



Dopagem de Filmes Epitaxiais de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ com Bismuto

Bianca Akemi Kawata¹, Eduardo Abramof², Paulo Henrique de Oliveira Rappi²

¹Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil
Aluna de Doutorado do curso de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores - CMS.

²Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil
Laboratório Associado de Sensores e Materiais – LABAS

kawata.bianca@gmail.com

Isolantes topológicos tridimensionais são materiais semicondutores que apresentam caráter isolante em seu volume e estados de superfície metálicos, com dispersão linear na forma de cones de Dirac, protegidos pela simetria de inversão temporal. O telureto de chumbo e estanho ($\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$), foi, recentemente, classificado como isolante topológico cristalino, que tem seus estados protegidos por simetria de grupo de rede cristalina. O caráter intrínseco tipo-p destes materiais impossibilita a visualização destes estados de superfície pela técnica de espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo. Assim, a dopagem extrínseca com material de caráter tipo-n, como o bismuto, permite um controle eficiente da concentração de portadores, sintonizando o nível de Fermi dentro da região de gap e mudando seu caráter de tipo-p para tipo-n, o que possibilita a comprovação da existência dos estados de superfície.

Palavras-chave: Isolantes topológicos cristalinos; Telureto de chumbo e estanho; Inversão de bandas, Concentração de portadores, Dopagem.

1. Introdução

Os semicondutores formados por elementos da família IV-VI, como, por exemplo, o telureto de chumbo e estanho ($\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$), são sistemas importantes para a física do estado sólido, devido a sua capacidade de absorver e/ou emitir radiação na região do infravermelho. Assim, estes materiais possuem um grande potencial para a construção de dispositivos optoeletrônicos que operam nesta região [Chu & Sher, 2008]. Além disso, devido ao forte acoplamento *spin*-órbita, estes materiais apresentam também um grande potencial de aplicação na área de spintrônica [Liu et al., 2014].

Recentemente foi prevista a existência de uma nova classe de materiais, conhecida como isolantes topológicos tridimensionais (IT 3D) que apresentam característica isolante no volume e possuem estados metálicos de superfície com dispersão linear de energia na forma de cones de Dirac, localizados na região de gap do semicondutor, entre as bandas de valência e de condução, como exemplificado na Figura 1a. Devido ao forte acoplamento



spin-órbita, os portadores na superfície (férmions de Dirac) tendem a alinhar seu *spin* em relação à orientação do momento angular, produzindo correntes de *spin* em sentidos opostos, representados na Figura 1b, e que são protegidos em relação aos mecanismos de espalhamento pela simetria de inversão temporal [Ando, 2013].

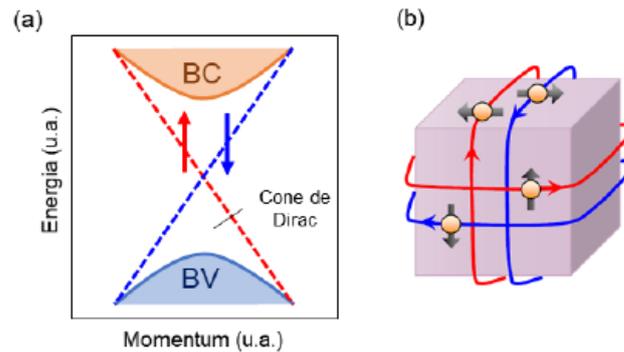


Figura 1. Representação de um isolante topológico tridimensional. [Fonte: Okazaki, 2019]

O primeiro composto previsto teoricamente como IT 3D foi a liga de antimônio de bismuto ($\text{Bi}_{(1-x)}\text{Sb}_{(x)}$) [Fu & Kane, 2007] e, um ano após sua publicação, experimentos de espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo (ARPES) mostraram a presença dos estados de superfície neste material, correlacionados à figura de um cone de Dirac [Hsieh et al., 2008]. Posteriormente, estudos com monocristais volumétricos de seleneto e telureto de bismuto (Bi_2Se_3 e Bi_2Te_3) também confirmaram a existência destes estados nestas ligas [Chen et al., 2009].

Após o sucesso das verificações experimentais dos estados de superfície nestes materiais foi proposto que alguns ITs poderiam ter seus estados de superfície protegidos por simetria de grupo de rede cristalina, o que deu origem a uma nova classe de materiais, chamada isolantes topológicos cristalinos (ITC) [Fu, 2011]. O primeiro material previsto como ITC, em 2012, foi o telureto de estanho (SnTe). Devido à organização da sua rede, que se cristaliza na estrutura do sal de rocha com simetria cúbica de face centrada, sua topologia não trivial se apresenta em estados metálicos de superfície com um número par de cones de Dirac em planos cristalinos de alta simetria, como $\{001\}$, $\{100\}$ e $\{111\}$. A Figura 2(a) representa a estrutura cristalina do SnTe e a Figura 2(b) a primeira zona de Brillouin (ZB), destacando os planos (001) e (111) e a localização dos quatro cones de Dirac presentes na superfície de cada plano.

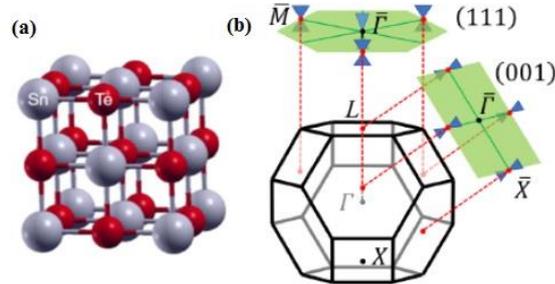


Figura 2. Representação da estrutura cristalina do SnTe (a) e da primeira zona de Brillouin do ITC SnTe (b). [Fonte: T. H. Hsieh et al., 2012; Okazaki, 2019]

Uma condição necessária para o surgimento dos estados topológicos de superfície é o fenômeno da inversão de bandas. A liga $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$ apresenta uma estrutura de bandas que depende da concentração de Sn. Para o telureto de chumbo (PbTe), os extremos das bandas de condução (BC) e valência (BV) ocorrem no ponto L da ZB e o material é um semiconductor de gap estreito convencional, onde os estados permitidos com simetria L^{6-} e L^{6+} correspondem, respectivamente, à BC e à BV. Com o aumento da concentração de Sn, em uma região de concentração crítica em torno de 0,35 em 4,2 K, o gap do material torna-se nulo e, a partir desse ponto, o aumento da concentração de Sn leva a uma estrutura de bandas invertidas, isto é, com o nível L^{6+} correspondendo ao mínimo da BC e o nível L^{6-} ao máximo da BV [Dimmock et al., 1966], como representado esquematicamente na Figura 3.

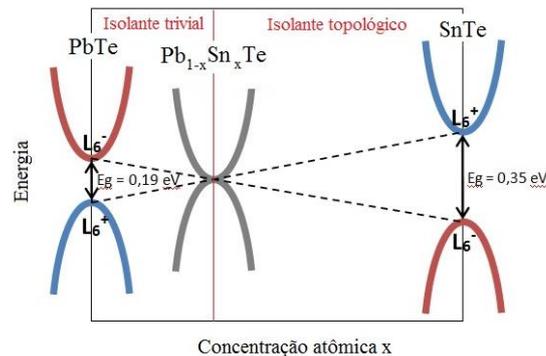


Figura 3. Representação da inversão de bandas da liga $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$ à temperatura de 4,2 K. [Fonte: Xu et al., 2012]

Em 2012 ocorreu a primeira constatação experimental, por ARPES, de um ITC em cristais volumétricos de SnTe, onde foi possível observar os estados de superfície em formato de cone de Dirac. No mesmo ano, medições realizadas por ARPES em um cristal



volumétrico de $\text{Pb}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}\text{Te}$ comprovaram a existência de um número par de cones de Dirac polarizados em spin, revelando uma ordem topológica cristalina neste material [Xu et al., 2012].

A inversão de bandas é um fenômeno extremamente sensível a perturbações externa e, portanto, é possível controlar a transição da fase trivial para a não trivial de diversas maneiras, como, por exemplo, variação de temperatura, de pressão, interações magnéticas, entre outras. Para a maioria das aplicações, é necessário ter um alto controle da concentração dos filmes e da localização no nível de Fermi. Porém, o caráter tipo-p intrínseco do PbSnTe , causado pela formação natural de vacâncias de cátions e formando níveis aceitadores na BV, acaba mascarando os estados de superfície e impedindo a visualização do ponto de Dirac por ARPES. Uma maneira de controlar o nível de Fermi é a realização de uma dopagem extrínseca tipo-n para a compensação e controle da concentração de portadores. A dopagem com bismuto permite sintonizar o nível de Fermi na extensão que vai da BV à BC, sendo, então, possível visualizar a transição de fases sob a variação de temperatura e concentração do filme [Volobuev et al., 2017].

Portanto, o objetivo deste trabalho é analisar o comportamento da concentração de portadores no isolante topológico cristalino $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$, permitindo a observação dos estados de superfície, através da inserção de bismuto, que é um dopante tipo-n. A concentração da liga escolhida para esta análise foi $x = 0,5$, que se encontra dentro da região de inversão de bandas.

2. Metodologia

2.1 Crescimento das amostras

As amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ dopadas com bismuto foram crescidas sobre substratos de fluoreto de bário (BaF_2), recém clivados na direção (111), através da técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE – *Molecular Beam Epitaxy*) utilizando o equipamento MBE da marca Riber, modelo 32P, instalado no LABAS/INPE. Para o crescimento das camadas de $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$ dopadas com bismuto foram utilizadas três células de efusão carregadas com fontes sólidas de PbTe , SnTe e Bi_2Te_3 . Inicialmente, o substrato foi aquecido na câmara de preparação a uma temperatura de 150 °C, durante 30 minutos, para a dessorção dos gases adsorvidos em sua superfície. Já na câmara de crescimento, o substrato foi levado à temperatura de 240°C e as fontes tiveram suas temperaturas ajustadas de acordo com a pressão equivalente do feixe (BEP – *Beam Equivalent Pressure*) desejada, de modo a obter-se as concentrações de Sn e Bi estimadas para a liga. Os crescimentos tiveram duração de 2 horas e 20 minutos, para a obtenção de filmes com espessura estimada de 2 μm , a uma taxa de deposição de 2,5 Å/s. Os parâmetros de crescimento das amostras são mostrados na Tabela 1. Os valores da concentração nominal de bismuto das amostras foram estimados através da relação:



$$x_{Bi} = \frac{BEP(Bi_2Te_3)}{BEP(SnTe) + BEP(PbTe)}$$

Tabela 1. Parâmetros de crescimento dos filmes de $Pb_{0,5}Sn_{0,5}Te$, dopados com bismuto (i e f correspondem aos valores iniciais e finais, respectivamente).

ID	x Bi (%)	PbTe			T (°C)	SnTe		Bi ₂ Te ₃		
		T (°C)	BEP i (Torr)	BEP f (Torr)		BEP i (Torr)	BEP f (Torr)	T (°C)	BEP i (Torr)	BEP f (Torr)
19007	0	630	7,6E-07	7,8E-07	680	7,6E-07	7,7E-07	-	-	-
19011	0,02	629	7,7E-07	8,0E-07	681	7,6E-07	7,8E-07	355	3,0E-10	3,0E-10
19012	0,03	630	7,8E-07	8,1E-07	683	7,7E-07	7,7E-07	380	5,0E-10	5,0E-10
20000	0,06	630	7,7E-07	8,2E-07	684	7,8E-07	7,9E-07	393	8,0E-10	1,0E-09
20001	0,07	630	7,7E-07	8,1E-07	684	7,5E-07	7,5E-07	399	1,1E-09	1,1E-09
19010	0,10	630	7,9E-07	8,1E-07	638	7,6E-07	7,6E-07	393	9,0E-10	8,0E-10
20002	0,15	630	7,7E-07	8,1E-07	684	7,4E-07	7,6E-07	413	2,3E-09	2,3E-09

O porta substrato foi mantido em rotação durante todo o crescimento para garantir uma maior homogeneidade em todos os filmes.

2.1 Técnicas de caracterização

Inicialmente, para se obter o valor real da espessura, a seção transversal dos filmes foi analisada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG). As análises foram realizadas com feixe de elétrons secundários e tensão de 20 kV, em um equipamento TESCAN-MIRA3.

A composição real da liga, assim como os parâmetros estruturais, foram determinados através da difração de raios X de alta resolução (HRXRD), utilizando-se o difratômetro Philips X'Pert MRD, com radiação K α do cobre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), excitada sob tensão de 40 kV e corrente elétrica de 50 mA. As análises foram realizadas no modo *rocking curve*, com varredura de 23° a 26°, passo de 0,001° e com tempo de 2 segundos por passo.

As propriedades elétricas das amostras foram determinadas através de medições de efeito hall e resistividade, entre 13 e 300 K. As análises foram realizadas em baixo campo magnético, B = 0,7 T, com um sistema Hall Keithley 180A. Os contatos elétricos foram feitos com fio de ouro e solda de índio, na geometria de van der Pauw [van der Pauw, 1958].



3. Resultados e Discussão

As imagens obtidas por MEV-FEG mostraram que os filmes cresceram com a espessura esperada, apresentando um valor médio de $2,1 \pm 0,1 \mu\text{m}$. A Figura 4 mostra a imagem obtida para a amostra 20001.

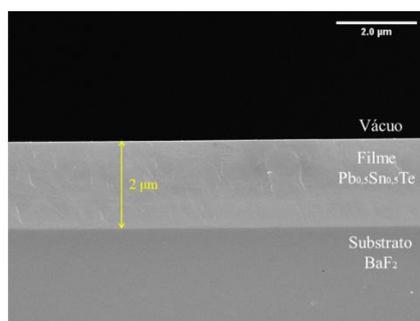


Figura 4. Imagem obtida por MEV-FEG da seção transversal do filme obtida para a amostra 20001

A Figura 5 mostra a curva de difração em torno dos picos de Bragg (222) do filme e do substrato de BaF_2 para uma das amostras (ID-20001). Essas curvas de difração de raios X foram medidas para todas as amostras. O pico (222) do BaF_2 foi tomado como referência para a determinação da constante de rede dos filmes. A real composição de Sn na liga $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$ pode ser determinada pela constante de rede obtida, considerando-se a dependência linear entre os valores do PbTe ($6,462 \text{ \AA}$) e do SnTe ($6,327 \text{ \AA}$). O valor médio obtido para a constante de rede dos filmes foi de $6,394 \pm 0,001 \text{ \AA}$, o que corresponde a uma composição da liga de $0,50 \pm 0,02$, como esperado pelos parâmetros de crescimento.

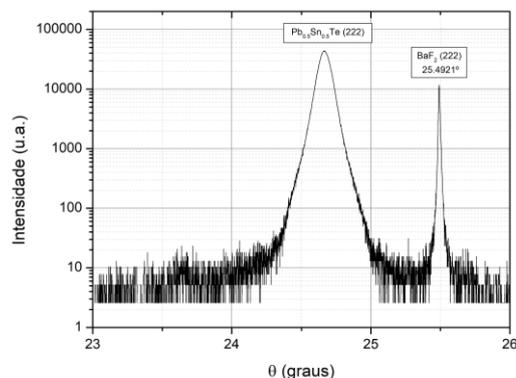


Figura 5. Curva de difração de raios X obtida pela varredura $\omega - 2\theta$, no modo *rocking curve*, em torno dos picos de Bragg (222) para a amostra ID-20001.



A Figura 6 mostra o comportamento elétrico de todas as amostras entre 13K e 300K. É possível observar que há uma mudança no comportamento das curvas de resistividade próximo a 75 K, que é a temperatura na qual a inversão de bandas é observada. A resistividade em 13K dos filmes é da ordem de 10^{-4} Ω .cm e, com o aumento da temperatura, a resistividade aumenta para valores da ordem de 10^{-3} Ω .cm. A Tabela 2 apresenta os valores de resistividade, mobilidade e concentração de portadores das amostras dopadas com bismuto, nas temperaturas de 13K e 300 K. Com o aumento da temperatura, a mobilidade apresenta uma ligeira diminuição e as curvas também apresentam uma mudança de comportamento em torno de 75 K. A mesma mudança é observada para a concentração de portadores, que aumenta suavemente com o aumento da temperatura. A amostra ID-20001 apresenta uma alteração de valores mais notável que as demais.

Tabela 2. Parâmetros elétricos das amostras de $Pb_{0,5}Sn_{0,5}Te$ dopadas com bismuto em 13 K e 300 K.

ID	x Bi (%)	Tipo	13 K			300 K		
			ρ (Ω .cm)	p (cm^3)	μ ($cm^2/V.s$)	ρ (Ω .cm)	p (cm^3)	μ ($cm^2/V.s$)
19007	0	p	2,7E-04	4,2E+18	5,4E+03	1,3E-03	3,8E+18	1,2E+03
19011	0,02	p	2,9E-04	3,7E+18	5,8E+03	1,7E-03	2,9E+18	1,3E+03
19012	0,03	p	7,3E-04	2,2E+18	3,8E+03	3,8E-03	2,4E+18	6,9E+02
20000	0,06	p	8,2E-04	2,9E+18	2,6E+03	2,7E-03	3,2E+18	7,3E+02
20001	0,07	n	6,6E-04	3,2E+18	2,9E+03	3,2E-03	1,8E+20	1,1E+01
19010	0,10	n	2,8E-04	4,4E+18	5,1E+03	1,6E-03	7,2E+18	5,2E+02
20002	0,15	n	3,0E-04	5,8E+18	3,6E+03	1,6E-03	9,4E+18	4,2E+02

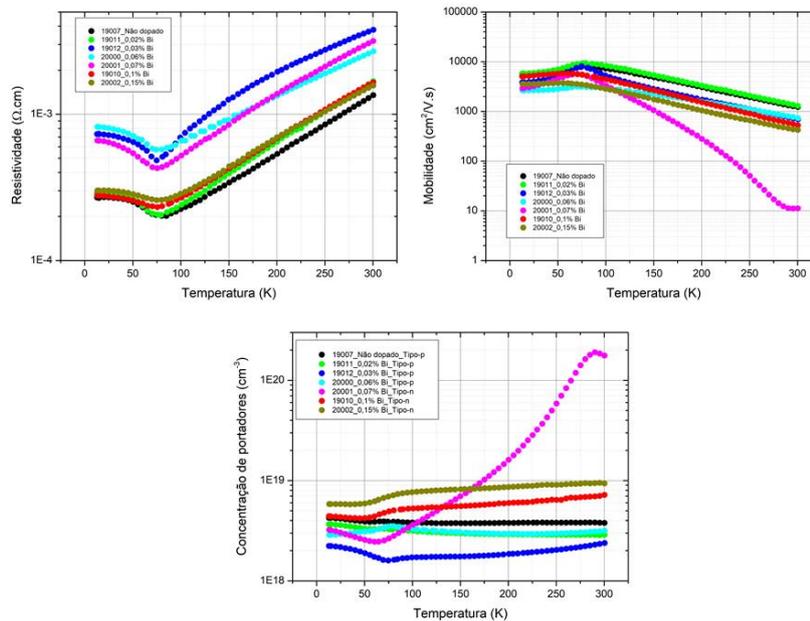


Figura 6. Resultados de resistividade, mobilidade e concentração de portadores das amostras de $Pb_{0,5}Sn_{0,5}Te$ dopadas com bismuto, variando de 13 K a 300 K.

A Figura 7 apresenta o comportamento da concentração de portadores, a 13 K, com o aumento da concentração de bismuto nas amostras. De 0 a 0,03% de bismuto, observa-se uma diminuição no valor dos portadores do tipo-p. A partir deste ponto, a concentração de portadores volta a aumentar até apresentar um indício de saturação em 0,15% de bismuto e, acima da concentração de 0,06% os portadores passam a ter caráter tipo-n. Assim, é possível notar que a dopagem com bismuto é eficiente para mudar o caráter da liga de p para n, o que facilitaria a observação dos estados de superfície em estudos por ARPES.

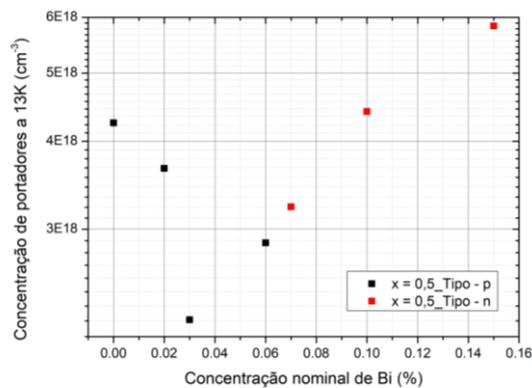


Figura 7. Concentração de portadores a 13 K em função da concentração nominal de bismuto.



4. Conclusão

Amostras de $\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Te}$ foram depositadas e dopadas com bismuto por epitaxia por feixe molecular. O $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sn}_{(x)}\text{Te}$ é um material classificado como isolante topológico cristalino e apresenta estados de superfície metálicos em forma de cones de Dirac. O caráter intrínseco tipo-p deste material impossibilita a visualização destes estados pela técnica ARPES, mascarando os estados de superfície. A inserção de um dopante tipo-n, como o bismuto, permite a compensação e controle do número de portadores, o que torna possível sintonizar o nível de Fermi dentro da região de gap da estrutura do material. Análises por difração de raios X mostraram que não há alteração na rede cristalina com a adição de bismuto e apresentou valores para as constantes de rede dentro do esperado. As análises elétricas mostraram a mudança do comportamento das curvas de resistividade, mobilidade em concentração de portadores em torno de 75 K, indicando o ponto de inversão de bandas. A dopagem com bismuto mostrou-se eficiente para mudar o caráter tipo-p para tipo-n destas amostras, o que possivelmente facilitará a observação dos estados de superfície nessas amostras.

Agradecimentos: Os autores agradecem a CAPES pelo apoio financeiro ao desenvolvimento desta pesquisa.

Referências

- Ando, Y. (2013). "Topological Insulator Materials". In: Journal of the Physical Society of Japan, 82, 1–32.
- Chen, Y. L. et al. (2009). "Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, Bi_2Te_3 ". In: Science, 325(5937), 178–181.
- Chu, J., & Sher, A. (2008). "Physics and properties of narrow gap semiconductors". In: Springer.
- Dimmock, J. O., Melngailis, I., & Strauss, A. J. (1966). "Band structure and laser action in $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ ". In: Physical Review Letters, 16(26), 1193–1196.
- Fu, L. (2011). "Topological Crystalline Insulators". In: Physical Review Letters, 115(8), 1–4.
- Fu, L., & Kane, C. L. (2007). "Topological insulators with inversion symmetry". In: Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 76(4), 1–17.
- Hsieh, D. et al. (2008). "A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase". In: Nature, 452(7190), 970–974.



- Hsieh, T. H. et al. (2012). "Topological crystalline insulators in the SnTe material class". In: Nature Communications, 3.
- L. J. van der Pauw. (1958). "A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape". In: Philips Research Reports, 13(1), 1–9.
- Liu, J. et al. (2014). "Spin-filtered edge states with an electrically tunable gap in a two-dimensional topological crystalline insulator". In: Nature Materials, 13(2), 178–183.
- Okazaki, A. K. (2019). "Investigação das propriedades de magnetotransporte no isolante topológico cristalino telureto de chumbo de estanho". Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.
- Volobuev, V. V. et al. (2017). "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". In: Advanced Materials, 29(3), 1–9.
- Xu, S. Y. et al. (2012). "Observation of a topological crystalline insulator phase and topological phase transition in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ". In: Nature Communications, 3, 1–9.