figura 11 (a) mostra a resistividade em função temperatura, desde 300 até 77 K, no escuro e com luz azul. Fica evidente que a amostra apresenta comportamento metálico, ou seja, a resistência aumenta com o aumento da temperatura, indicando que o transporte ocorre principalmente pelo poço, independente se a amostra está iluminada ou não. As figuras 11 (b) e (c) mostram a concentração de portadores ( $p$ ) e mobilidade Hall ( $\mu$ ), respectivamente em condições de escuridão (quadrados abertos) e sob iluminação com LED azul (círculos abertos) em função da temperatura. Nestas figuras observa-se que tanto a mobilidade quanto a concentração de portadores variam pouco na presença de luz, o que indica que provavelmente os dois mecanismos são responsáveis pelo efeito de NPC observado na amostra.

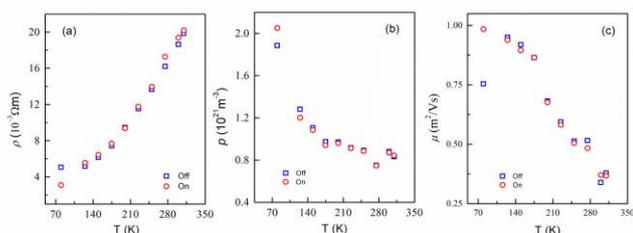


Figura 11: (a) Resistividade, (b) concentração de portadores e (c) mobilidade do poço quântico de PbTe com 15 nm de espessura em função da temperatura.

## Conclusões

Pode-se concluir que todas as amostras são sensíveis à luz e que seus efeitos são reprodutíveis. Analisa-se também que quanto menor o comprimento de onda do LED maior a fotoresposta obtida pelos poços quânticos. Quando resfriadas, as amostras respondem com maior amplitude e menos ruídos.

A amostra com poço quântico de 15 nm de espessura apresentou uma maior sensibilidade à radiação luminosa com comprimento de onda de até 600 nm. O motivo pelo qual essa amostra foi mais sensível ainda está sendo estudado

## Agradecimentos

Agradeço à Universidade Federal de Itajubá suporte financeiro inestimável para a confecção do trabalho.

Agradeço à minha orientadora, Prof. Dra. Suelen de Castro, pela impecável orientação deste trabalho.

Agradeço aos membros do Grupo de Investigação em Física do Estado Sólido (GIFES), pelos ensinamentos e por auxiliarem no desenvolvimento deste

trabalho.

Agradeço aos meus pais, Adriana de Souza Pedro Silva e José Cândido da Silva, e aos meus irmãos, Tiago Cândido de Souza Silva e Isabela Morena de Souza Silva, pelo apoio familiar e o amor incondicional.

## Referências

- [1] Xinxin Zhao, et. al, Van der Waals epitaxy of ultrathin crystalline PbTe nanosheets with high nearinfrared photoelectric response, *Nano Research* 2021, 14(6): 1955–1960.
- [2] He, J. et al. Designing chemical analogs to PbTe with intrinsic high band degeneracy and low lattice thermal conductivity. *Nat Commun* 10, 719 (2019).
- [3] COSTA, Isabela Franco. Oscilações de Shubnikov-de Haas em nanoestruturas baseadas em semicondutores de gap estreito. Orientador: Marcelos Lima Peres. 2022. 74 p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Física) - Instituto de Física e Química, Universidade Federal de Itajubá, 2022.
- [4] F. S. Pena, S. Wiedmann, E. Abramof, D. A. W. Soares, P. H. O. Rappl, S. de Castro, and M. L. Peres. Quantum Hall effect and Shubnikov–de Haas oscillations in a high-mobility p-type PbTe quantum well, *Phys. Rev. B* 103, 205305 (2021).
- [5] M. L. Peres, H. S. Monteiro, V. A. Chitta, S. de Castro, U. A. Mengui, P. H. O. Rappl, N. F. Oliveira, Jr., E. Abramof, and D. K. Maude, Experimental investigation of spin-orbit coupling in n-type PbTe quantum wells, *J. Appl. Phys.* 115, 093704 (2014).
- [6] W.P. do Prado, A.K. Okazaki, L.M.B. Vargas, M.J. da Silva, S. de Castro, P.H.O. Rappl, E. Abramof, M.L. Peres, Suppression of persistent effect and enhancement of photoconductivity in PbTe:CaF2 epitaxial films, *Journal of Luminescence*, Volume 269, 2024, 120499, ISSN 0022-2313.