



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Programa de Pós-Graduação em Física

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**MEDIDA DE CONDUTIVIDADE DE
SEMICONdutoRES À BAIXA
TEMPERATURA**

Erick Santana dos Santos

Salvador - 2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

MEDIDA DE CONDUTIVIDADE DE SEMICONDUTORES

À BAIXA TEMPERATURA

Erick Santana dos Santos

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Denis Gilbert Francis David

Co-Orientador: Prof. Dr. Thierry Jacques Lemaire

Salvador - 2009

S237 Santos, Erick Santana dos

Medida de condutividade de semicondutores à baixa temperatura / Erick Santana dos Santos .
– 2009.

123 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Denis Gilbert Francis David.

Co-orientador: Prof. Dr. Thierry Jacques Lemaire.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física, 2009.

1. Física do estado sólido. 2. Semicondutores 3. Propriedades elétricas I. David, Denis Gilbert Francis. II. Lemaire, Thierry Jacques III. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Física.
IV. Título.

CDD – 530.41

CDU – 538.9

Em memória de meu pai

Agradecimentos

À minha família pela compreensão nos momentos de solidão e a minha querida esposa Rejane.

Ao Prof. Denis pela confiança depositada para realização desde projeto e na ajuda constante.

Ao Prof. Thierry pelos anos de acompanhamento e orientação nesta caminhada.

Ao Prof. Ferreira pela disponibilização e interesse no ensino e entendimento teórico necessário.

À Marcus pela ajuda na interpretação, discussão e na eliminação das dúvidas surgidas durante a realização desde trabalho.

Aos integrantes da Quarta de Amaralina por proporcionar momentos de descontração e estudos.

À CAPES pelo indispensável apoio financeiro e ao CNPQ e a FAPESB pela aquisição dos equipamentos.

Resumo

Neste trabalho realizamos a montagem experimental dos equipamentos necessários para medida da condutividade em baixa temperatura iniciando com a descrição teórica envolvida, seguido da apresentação dos equipamentos utilizados e métodos de medidas. Mostramos que o método para medir a condutividade usada geralmente, o método de van der Pauw, apresenta dificuldades quando se trata de efetuar a soldas dos contatos nas amostras, mas que se obtêm resultados satisfatórios com a sua utilização. Com a caracterização do óxido de estanho dopado pelo flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$) obtemos resultados, a partir de uma descrição teórica desenvolvida, que não eram verificadas em medidas de condutividade em baixa temperatura. Verificamos também que a teoria existente se torna inadequada, quando se trata de semicondutores com alta concentração de impurezas.

Abstract

In this work, we performed the mounting of experimental equipment for measuring the conductivity at low temperature starting with the theoretical description involved, followed by the presentation of the equipment used and methods of measured. We show that the method used to measure the conductivity generally, the method of van der Pauw, presents difficulties when it comes to make the solder contacts on the samples, but satisfactory results are obtained with their use. With the characterization of tin oxide doped by fluorine ($\text{SnO}_2: \text{F}$) we get results from a theoretical description developed, which were no found in measures of conductivity at low temperature. We also noticed that the existing theory is inadequate when it comes to semiconductors with high concentration of impurities.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Partícula em uma caixa.....	16
Figura 1.2: Níveis de energia permitidos	18
Figura 1.3: Potencial periódico em um cristal unidimensional.....	19
Figura 1.4: Potencial periódico no modelo Krönig-Penney.....	19
Figura 1.5: Solução do modelo de Kroning – Penney.	22
Figura 1.6: Relação unidimensional de E-k na representação da zona reduzida para o modelo de Krönig-Penney.....	23
Figura 1.7: Bandas de Valencia e de Condução.....	24
Figura 1.8: Distribuição de Fermi-Dirac para algumas temperaturas.....	25
Figura 1.9: Densidade de estados eletrônicos.	27
Figura 2.1: Trajetória hipotética de um elétron no cristal.....	35
Figura 2.2: Variação da mobilidade do silício com a concentração de impurezas e a temperatura.....	42
Figura 3.1: Placa condutora de espessura uniforme e circunferência arbitraria no plano t	45
Figura 3.2: Desenho esquemático da posição dos terminais de uma amostra semicondutora.	47
Figura 3.3: Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas.....	49
Figura 3.4: Método do eletrômetro.	51
Figura 3.5: Partes principais do criostato.....	52
Figura 3.6: Ciclo Gifford-MacMahon.....	53
Figura 3.7: Curva de resposta para o sensor de temperatura	55
Figura 3.8: Controlador de temperatura da Lakeshore	56
Figura 3.9: Diagrama de blocos do controlador de temperatura.....	56
Figura 3.10: Vista frontal da fonte de corrente da Keithley.	59
Figura 3.11: Vista da porta digital da fonte de corrente da Keithley.....	60
Figura 3.12: Vista frontal do multímetro da Keithley.....	61
Figura 3.13: Ligação dos contatos dos relês para a configuração dos contatos.....	62
Figura 3.14: Conexão básica da porta digital.....	62

Figura 3.15: Tela principal do programa de aquisição.....	65
Figura 4.1: Valores de tensão versus corrente aplicada lidas em cada configuração pelo método de van der Pauw nas amostras de GaAs:C a temperatura ambiente.	70
Figura 4.2: Valores de tensão versus corrente aplicada lidas em cada configuração pelo método de van der Pauw nas amostras de GaAs:C a temperatura ambiente.	71
Figura 4.3: Valores de tensão versus corrente aplicada lidas em cada configuração pelo método de van der Pauw nas amostras de GaAs:C a temperatura ambiente.	71
Figura 4.4: Valores de tensão versus corrente aplicada lidas em cada configuração pelo método de van der Pauw nas amostras de GaAs:C a temperatura ambiente.	72
Figura 4.5: Valores de tensão versus corrente aplicada lidas em cada configuração pelo método de van der Pauw nas amostras de GaAs:C a temperatura ambiente.	72
Figura 4.6: Valores de tensão versus corrente aplicada lidas em cada configuração pelo método de van der Pauw nas amostras de GaAs:C a temperatura ambiente.	73
Figura 4.7: Variação da condutividade em função do inverso da temperatura para uma amostra de SnO ₂ :F com resistência de folha de 15 a 20Ω/sq.	76
Figura 4.8: Variação da condutividade em função do inverso da temperatura para uma amostra de SnO ₂ :F com resistência de folha de 25Ω/sq.	77
Figura 4.9: Variação da condutividade em função do inverso da temperatura para uma amostra de SnO ₂ :F com resistência de folha de 53Ω/sq.	77
Figura 4.10: Variação da resistividade em função do inverso da temperatura para as amostra de SnO ₂ :F.	78
Figura 4.11: Variação da concentração em função do inverso da temperatura para uma amostra de SnO ₂ :F com resistência de folha de 15 a 20Ω/sq.	79
Figura 4.12: Variação da concentração em função do inverso da temperatura para uma amostra de SnO ₂ :F com resistência de folha de 25Ω/sq.	80

Figura 4.13: Variação da concentração em função do inverso da temperatura para uma amostra de SnO ₂ :F com resistência de folha de 53Ω/sq.	80
Figura 4.14: Medida da resistividade em função da temperatura para o 4H-SiC:N em diferentes concentrações de impurezas	81
Figura 4.15: Ajuste linear de ln(σ) versus 1/T para a amostra com R _s de 15 a 20Ω/sq.	82
Figura 4.16: Ajuste linear de ln(σ) versus 1/T para a amostra com R _s de 25Ω/sq.	82
Figura 4.17: Ajuste linear de ln(σ) versus 1/T para a amostra com R _s de 53Ω/sq.	83
Figura 4.18: Estrutura de bandas e densidade de estados para o SnO ₂	85
Figura 4.19: Estrutura de bandas e densidades de estados total e projetado para o SnO ₂ :F	86
Figura 4.20: Variação da nova função densidade de estados.	87
Figura 4.21: Ajuste do modelo teórico para uma gap de 2.2 eV para a amostra de SnO ₂ :F com R _s de 15 a 20Ω/sq.	88
Figura 4.22: Ajuste do modelo teórico para uma gap de 2.2 eV para a amostra de SnO ₂ :F com R _s de 25Ω/sq.	89
Figura 4.23: Ajuste do modelo teórico para uma gap de 2.2 eV para a amostra de SnO ₂ :F com R _s de 53Ω/sq.	89
Figura 4.24: Diagrama de bandas de energia proposta por Rakhshani ET AL para explicar as propriedades de transições óticas no SnO ₂	90
Figura 4.25: Ajuste do modelo teórico para uma gap de 3.8 eV para a amostra de SnO ₂ :F com R _s de 15 a 20Ω/sq.	91
Figura 4.26: Ajuste do modelo teórico para uma gap de 3.8 eV para a amostra de SnO ₂ :F com R _s de 25Ω/sq.	92
Figura 4.27: Ajuste do modelo teórico para uma gap de 3.8 eV para a amostra de SnO ₂ :F com R _s de 53Ω/sq.	92
Figura 4.28: Variação da concentração de elétrons com a temperatura calculada a partir do modelo teórico para a amostra de SnO ₂ :F com R _s de 15 a 20Ω/sq.	93
Figura 4.29: Variação da concentração de elétrons com a temperatura calculada a partir do modelo teórico para a amostra de SnO ₂ :F com R _s de 25Ω/sq.	94

Figura 4.30: Variação da concentração de elétrons com a temperatura calculada a partir do modelo teórico para a amostra de SnO₂:F com R_S de 53Ω/sq.94

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Tabela contendo a configuração de acionamento dos relés comutadores e as indicações dos contatos de entrada de corrente e leitura da tensão na amostra	63
Tabela 4.1: Tabela comparativa entre a resistividade medida e a tabelada em amostras de AsGa:C com diferentes dopagens.	74
Tabela 4.2: Energia de ativação da banda de condução E_1 e energia de ativação da impureza de condução E_2 para SnO ₂ :F.	81
Tabela 4.3: Parâmetros ajustados para o modelo teórico.....	90
Tabela 4.4: Novos parâmetros ajustados para o modelo teórico	93

CONTEÚDO

Lista de figuras	v
Lista de tabelas	ix

PARTE 1: INTRODUÇÃO TEÓRICA **14**

1.0 TEORIA DE BANDAS DE ENERGIA	14
1.1 ELÉTRONS EM UM CRISTAL	14
1.1.1 Elétron Livre	14
1.1.2 Partícula numa Caixa	15
1.2 BANDAS DE ENERGIA EM UM CRISTAL	17
1.3 MODELO DE KRÖNIG – PENNEY	18
1.4 BANDA DE VALÊNCIA E BANDA DE CONDUÇÃO	23
1.5 FUNÇÃO DISTRIBUIÇÃO DE FERMI-DIRAC	25
1.6 DENSIDADE DE ESTADOS	26
1.7 DINÂMICA DOS ELÉTRONS NOS CRISTAIS	28
1.8 CONCENTRAÇÃO DE PORTADORES	30
2.0 TEORIA DA CONDUÇÃO ELÉTRICA	33
2.1 MODELO DE DRUDE DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	33
2.2 MOBILIDADE	35
2.3 Condutividade Nos Semicondutores	43

PARTE 2: TÉCNICAS EXPERIMENTAIS **44**

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	44
3.1 TEOREMA DE VAN DER PAUW	44
3.1.1 Procedimento Experimental	46
3.2 MÉTODO DE QUATRO PONTAS	48
3.3 MÉTODO DO ELETRÔMETRO	50
3.4 EQUIPAMENTOS BÁSICOS PARA MEDIDA DA CONDUTIVIDADE EM BAIXA TEMPERATURA	52
3.4.1 Criostato	52
3.4.1.1 Princípio de funcionamento	52

3.4.2 Fonte de Corrente	58
3.4.3 Voltímetro	61
3.4.4 Caixa Comutadora	62
3.4.5 Programa de Aquisição	64
3.5 TÉCNICAS DE SOLDAGEM	66
3.5.1 PROCESSOS DE LIMPEZA	66
PARTE 3: RESULTADOS EXPERIMENTAIS	68
4.0 RESULTADOS EXPERIMENTAIS	68
4.1 RESULTADOS DA APLICAÇÃO DO MÉTODO DE VAN DER PAUW PARA A MEDIDA DA CONDUTIVIDADE DO GAAS:C EM TEMPERATURA AMBIENTE	69
4.1.1 Conclusão sobre a aplicação do método de van der Pauw	74
4.2 RESULTADOS DA MEDIDA DE CONDUTIVIDADE DO $\text{SnO}_2\text{:F}$ EM BAIXA TEMPERATURA	75
4.2.1 Conclusão para medidas em baixa temperatura	84
4.3 MODELO TEÓRICO PARA SEMICONDUTORES DEGENERADOS	84
4.3.1 Aplicação do Modelo Teórico	88
5.0 CONCLUSÃO	96
6.0 ANEXOS	99
7.0 REFERÊNCIAS	121

PARTE 1: INTRODUÇÃO TEÓRICA

1.0 Teoria de Bandas de Energia

1.1 Elétrons em um Cristal

O elétron em um átomo isolado tem estados quânticos estacionários caracterizados por níveis de energia discretos e quantizados correspondentes aos orbitais atômicos 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, etc. Em um átomo com muitos elétrons, o estado fundamental é obtido distribuindo os vários elétrons nos níveis de menor energia possível, obedecendo ao princípio de exclusão de Pauli. Para iniciarmos nossa discussão vamos entender o que ocorre num modelo aproximado estudando o caso do elétron no vácuo (elétron livre) e o elétron confinado numa caixa, pois nos metais alcalinos, como o sódio, o elétron da última camada percebe um potencial do núcleo muito blindado pelos elétrons das camadas interiores, de modo que ele fica quase livre. Para este elétron, podemos supor em primeira aproximação, que o potencial é um poço com paredes infinitas na superfície do cristal e constante no seu interior.

1.1.1 Elétron Livre

O modelo de elétrons livres pode ser aplicado quando os elétrons não interagem com o meio, em outras palavras, quando o elétron não é submetido à atração dos átomos no cristal; ou seja, ele viaja num meio onde o potencial é constante. Escrevendo a equação de Schrödinger independente do tempo para o caso de um cristal unidimensional, podemos adotar o potencial constante igual a zero, sem perda de generalidade, pois a referência para o potencial é arbitrária, assim:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = E\Psi(x), \quad (1.1)$$

onde E é a energia do elétron e m sua massa. A solução desta equação é

$$\Psi(x) = C_1 e^{ikx} + C_2 e^{-ikx} \quad (1.2)$$

Onde $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ ou $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. A principal análise para fazermos é que a energia é uma função parabólica de k . Este resultado é idêntico ao esperado nas considerações clássicas: o elétron livre pode ter qualquer valor de energia de maneira contínua. O número k é chamado de vetor de onda e tem dimensões de m^{-1} ou cm^{-1} e é equivalente ao momento do elétron dividido pela constante de Planck.

1.1.2 Partícula numa Caixa

Podemos idealizar a condição de uma partícula numa caixa quando um elétron é confinado em uma pequena região do espaço. Este confinamento pode ser realizado colocando o elétron num poço de potencial infinito de onde não possa escapar. Este poço representa, aproximadamente, a situação de um elétron livre confinado no interior de um sólido. O fenômeno que impede sua saída pelas superfícies do sólido é a atração eletrostática exercida pelos átomos ou íons do sólido, mas fisicamente, este poço não é infinito, pois é conhecido de que o elétron pode ser arrancado do sólido, como no efeito fotoelétrico [Ref. 1].

No caso ideal, o potencial é descrito da seguinte maneira: $V(x) = 0$ para $0 < x < a$ e $V(x) = \infty$ para $x \leq 0$ e $x \geq a$. No primeiro intervalo a equação do Schrodinger é idêntica a do elétron livre, e portanto tem a mesma solução (1.2). No segundo intervalo a diferença será nas condições de contorno impostas, pois o potencial infinitamente grande não permite

que o elétron esteja nesta região, e isto exige que a função de onda seja nula neste intervalo, levando a uma autofunção da forma:

$$\Psi(x) = A_n \text{sen}(k_n x) \quad (1.3)$$

As condições $\Psi(0) = 0$ e $\Psi(a) = 0$ imposta pela condição em $x = 0$ e $x = a$, restringe os valores de k_n a

$$k_n = n \frac{\pi}{a} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1.4)$$

Ao contrário do elétron livre, o elétron no poço de potencial infinito não pode ter um valor qualquer de energia. As energias possíveis são dadas por valores discretos,

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1.5)$$

Onde n é chamado um número quântico, pois corresponde a valores quantizados de energia. A figura a seguir mostra a forma da função de onda para alguns valores de n .

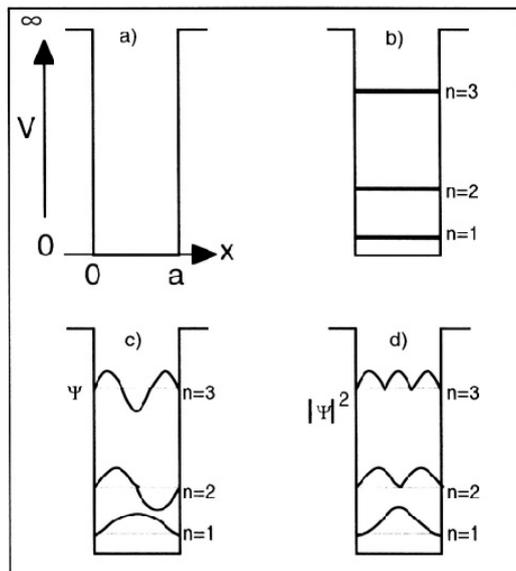


Figura 1.1: Partícula em uma caixa: a) Geometria do poço de potencial; b) Níveis de energia; c) Funções de onda; d) densidade de probabilidade para $n=1, 2$ e 3 .

1.2 Bandas de Energia em um Cristal

Em um átomo isolado, o elétron irá ocupar níveis discretos de energia como se estivesse no poço de potencial infinito. Mas o que devemos esperar quando um número grande de átomos são unidos para formar um cristal? Vamos tomar como exemplo um elemento simples com baixo número atômico como o Lítio ($Z=3$). No átomo de Lítio, dois elétrons de spins opostos ocupam o mais baixo nível de energia (nível 1s) e o terceiro elétron ocupa o segundo nível (nível 2s), a configuração eletrônica é $1s^2 2s^1$. Todo átomo de Lítio isolado tem exatamente a mesma configuração eletrônica com níveis de energia idênticos.

Vamos considerar agora um cristal, onde o número de átomos por centímetro cúbico é da ordem de 10^{22} . Como resultado, cada nível energético é dividido em 10^{22} níveis de energia distintos que se estende pelo cristal. Cada um destes níveis pode ser ocupado por dois elétrons em virtude do Princípio de exclusão de Pauli. Na prática, a diferença de energia entre o mais alto e o mais baixo valor de energia resultante deste processo de divisão dos níveis de energia é da ordem de alguns elétrons volts; entretanto, a diferença entre dois níveis vizinhos é da ordem de $10^{-22} eV$. Este valor é tão pequeno que podemos considerar que os níveis de energia não são discretos, mas uma forma contínua de valores de energia permitidas para o elétron. Isto introduz o conceito de bandas de energia em um cristal [Ref. 2]. Entre as bandas de energia (entre a banda de energia 1s e 2s na figura 1.2) poderão existir valores de energia que não são permitidos. Neste caso, um gap de energia proibida é produzido entre bandas de energia permitidas.

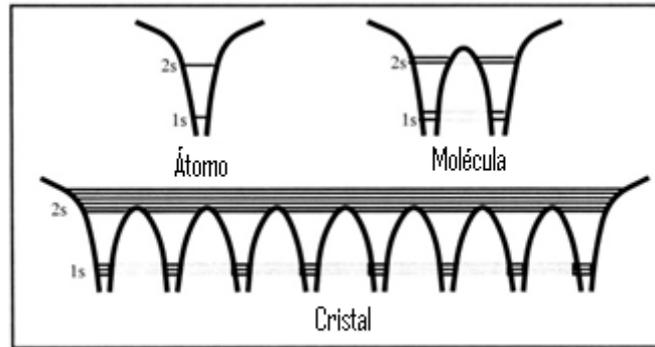


Figura 1.2: Níveis de energia permitida num átomo, em uma molécula hipotética, em um cristal de Lítio

Em resumo, nos cristais, a interação entre os elétrons, que estão muito próximos, desdobra os níveis de energia em bandas. Estas estão separadas por zonas ou bandas de ocupação proibida. Uma primeira formulação matemática para esta situação é feita a partir do Modelo de Krönig - Penney descrito a seguir.

1.3 Modelo de Krönig – Penney

O modelo de Krönig – Penney considera apenas um cristal monodimensional formado por uma distribuição periódica de íons gerando, para os elétrons, poços de potenciais atrativos. Da eletrostática sabemos que a energia potencial resultante da interação de um elétron carregado com carga $-q$ e o núcleo com carga $+qZ$ é, segundo o eixo \vec{x} passando pelo cristal

$$V(x) = \frac{-Zq^2}{4\pi\epsilon|x|} \quad (1.6)$$

Onde x é a posição do elétron relativo ao núcleo e ϵ é a permissividade do material. Observe que este tipo de potencial diverge para o infinito quando x tende a zero. Em um cristal, cada átomo está separado a uma distância fixa, desta forma teremos vários poços de potencial ao qual o elétron estará sujeito. Em termos matemáticos, a natureza periódica da distribuição

espaçial dos átomos pode ser descrito com $V(d + x) = V(x)$, onde d é a distância entre dois átomos consecutivos na direção x (Veja figura 1.3)

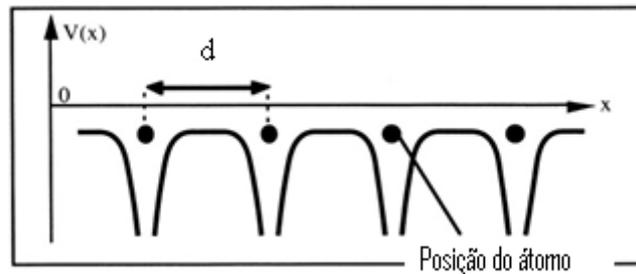


Figura 1.3: Potencial periódico em um cristal unidimensional

A aproximação feita por Krönig e Penney em 1931 foi a de considerar $V(x)$ como uma seqüência periódica de poços de potenciais retangulares. O potencial resultante é mostrado na figura 1.4 e a seguinte notação é usada: a distância interatômica é d , a energia potencial próxima a um átomo é V_1 , e a energia potencial entre átomos é V_0 . Mas V_1 e V_0 são negativos em relação a uma referencia arbitrária de energia: $V=0$ é tomado fora do cristal. Nós iremos estudar as características de um elétron com energia E entre V_1 e V_0 ($V_0 > E > V_1$).

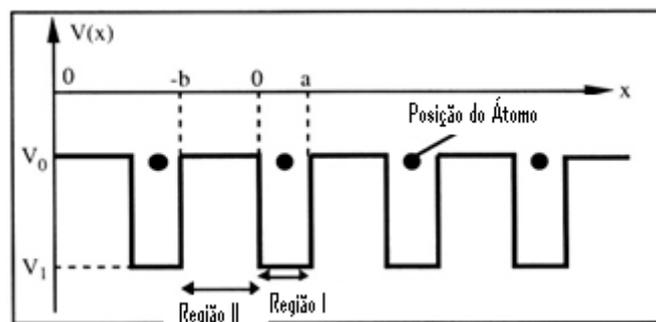


Figura 1.4: Potencial periódico no modelo Krönig-Penney

Na região I, de 0 a a , o potencial é $V(x) = V_1$, e a equação de Schrödinger independente do tempo é:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi_1(x) + [E - V_1] \Psi_1(x) = 0 \quad (1.7)$$

Na região II, de $-b$ a 0 , a energia potencial é $V(x) = V_0$, e a equação de Schrödinger é

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi_{II}(x) + [E - V_0] \Psi_{II}(x) = 0 \quad (1.8)$$

As soluções destas equações diferenciais homogênea de segunda ordem são:

$$\Psi_I(x) = Ae^{i\beta x} + Be^{-i\beta x} \quad \text{com} \quad \beta = \sqrt{\frac{2m(E-V_1)}{\hbar^2}} \quad (1.9a)$$

e

$$\Psi_{II}(x) = Ce^{\alpha x} + De^{-\alpha x} \quad \text{com} \quad \alpha = \sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}} \quad (1.9b)$$

A natureza periódica do cristal sugere que a função de onda satisfaça o Teorema de Bloch [Ref. 3] e pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Psi(x) = u_k(x)e^{ikx} \quad (1.10)$$

Onde $u_k(x)$ é uma função periódica com período $d = a + b$, com a condição $u_k(x + d) = u_k(x)$, com $k = 2\pi s / Na$ sendo $s = 0, 1, 2, \dots, N - 1$ e N o número de pontos idênticos na rede. Esta condição implica que:

$$\Psi(a < x < a + b) = \Psi(-b < x < 0)e^{ik(a+b)} \quad (1.11)$$

então, pela condição de contorno em $x = a$ teremos,

$$\Psi_I(a) = \Psi_{II}(-b)e^{ikd} \quad (1.12)$$

As condições de contorno precisam ser usadas para encontrar as quatro constantes de integração A, B, C e D. Isto poderá ser feito se impomos a condição de que a função de onda e sua primeira derivada sejam contínuas em $x = 0$ e $x = a$. Fazendo isto, obtemos um sistema matricial que terá

solução somente se os coeficientes A, B, C e D forem nulos ou se o determinante satisfazer a relação:

$$\frac{\alpha^2 - \beta^2}{2\alpha\beta} \sinh(\alpha b) \sin(\beta a) + \cosh(\alpha b) \cos(\beta a) = \cos(kd) \quad (1.13)$$

Observa-se que o lado esquerdo desta equação depende de E através de α e β . Chamando este termo de $P(E)$, a equação acima pode ser reescrita da seguinte forma:

$$P(E) = \cos(kd) \quad (1.14)$$

A solução desta equação impõe que $-1 \leq P(E) \leq 1$. A solução de $P(E)$ pode ser visualizada graficamente, para isto, faremos a substituição

$$\zeta = \frac{E}{V_0} \quad (1.15)$$

Tornando

$$\alpha = \alpha_0 \sqrt{1 - \zeta} \quad (1.16a)$$

$$\beta = \alpha_0 \sqrt{\zeta} \quad (1.16b)$$

Com $\alpha_0 = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}}$, onde adotamos também, para simplificar, $V_1 = 0$. Assim vamos reescrever $P(E)$ como sendo:

$$P(\zeta) = \frac{1 - 2\zeta}{2\sqrt{\zeta(1 - \zeta)}} \sin(\alpha_0 a \sqrt{\zeta}) \sinh(\alpha_0 b \sqrt{1 - \zeta}) + \cos(\alpha_0 a \sqrt{\zeta}) \cosh(\alpha_0 b \sqrt{1 - \zeta}) \quad (1.17)$$

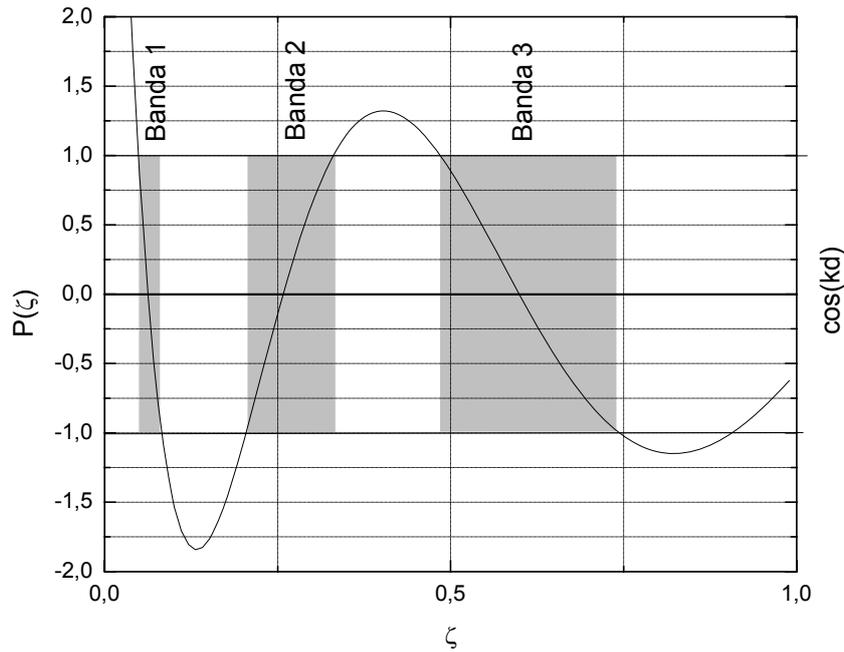


Figura 1.5: Solução do modelo de Kröning – Penney. As zonas sombreadas indicam onde há solução para a equação 1.17.

Por causa do cosseno do lado direito da equação 1.14, apenas os valores de $P(\zeta)$ que estão entre -1 e 1 representam os valores reais para k . As áreas onde isto ocorre estão indicadas na figura 1.5. Nestas áreas existem valores contínuos para ζ que correspondem ao surgimento de bandas de energia permitidas. Alguns valores de ζ não pertencem a este intervalo, isto significa que não é possível ter estados que correspondem a estes níveis de energia, formando assim regiões de energia proibida, ou gaps de energia.

A partir do lado direito da equação 1.14, vemos que para um valor de k entre $\frac{-\pi}{d}$ e $\frac{\pi}{d}$ alguns valores de ζ (logo E) são possíveis. A figura 1.6 mostra a curva de E versus k no qual é denominada espectro de energia, diagrama de banda ou estrutura de banda. Este tipo de diagrama é muito importante na descrição das propriedades dos elétrons em cristais. O diagrama no qual os valores de k são restritos a este intervalo é denominada como representação da zona reduzida

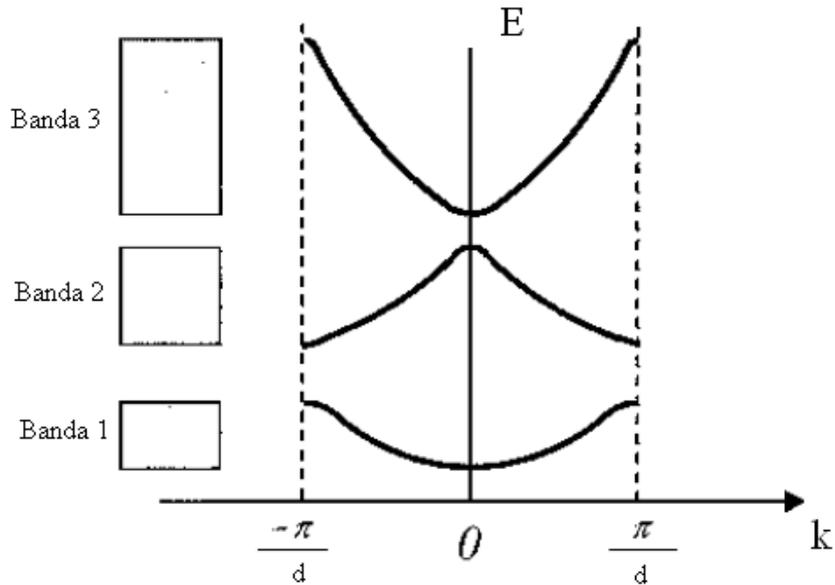


Figura 1.6: Relação unidimensional de E-k na representação da zona reduzida para o modelo de Krönig-Penney.

1.4 Banda de Valência e Banda de Condução

Num cristal com n elétrons, as duas bandas permitidas de mais alta energia são, por ordem decrescente de energia, a banda de condução e a banda de valência (Fig.1.7). O nível de energia mais baixo da banda de condução é designado por E_C . O nível de energia mais alto da banda de valência é designado por E_V . O nível de Fermi E_F é definido como sendo o nível de energia acima do qual não há estados ocupados a temperatura T . Os parâmetros E_C e E_V têm características de energia potencial. As bandas estão separadas por uma banda proibida com uma largura em energia E_G , dada por $E_C - E_V$, que, para os semicondutores, tem valores típicos de aproximadamente 1 eV ($1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$). Para $T = 0\text{K}$ a banda de valência está completamente preenchida e a banda de condução vazia.

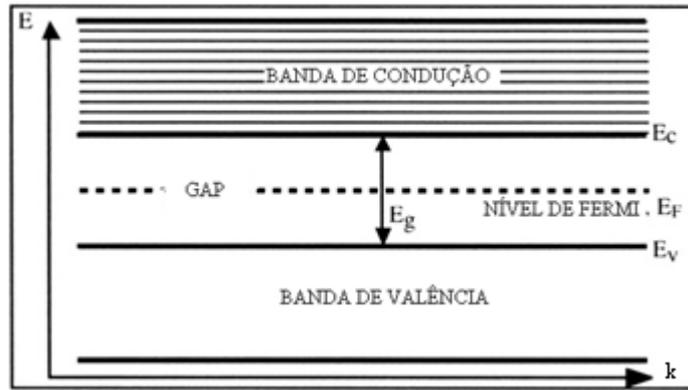


Figura 1.7: Bandas de Valência e de Condução

Uma banda completamente cheia não contribui para a corrente porque não existem estados livres para onde as partículas (que verificam o princípio de exclusão de Pauli) possam ir quando solicitadas pelo campo. Só podem trocar de posições o que, por conta da indiscernibilidade dos elétrons, não haverá alteração para a corrente. Por outro lado, a banda de condução está vazia. Logo, o semicondutor comporta-se como um isolante a 0 K. Para temperaturas próximas da temperatura ambiente, os elétrons de valência já possuem energias para saltar a barreira E_G e passar para a banda de condução onde se tornam elétrons livres. Aí existem muitos estados para ocupar. Sob a ação do campo elétrico, eles vão formar a corrente de elétrons. Além disso, a banda de valência ficará com estados vazios que também podem ser ocupados, estes podem mover-se, por troca de posição com os elétrons de valência. É a colaboração conjunta dos locais vagos e dos elétrons de valência que determina a existência de entidades de carga positiva, designadas por buracos, que sob a ação do campo elétrico, irão formar a corrente de buracos. A probabilidade de ocupação dos estados nas bandas de valência e condução são determinadas pela função distribuição de Fermi – Dirac.

Na prática, os cristais que tem a banda de condução vazia e a banda de valência parcialmente preenchida são bons condutores, metais, e aqueles que têm a banda de valência totalmente preenchida e banda de condução

vazia, separados por uma diferença de energia alta, são maus condutores de eletricidade e são denominados isolantes.

1.5 Função Distribuição de Fermi-Dirac

A distribuição de Fermi-Dirac é obtida da física estatística a partir do ensemble grande canônico para um gás ideal quântico, onde consideramos que as partículas são indistinguíveis e obedecem ao princípio de exclusão de Pauli. Ela expressa a distribuição de probabilidade de um elétron estar com energia E a uma temperatura T :

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_f}{k_b T}} + 1} \quad (1.18)$$

Onde E_f é a energia de Fermi e k_b a constante de Boltzmann. A formulação mais geral da estatística de Fermi-Dirac envolve o potencial químico μ ao invés da energia de Fermi, mas para as temperaturas usualmente consideradas nos semicondutores, a diferença entre μ e E_f é pequena. A forma de $f(E)$ está mostrada a seguir para algumas temperaturas.

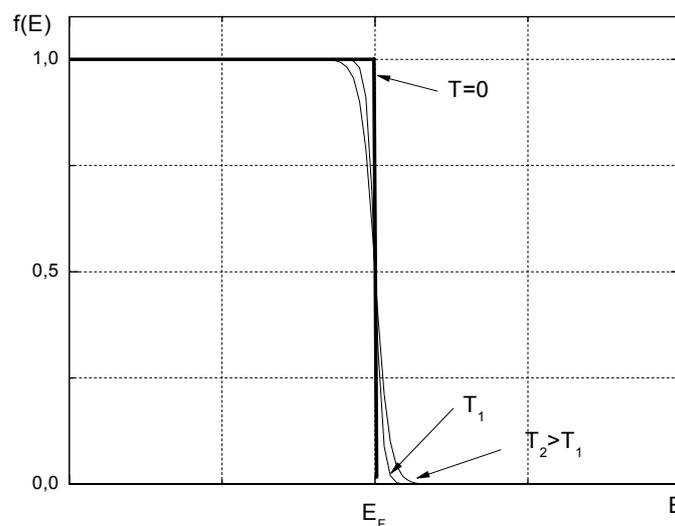


Figura 1.8: Distribuição de Fermi-Dirac para algumas temperaturas

A posição do nível de Fermi é importante na determinação das propriedades elétricas dos sólidos, pois nos metais que tem a banda de condução parcialmente preenchida o nível de Fermi está dentro desta banda, isto faz com que ele se torne um bom condutor de corrente, pois com o campo elétrico aplicado, o elétron passa para um nível superior vazio acima de E_f , podendo mover-se pelo cristal contribuindo assim para a condução elétrica. Para determinar o nível de Fermi precisaremos introduzir o conceito de densidade de estados.

1.6 Densidade de Estados

Como os estado de energia E são caracterizados por seu vetor de onda \vec{k} (ver modelo de Krönig - Penney), o número de estados entre E e $E + dE$ é dado também pelo número de estados entre \vec{k} e $\vec{k} + d\vec{k}$.

$$D(E)dE = D(\vec{k})d^3\vec{k} \quad (1.19)$$

E por definição, a densidade de estados eletronicos por unidade de volume no espaço \vec{k} é

$$D(\vec{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \quad (1.20)$$

com V o volume do cristal. Quando usamos coordenadas ortogonais o elemento de volume no espaço \vec{k} é definido como $d^3\vec{k} = dk_x dk_y dk_z$, que em coordenadas esféricas podemos escrever [Ref. 4]

$$d^3\vec{k} = d\left(\frac{4\pi}{3}k^3\right) = 4\pi k^2 dk \quad (1.21)$$

Como os elétrons podem ter spin $\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$, este número tem que ser multiplicado por dois, logo

$$d^3\vec{k} = 8\pi k^2 dk \quad (1.22)$$

Lembrando que, no caso de elétrons na banda de condução

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1.23)$$

Temos que:

$$dk = \frac{m}{\hbar^2 k} dE \quad (1.24)$$

Substituindo 1.24 em 1.22 e em seguida em 1.19 obtemos

$$D(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (1.25)$$

O gráfico da figura a seguir representa a densidade de estados $D(E)$ dos elétrons em uma banda parabólica.

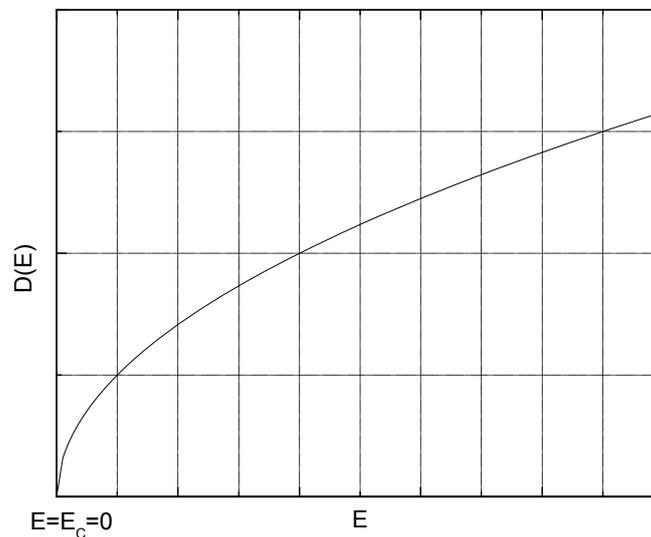


Figura 1.9: Densidade de estados eletrônicos $D(E)$ para valores arbitrários de energia.

Com esta definição, havendo N elétrons na banda, por unidade de volume, a condição que determina a energia de Fermi é:

$$\int_0^{E_f} D(E)dE = N \quad (1.26)$$

Resolvendo a integral, obtemos então o nível de Fermi para uma banda parabólica com N elétrons em $T = 0$ (onde adotamos $V = 1$):

$$E_f = (3\pi^2 N)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \quad (1.27)$$

1.7 Dinâmica dos elétrons nos Cristais

A dinâmica dos elétrons nos cristais pode ser analisada se considerarmos o elétron como um pacote de ondas. Assumindo que o pacote de onda tenha uma frequência ω e vetor de onda \mathbf{k} , podemos considerar que o elétron esteja se movendo a uma velocidade \mathbf{v}_g , chamada velocidade de grupo, que caracteriza a velocidade de propagação da energia que o transporta. Esta velocidade é definida pela teoria de ondas

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} \quad (1.28)$$

Da dualidade onda partícula, a frequência da onda é relacionada a energia da partícula por $E = \hbar\omega$, então podemos escrever a equação acima para [Ref. 5]

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad (1.29)$$

Quando uma força externa atua sobre o pacote de ondas, um trabalho mecânico é induzido. Isto altera o valor de energia para

$$dE = Fdx = Fv_g dt \quad (1.30)$$

Onde dx é a distância sobre a qual a força é exercida durante o intervalo de tempo dt . A força F pode ser expressa por:

$$F = \frac{1}{v_g} \frac{dE}{dt} = \frac{1}{v_g} \frac{dE}{dk} \frac{dk}{dt} = \frac{d(\hbar k)}{dt} \quad (1.31)$$

Por outro lado, diferenciando a equação (1.29) com respeito ao tempo encontramos

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2} \frac{d(\hbar k)}{dt} \quad (1.32)$$

Substituindo $\frac{d(\hbar k)}{dt}$ na equação (1.31) encontramos

$$F = \frac{1}{\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2}} \frac{dv_g}{dt} \quad (1.33)$$

Esta expressão lembra a lei de Newton do movimento quando escrita como

$$F = m^* \frac{dv_g}{dt} \quad (1.34)$$

Onde definimos a massa efetiva m^* como sendo:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2E}{dk^2}} \quad (1.35)$$

Diferente da definição clássica de massa, a massa efetiva não é uma constante, mas depende da estrutura de banda de energia do elétron. Por exemplo, no caso do elétron livre o espectro de energia é definido pela equação (1.23), então usando a expressão (1.35) encontraremos $m^* = m$, que significa que a massa efetiva do elétron livre é igual a massa clássica. Na presença de um potencial periódico, como no modelo de Krönig-Penney, a massa efetiva difere da massa clássica, ela irá refletir com o inverso da curvatura da banda de energia no espaço k . Devido a esta condição, os cálculos na física do estado sólido são realizados com a m^* ao invés de m , pois com a utilização da massa efetiva podemos aproximar o

movimento do elétron no cristal como o de um elétron livre situado em um campo externo, ou seja, esta é uma aproximação para descrever o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução.

1.8 Concentração de Portadores

Várias propriedades dos semicondutores (como, por exemplo, a condutividade) dependem fundamentalmente da concentração dos portadores de carga elétrica e esta ocupação depende do número de estados disponíveis para serem ocupados e da probabilidade de ocupação de cada um [Ref. 1]. A probabilidade de ocupação é determinada pela função de distribuição de Fermi-Dirac multiplicada pela densidade de estados. Assim a concentração de portadores na banda de condução será:

$$n = \int_{E_c}^{\infty} D(E) f(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{E_c}^{\infty} E^{1/2} \frac{1}{e^{\frac{E-E_f}{k_b T}} + 1} dE \quad (1.36)$$

Sabendo que os elétrons que participam da corrente elétrica estão exclusivamente na banda de condução, iremos reescrever a densidade de estados para valores de energia acima da energia do fundo da banda de condução, então a densidade de estados será: $D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2}$, onde m_c^* é a massa efetiva dos elétrons na banda de condução. Logo, a concentração de portadores será escrita como:

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{E_c}^{\infty} \frac{(E - E_c)^{1/2}}{e^{\frac{E-E_f}{k_b T}} + 1} dE \quad (1.37)$$

Adotando $\mathcal{E} = \frac{E-E_c}{k_b T}$ e $\eta = \frac{E_f-E_c}{k_b T}$ teremos:

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (k_b T)^{3/2} \int_0^\infty \frac{(\varepsilon)^{1/2}}{e^{\varepsilon-\eta} + 1} d\varepsilon \quad (1.38)$$

As magnitudes de ε e η são, respectivamente, a energia do elétron na banda de condução e o nível de Fermi, reduzidos a unidades de $k_b T$, tomados a partir do fundo da banda de condução. Uma maneira conveniente de escrever a expressão (1.38) é com a utilização da integral de Fermi-Dirac definida como:

$$F_{1/2}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{y^{1/2}}{e^{y-x} + 1} dy \quad (1.39)$$

Logo a concentração de elétrons pode ser escrito com:

$$n = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_c^*}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (k_b T)^{3/2} F_{1/2}(\eta) \quad (1.40)$$

Então pra determinarmos a concentração de elétrons na banda de condução é necessário calcular a integral de Fermi-Dirac. Estas integrais não são calculadas diretamente, para elas temos expressões aproximadas, que são corretas para determinadas regiões de variação do argumento [Ref. 6]:

$$F_{1/2}(\eta) = \begin{cases} e^\eta & \text{Quando } -\infty < \eta < 1 & (1.41a) \\ \frac{1}{0.27 + e^\eta} & \text{Quando } -1 < \eta < 5 & (1.41b) \\ \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \eta^{3/2} & \text{Quando } -5 < \eta < \infty & (1.41c) \end{cases}$$

A aproximação (1.41a) corresponde a estatística de Boltzmann e é correta quando $\eta < -1$, ou seja, quando $E_f < E_c - k_b T$. Desta forma se o nível de Fermi encontra-se abaixo do fundo da banda de condução a mais $k_b T$ o semiconductor é dito degenerado e é descrito pela estatística clássica. Logo a concentração de elétrons será:

$$n = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_c^*}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (k_b T)^{3/2} e^{-\frac{E_c - E_f}{k_b T}} \quad (1.42)$$

Se E_f está acima de E_c a mais de $5k_b T$ o semiconductor é dito totalmente degenerado (aproximação 1.41c). Nesta situação as propriedades elétricas dos semicondutores são similares aos metais e a concentração de elétrons será:

$$n = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_f - E_c)^{3/2} \quad (1.43)$$

Que é independente da temperatura. A aproximação (1.41b) é correta para o caso em que $E_c - k_b T < E_f < E_c + 5k_b T$, é válido para descrever os semicondutores com propriedades intermediárias (desde os degenerados aos totalmente degenerados). Uma expressão similar pode ser encontrada para a concentração de buracos, mas devemos nos atentar no intervalo de integração, na massa efetiva correspondente e como o número de buracos é dado pela falta de elétrons na banda de valência, teremos $p = \int_{-\infty}^{E_v} D(E)[1 - f(E)]$.

2.0 Teoria da Condução Elétrica

2.1 Modelo de Drude da Condutividade Elétrica

A densidade de corrente \vec{j} é dada pela lei de Ohm $\vec{j} = \sigma_0 \vec{E}$ onde σ_0 é a condutividade do cristal e \vec{E} o campo elétrico. A equação do movimento de um elétron tendo a velocidade \vec{v} segundo a direção do campo é:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{f} - e\vec{E} \quad (2.1)$$

onde \vec{f} é uma força de atrito que dá origem a resistência elétrica do cristal. Se o atrito for considerado viscoso ele pode ser escrito:

$$\vec{f} = -\frac{m\vec{v}}{\tau} \quad (2.2)$$

Nessa expressão τ tem evidentemente a dimensão de um tempo. Ele se chama tempo de relaxação dos elétrons. Ele é ligado ao livre caminho médio e à velocidade média de um elétron entre duas colisões:

$$\tau \approx \frac{\bar{l}}{v} \quad (2.3)$$

Essa hipótese do tempo de relaxação é uma maneira cômoda de levar em conta as colisões. Aqui supõe-se τ independente de v : isso é válido somente em primeira aproximação. τ é da ordem de 10^{-14} s para os metais à temperatura ordinária. Nessas condições a equação do movimento se escreve:

$$m \left(\frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{\vec{v}}{\tau} \right) + e\vec{E} = 0 \quad (2.4)$$

Essa equação diferencial tem como solução geral a soma de uma solução particular da equação completa e a solução geral da equação homogênea

$$m \left(\frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{\vec{v}}{\tau} \right) = 0 \quad (2.5)$$

que tem a forma $\vec{v}(0)e^{-t/\tau}$. Ela se amortece com a constante de tempo τ (regime transitório). Pode-se dizer ainda que τ é o tempo que o sistema de elétrons precisa para voltar ao regime estacionário. Quando o campo elétrico existe com um tempo grande em comparação a τ , o regime permanente é alcançado e tem-se:

$$\vec{v} = -\frac{e\tau}{m}\vec{E} = -\mu\vec{E} \quad (2.6)$$

tendo n elétrons por unidade de volume, a densidade de corrente é:

$$\vec{j} = (-ne) \left(-\frac{e\tau}{m} \right) \vec{E} \quad (2.7)$$

A condutividade é então:

$$\sigma_0 = \frac{ne^2}{m} \tau = ne\mu \quad (2.8)$$

onde $\mu = \frac{e\tau}{m}$ é a mobilidade dos elétrons.

Em um semiconductor, tem dois tipos de portadores: os elétrons com concentração n , com massa efetiva m_n^* , tempo de relaxação τ_n , e de carga $-e$, e os buracos com concentração p , com massa efetiva m_p^* , tempo de relaxação τ_p e de carga $+e$.

As condutividades neste caso se adicionam [Ref. 7]:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau_n}{m_n^*} + \frac{pe^2\tau_p}{m_p^*} = ne\mu_n + pe\mu_p \quad (2.9)$$

onde μ_n e μ_p são as mobilidades respectivas dos portadores. A introdução de uma massa efetiva é necessária porque quando um material é perturbado por um campo elétrico externo, a existência de uma rede cristalina não afeta a forma da equação da variação do momento. O que ela altera então é a dependência da energia com o momento, que corresponde em alterar a massa do elétron.

Em um metal, como vimos na seção 1.8, a concentração de elétrons é independente da temperatura. Então na expressão (2.8) a única dependência com a temperatura é do tempo de relaxação. Por esta razão é importante conhecer esta característica que será apresentada a seguir.

2.2 Mobilidade

Quando um semiconductor é submetido a um campo elétrico externo, os elétrons da banda de condução e os buracos na banda de valência são acelerados. Se a rede cristalina for perfeita, estes não sofreriam oposição ao seu deslocamento e a condutividade do cristal seria infinita. A presença das imperfeições no cristal e as vibrações da rede limitam o movimento dos elétrons. Nestas condições o movimento dos elétrons pode ser visualizado, classicamente, como uma sucessão de trajetórias interrompidas por colisões com obstáculos diversos.

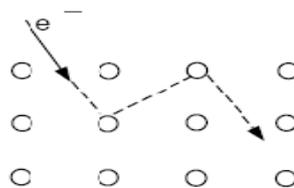


Figura 2.1: Trajetória hipotética de um elétron no cristal

Cada trajetória após uma colisão tem uma direção que depende da secção de choque, mas devido á ação do campo elétrico surgirá uma velocidade média na direção do campo. Este efeito pode ser visualizado como o de um enxame de abelhas sendo empurrado numa direção devido à ação do vento. Esta velocidade média será proporcional à intensidade do campo elétrico. Assim, a campos fracos:

$$\vec{v} = \mu \vec{E} \quad (2.10)$$

onde a constante de proporcionalidade μ , chamada mobilidade eletrônica, depende da temperatura e das propriedades intrínsecas do material, sendo independente do campo elétrico, ao menos na região de baixo campo. Neste sentido, a mobilidade indica uma medida das imperfeições do potencial cristalino sobre os portadores de carga.

Visto que esta “nuvem” de elétrons propaga-se no material, podemos idealizá-la matematicamente como o escoamento de um fluido governado pela equação de Boltzmann.

$$\nabla \cdot (\vec{v}\rho) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_c \quad (2.11)$$

com $\rho(x, y, z)$ a densidade do fluido, \vec{v} a velocidade do fluido e $\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_c$ a taxa de criação do fluido no tempo t . Se não houver a criação de fluido $\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_c = 0$, então encontra-se a equação da continuidade. Esta idéia pode ser generalizada para um espaço de seis dimensões. Para isto vamos definir uma função de distribuição $f(\vec{r}, \vec{k})$ dos portadores de carga como sendo a probabilidade de que um estado com energia E_k seja ocupado por estes portadores a temperatura T . Na presença do campo elétrico, ocorrerá uma variação do momento das partículas que promoverá uma alteração na função distribuição. Assim a função distribuição desenvolverá no tempo da seguinte forma:

$$df(\vec{r}, \vec{k}, t) = \frac{\partial f}{\partial t} dt + \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz + \frac{\partial f}{\partial k_x} dk_x + \frac{\partial f}{\partial k_y} dk_y + \frac{\partial f}{\partial k_z} dk_z \quad (2.12a)$$

$$\begin{aligned} \frac{df(\vec{r}, \vec{k}, t)}{dt} &= \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial f}{\partial z} \frac{dz}{dt} + \frac{\partial f}{\partial k_x} \frac{dk_x}{dt} + \frac{\partial f}{\partial k_y} \frac{dk_y}{dt} \\ &+ \frac{\partial f}{\partial k_z} \frac{dk_z}{dt} \end{aligned} \quad (2.12b)$$

E observe que: $\frac{dx}{dt} = v_x$, $\frac{dy}{dt} = v_y$ e $\frac{dz}{dt} = v_z$, e igualmente (ver capítulo anterior): $\frac{dk_x}{dt} = \frac{1}{\hbar} F_x$, $\frac{dk_y}{dt} = \frac{1}{\hbar} F_y$ e $\frac{dk_z}{dt} = \frac{1}{\hbar} F_z$. Assim obtemos:

$$\frac{df(\vec{r}, \vec{k}, t)}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{\nabla}_{\vec{r}} f \cdot \vec{v} - \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} f \cdot \vec{\nabla} V(\vec{r}) \quad (2.12c)$$

Onde \vec{v} é a velocidade média das partículas, $\vec{\nabla} V(\vec{r})$ a força que provoca a variação do momento e a notação $\vec{\nabla}_{\vec{r}} = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$ e $\vec{\nabla}_{\vec{k}} = \left(\frac{\partial}{\partial k_x}, \frac{\partial}{\partial k_y}, \frac{\partial}{\partial k_z} \right)$ indica o gradiente da função em relação a \vec{r} e \vec{k} . Para um estado estacionário $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ e se $\frac{df(\vec{r}, \vec{k}, t)}{dt}$ é a taxa de criação de partículas por unidade de volume no espaço \vec{k} teremos:

$$\frac{df(\vec{r}, \vec{k}, t)}{dt} = \vec{\nabla}_{\vec{r}} f \cdot \vec{v} - \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} f \cdot \vec{\nabla} V(\vec{r}) \quad (2.13)$$

Podemos considerar [Ref. 8] que as colisões devido às imperfeições da rede e à presença dos íons agem como um campo de forças interno que perturba o movimento dos elétrons. A existência deste campo interno e a diferença na sua ação comparada à do campo externo permite que se desmembrem estas duas forças podendo então escrever:

$$\vec{\nabla}_{\vec{k}} f \cdot \vec{\nabla} V(\vec{r}) = \vec{\nabla}_{\vec{k}} f \cdot \vec{\nabla} V_E + \vec{\nabla}_{\vec{k}} f \cdot \vec{\nabla} V_I \quad (2.14)$$

Onde os índices E e I representa a ação externa e interna respectivamente. Levando em conta que a distância entre os íons é da ordem de alguns Angström e que, em temperatura ambiente, a velocidade térmica dos

elétrons é em torno de $10^5 m/s$, as colisões entre eles devem ser consideradas como eventos sucessivos e aleatórios. Por este motivo a ação das imperfeições é tratada pela teoria do espalhamento e da secção de choque.

Com estas considerações a equação de Boltzmann para os elétrons é

$$\frac{df(\vec{r}, \vec{k}, t)}{dt} = \vec{\nabla}_{\vec{r}} f \cdot \vec{v} - \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} f \cdot \vec{\nabla} V_E - \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} f \cdot \vec{\nabla} V_I \quad (2.15)$$

No caso em que a função de distribuição não varie no tempo $\frac{df(\vec{r}, \vec{k}, t)}{dt} = 0$ implicaria em

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}} f \cdot \vec{v} - \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} f \cdot \vec{\nabla} V_E = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} f \cdot \vec{\nabla} V_I \quad (2.16)$$

ou seja, a variação da função distribuição devido a ação do campo externo e da velocidade das partículas é compensada pela ação dos centros espalhadores, levando assim a um ponto de equilíbrio no momento em que o campo externo é retirado. Por esta razão o termo $\frac{df(\vec{r}, \vec{k}, t)}{dt}$ pode ser tratado pela introdução do tempo de relaxação τ_c definida pela equação [Ref. 3]:

$$\frac{df(\vec{r}, \vec{k}, t)}{dt} = -\frac{f - f_0}{\tau_c} \quad (2.17)$$

Com f_0 a função de distribuição no equilíbrio térmico. Integrando esta expressão teremos:

$$f - f_0 = Ae^{-t/\tau} \quad (2.18)$$

Que simplesmente diz que na ausência de perturbações $f = f_0$, qualquer sistema retorna a posição de equilíbrio quando o tempo vai para o infinito.

Com isto podemos escrever a equação de transporte de Boltzmann na aproximação do tempo de relaxação.

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}} f \cdot \vec{v} - \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} f \cdot \vec{\nabla} V_E - \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} f \cdot \vec{\nabla} V_I = -\frac{f - f_0}{\tau_c} \quad (2.19)$$

Ou em função do tempo de relaxação:

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{\frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} f \cdot \vec{\nabla} V_E + \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} f \cdot \vec{\nabla} V_I - \vec{\nabla}_{\vec{r}} f \cdot \vec{v}}{f - f_0} \quad (2.20)$$

A equação de Boltzmann é válida destes que os campos de forças exteriores não modifiquem o espectro energético do cristal e os processos estudados não sejam de curta duração, pois esta é uma equação semi-clássica e processos muito rápidos levariam a uma grande incerteza nos valores de energia envolvidos.

Considerando uma banda de energia parabólica com as seguintes relações:

$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_k \quad (2.21)$$

$$E_k = E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.22)$$

E a função de distribuição f é a função de Fermi-Dirac, onde usualmente assumimos que ela depende de \vec{r} somente através da temperatura T e de \vec{k} através da energia, assim podemos escrever [Ref. 9],

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}} f \cdot \vec{v} = \frac{\partial f}{\partial T} \vec{\nabla} T \cdot \vec{v} \quad (2.23)$$

$$\vec{\nabla}_{\vec{k}} f = \frac{\partial f}{\partial E_k} \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_k = \hbar \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial E_k} \quad (2.24)$$

Combinando temos,

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{\vec{\nabla} V_E \cdot \vec{v} \frac{\partial f}{\partial E_k} + \vec{\nabla} V_I \cdot \vec{v} \frac{\partial f}{\partial E_k} - \frac{\partial f}{\partial T} \vec{\nabla} T \cdot \vec{v}}{f - f_0} \quad (2.25)$$

Sem forças externas o tempo de relaxação dependerá apenas do gradiente de temperatura e das características intrínsecas do material. Pelo modelo clássico a mobilidade será então:

$$\mu = \frac{e\tau_c}{m} \quad (2.26)$$

Em suma, para calcularmos o tempo de relaxação teríamos que considerar os efeitos de espalhamento na função de distribuição. Geralmente a forma analítica para interação dos campos internos é realizada por métodos estatísticos, pois supõe-se que sobre o efeito de uma colisão, as partículas passem de um estado \vec{r}, \vec{k} para outro estado \vec{r}', \vec{k}' com $w(\vec{k}', \vec{k})$ a probabilidade desta transição. Para os semicondutores, os portadores são espalhados devido às seguintes interações:

- Fônons acústicos e óticos;
- Impurezas ionizadas;
- Defeitos neutros;
- Desordem;
- Deslocações.

Estes mecanismos de espalhamento têm dependências diferentes da energia do elétron e da temperatura, isto resulta em diferentes dependências da mobilidade com a temperatura. A variação da mobilidade com a temperatura por vibrações da rede, por exemplo, tem resultados diferentes para fônons acústicos e óticos.

Para uma variação que resulte apenas da interação entre portadores de carga e fônons acústicos em cristais não iônicos com bandas de energia parabólicas terá uma mobilidade proporcional a [Ref. 10]:

$$\mu_{AC} \propto T^{-3/2} \quad (2.27)$$

Para o espalhamento por fônons óticos,

$$\mu_{OP} \propto T^{-1/2}(e^{\theta/T} - 1) \quad (2.28)$$

Onde θ é a temperatura de Debye do fônon ótico envolvido no espalhamento. Quando estes dois processos existem a mobilidade será:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{AC}} + \frac{1}{\mu_{OP}} \quad (2.29)$$

Isto causa um desvio na dependência final da mobilidade com a temperatura, por exemplo, para o Ge a mobilidade dos elétrons é proporcional a $T^{-1.66}$ enquanto que a dos buracos é proporcional a $T^{-2.33}$. De acordo com a mecânica quântica, os fônons são energias que correspondem a vibrações na rede cristalina e que esta depende diretamente com a temperatura, estes tipos de espalhamento são encontrados em diversos materiais. Em baixa temperatura, este deixa de ser relevante e passa a predominar o espalhamento por impurezas ionizadas.

O íon de impureza gera um potencial coulombiano diferente do que existe nas outras partes do cristal, agindo como uma perturbação do potencial periódico. A existência de portadores livres no cristal faz com que este potencial coulombiano seja blindado por este excesso de cargas móveis que tenderá a se concentrar nas suas proximidades. Este efeito causará uma variação na mobilidade dos elétrons que será proporcional a

$$\mu \propto T^{3/2} \quad (2.30)$$

Quando existe um grande número de impurezas ionizadas o espalhamento por este processo predominará mais facilmente em relação ao espalhamento por fônons, a medida que se diminui a temperatura (fig. 2.2).

O espalhamento por defeitos neutros pode ser representado por um átomo de hidrogênio contendo a constante dielétrica do cristal. Nesta

situação a mobilidade é inversamente proporcional a densidade de impurezas sem a dependência com a temperatura. Neste caso a fonte de espalhamento é um potencial atrativo causado por um estado de energia negativo associado com a impureza neutra.

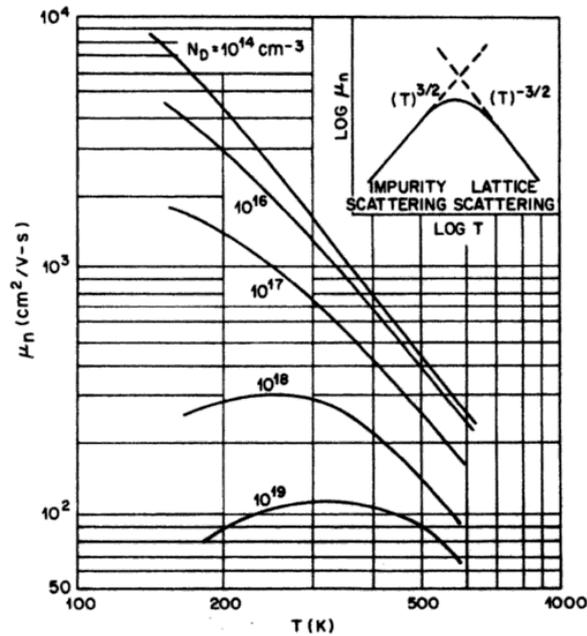


Figura 2.2: Variação da mobilidade do silício com a concentração de impurezas e a temperatura. Figura extraída da referência (11).

O espalhamento por desordem se deve ao fato de que nos semicondutores com impurezas é impossível determinar com exatidão quais são os vizinhos de determinados átomos, deste modo o potencial não terá simetria translacional e que possuirá uma componente aleatória.

A rigor a função de onda de Bloch dos elétrons não poderia ser definida em tal arranjo, porém, a aproximação para o caso ideal introduz este novo tipo de espalhamento que promoverá uma variação da mobilidade proporcional a:

$$\mu \propto T^{-1/2} \quad (2.31)$$

Para o espalhamento por deslocações de carga, onde temos um arranjo paralelo de deslocações e o elétron move-se paralelo a ele, o efeito na mobilidade será pequeno. Mas no caso em que o movimento do elétron é perpendicular, ambos serão espalhados porque o elétron está sujeito ao

campo elétrico aplicado e a deslocação devido ao espaço de carga. Neste caso, a mobilidade tem uma dependência com T^{-1} .

2.3 Condutividade nos semicondutores

Ao contrário dos metais onde a concentração é constante e a temperatura influencia unicamente a mobilidade, no caso dos semicondutores a concentração de cargas livres é afetada pela temperatura além da mobilidade. Utilizando a equação 1.42 da concentração de elétrons e substituindo na equação 2.8 da condutividade teremos:

$$\sigma = \mu_n e \frac{1}{4} \left(\frac{2m_c^*}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (k_b T)^{3/2} e^{-\frac{E_{fn}}{k_b T}} \quad (2.32)$$

Com $E_{fn} = E_c - E_F$. Para o caso em que a mobilidade tenha uma variação proporcional a $T^{-3/2}$, a condutividade será [Ref. 12]:

$$\sigma = A e^{-\frac{E_{fn}}{k_b T}} \quad (2.33)$$

Nesta última expressão podemos considerar o termo multiplicado pela exponencial como independente da temperatura. Esta dependência com a temperatura não é única, pois a mobilidade é uma grandeza que envolve parâmetros intrínsecos do material, então, o fator $3/2$ na temperatura irá variar de acordo com a concentração de impurezas, uma vez que este é um fator determinante para o tempo de colisão, ou com os outros processos de espalhamentos como vimos anteriormente.

PARTE 2: TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Existem vários métodos descritos na literatura que podem ser usados para a determinação da resistividade elétrica em sólidos, mas iremos abordar àqueles que são empregados na medida de resistividade de semicondutores: método de van der Pauw, método de quatro pontas e o método do eletrômetro. Cada método tem suas limitações e deve ser empregado de acordo com as características dos semicondutores, tais como espessura, resistência, uniformidade da superfície, etc. Aqui, daremos um tratamento mais detalhado ao método de van der Pauw, que é o foco principal deste trabalho.

3.1 Teorema de Van der Pauw

A medida da condutividade elétrica de um condutor normalmente é realizada utilizando-se a lei de Ohm. Por exemplo, para um condutor retilíneo de seção transversal circular uniforme a condutividade elétrica é dada por $\sigma = \frac{l}{RS}$, onde R é a resistência elétrica, S a seção transversal e l o comprimento. O principal obstáculo nesta medida está nas resistências de contato nas faces terminais que não são sempre bem definidas e controláveis. Em 1958, L. J. Van der Pauw [Ref. 13] deduziu uma expressão que permite medir a condutividade σ de um filme condutor de espessura uniforme h (ou a condutividade de um eletrólito espalhado sobre a superfície de um vaso de fundo plano horizontal com espessura uniforme h), utilizando 4 pontos 1, 2, 3 e 4 de contato com o filme, como descrito mais adiante (ver figura 3.1).

Esta expressão recebeu o nome de teorema de van der Pauw, o qual é dado por

$$\exp(-\pi h R_{12,34} \sigma) + \exp(-\pi h R_{31,42} \sigma) = 1 \quad (3.1)$$

onde $R_{12,34} = \frac{U_{34}}{I_{12}}$ e $R_{31,42} = \frac{U_{42}}{I_{31}}$, são chamadas resistências de transferência definidas, por exemplo, como a relação entre a diferença de potencial entre os nós 4 e 3 e a corrente entre os nós 1 e 2 da Fig. 3.1. Neste caso, corrente entra na amostra pelo contato 1 e deixa a amostra pelo contato 2. A condutividade pode ser medida desde que o contorno da amostra onde estão localizados os pontos 1, 2, 3 e 4 tenha forma arbitrária e satisfaça as seguintes condições [Ref. 14]:

- a) Os contatos estão localizados na circunferência da amostra.
- b) Os contatos são suficientemente pequenos.
- c) A amostra é homogênea em espessura.
- d) A superfície da amostra é simplesmente conexa, isto é, a amostra não tem furos isolados.

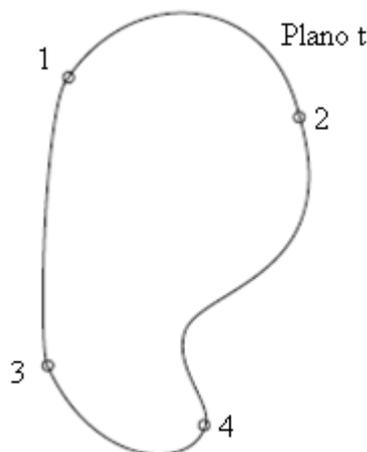


Figura 3.1: Placa condutora de espessura uniforme e circunferência arbitrária no plano t. Os pontos 1, 2, 3, e 4 são os contatos elétricos.

Van der Pauw, na dedução do seu método, supõe que os contatos sejam pontuais e que estão localizados na borda da amostra e calcula o erro cometido com a área finita dos contatos reais, na prática o erro total é igual a soma dos erros por contatos. Van Daal [Ref. 15] calculou os efeitos da posição e da área dos contatos e mostrou que o erro cometido é diretamente proporcional a espessura da amostra, devido a penetração das linhas do campo elétrico para o interior da amostra provocando uma alteração na medida da resistência. Na condição mais desfavorável (contatos ocupando 5% da amostra e longe da borda) encontrou erros em torno de 20%. Trabalhos posteriores [Ref. 14] mostraram que as impurezas do material, a não uniformidade da espessura da amostra e a solda dos contatos são causadores de erros no cálculo da resistividade, sendo que esta última modifica a resistência de maneira acentuada.

3.1.1 Procedimento Experimental

No caso geral não é possível determinar a condutividade elétrica da Eq (3.1) a partir de uma solução analítica, contudo, esta solução pode ser obtida se introduzirmos a resistência de folha (ou resistência de superfície), $R_s = 1/\sigma h$, a partir da medida de duas resistências características $R_a = R_{12,34}$ e $R_b = R_{31,42}$. Então, utilizando um processo iterativo obtemos uma solução numérica para o Teorema fundamental de Van der Pauw, que com estas substituições fica: $\exp\left(-\frac{\pi R_a}{R_s}\right) + \exp\left(-\frac{\pi R_b}{R_s}\right) = 1$.

O processo iterativo de acordo com a ASTM F76 [Ref. 16] deverá ocorrer da seguinte forma:

- Ajuste o limite de erro $\delta=0.0005$, que corresponde a 0.05%;
- Calcule o valor inicial de $Z_0=2\ln(2)/[\pi(R_a+R_b)]$;
- Calcule $Y_i=1/\exp(\pi Z_{i-1} R_a) + 1/\exp(\pi Z_{i-1} R_b)$;
- Calcule $Z_i=Z_{i-1}-[(1-Y_i)/\pi]/[R_a/\exp(\pi Z_{i-1} R_a)+R_b/\exp(\pi Z_{i-1} R_b)]$;
- Quando $(Z_i - Z_{i-1})/Z_i$ for tão pequeno quanto δ , pare e calcule a resistência de folha $R_s=1/Z_i$.

Com isso a resistividade ρ é dada por $\rho = R_s h$, onde h é a espessura da amostra. Para reduzirmos os erros no método de van der Pauw, os contatos foram dispostos a uma distância simétrica entre eles (Fig. 3.2) onde realizamos as medidas em configurações diferentes.



Figura 3.2: Desenho esquemático da posição dos terminais de uma amostra semicondutora.

Cada configuração indica por quais terminais a corrente circulará na amostra e em quais terminais será lida a tensão, tendo então oito possibilidades:

Configuração 1: corrente entre o terminal 1 e 2, Tensão lida entre 3 e 4;

$$I(1,2)V(3,4)$$

Configuração 2: corrente entre o terminal 2 e 1, Tensão lida entre 4 e 3;

$$I(2,1)V(4,3)$$

Configuração 3: corrente entre o terminal 2 e 4, Tensão lida entre 1 e 3;

$$I(2,4)V(1,3)$$

Configuração 4: corrente entre o terminal 4 e 2, Tensão lida entre 3 e 1;

$$I(4,2)V(3,1)$$

Configuração 5: corrente entre o terminal 4 e 3, Tensão lida entre 2 e 1;

$$I(4,3)V(2,1)$$

Configuração 6: corrente entre o terminal 3 e 4, Tensão lida entre 1 e 2;

$$I(3,4)V(1,2)$$

Configuração 7: corrente entre o terminal 3 e 1, Tensão lida entre 4 e 2;

$$I(3,1)V(4,2)$$

Configuração 8: corrente entre o terminal 1 e 3, Tensão lida entre 2 e 4;

$$I(1,3)V(2,4)$$

Neste caso, as resistências características são obtidas tomando a média das resistências em configurações semelhantes, ou seja, R_a é soma dos valores das resistências encontradas nas configurações 1, 2, 5 e 6 divididos por quatro, e R_b é a soma dos valores das resistências nas configurações 3, 4, 7, 8 divididos por 4:

$$R_a = \frac{R_1 + R_2 + R_5 + R_6}{4} \quad (3.2)$$

$$R_b = \frac{R_3 + R_4 + R_7 + R_8}{4} \quad (3.3)$$

Então, calculamos a resistência de folha com a iteração descrita anteriormente. Neste processo, podemos acompanhar a ocorrência de discrepâncias nos valores de resistência em cada configuração o que indica que a solda dos contatos não foi perfeita, podendo então corrigi-las e efetuar novas medidas.

3.2 Método de quatro pontas

O método de **quatro pontas** foi originalmente proposto por F. Wenner [Ref. 17] em 1915 para medir a resistividade elétrica da terra (globo terrestre) e é conhecida em geofísica como *método de Wenner*. Em 1954, L. B. Valdes adotou a técnica para realizar medidas de resistividade elétrica em *wafers* de materiais semicondutores e, por esse motivo, é

conhecida até hoje como um método analítico para medidas de resistividade elétrica em sólidos, principalmente em semicondutores.

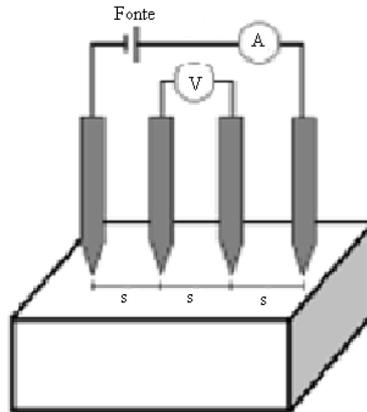


Figura 3.3: Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas (ou de quatro terminais).

Recentemente, o método da sonda quatro pontas tem encontrado muita utilização na caracterização de filmes ultrafinos (10 a 40 *nm*), monocamadas (< 7 *nm*), na caracterização de filmes supercondutores do tipo YBaCuO. Sem dúvida, o método quatro pontas é o mais amplamente utilizado para a determinação da resistividade elétrica de condutores metálicos e semicondutores, nas suas mais diversas formas (amostras cilíndricas, circulares, quadradas, etc.) ou arranjos substrato/ amostra (e.g. filmes finos depositados sobre substrato condutor ou sobre substrato isolante) [Ref. 18]. O método da sonda quatro pontas é útil para medidas de rotina que requerem rapidez e precisão nos resultados. É também um método recomendado pela norma padrão ASTM (F43-99) para a medida de resistividade em materiais semicondutores.

Neste método, as sondas que monitoram a corrente e a tensão são contatos pontuais, usualmente montados em um suporte especial com as pontas da sonda dispostas em linha, a uma distância equivalente umas das outras (existe também a disposição quadrada).

Para a utilização deste método, faz-se necessário a utilização de “*fatores de correção*” que estão relacionados ao formato e arranjo das amostras (devido às condições de contorno para os campos e para o potencial). Tais fatores de correção são obtidos através de séries geométricas e da aplicação de técnicas matemáticas como o *método das imagens*, *teoria de variáveis complexas*, *método das fontes de Corbino*, *funções de Green* ou *mapeamento conformacional* [Ref. 19]. O objetivo deste trabalho não é discutir os métodos empregados na obtenção dos fatores de correção mencionados. O fato mais importante neste ponto é lembrar que o arranjo das pontas, assim como o formato das amostras e sua disposição, exerce grande influência na determinação da condutividade elétrica de materiais como no método de van der Pauw.

3.3 Método do Eletrômetro

Esse procedimento é baseado em medidas de resistividade elétrica pelo método duas pontas. É um método padrão, recomendado pela ASTM (D257-99) quando o material a ser analisado possui uma altíssima resistência elétrica (geralmente acima de $10^9 \text{M}\Omega$), o que conseqüentemente requer a detecção de valores de corrente elétrica muito baixos.

Muitos problemas estão associados com medições de materiais de alta resistência, tais como: blindagem e interferência, ruído e efeitos de superfície (como dependência com umidade), não homogeneidade, etc. Assim, em alguns casos, é recomendado que as medidas sejam feitas em ambiente seco e, se possível, dentro de “*gaiolas de Faraday*”.

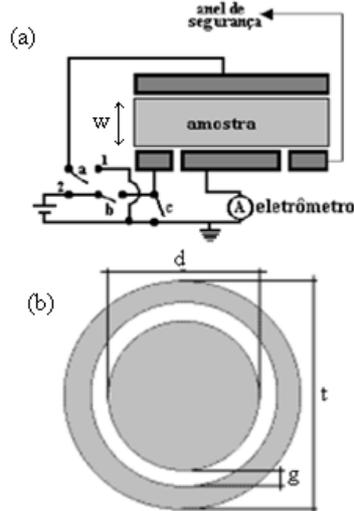


Figura 3.4: Método do eletrômetro.

A Figura 3.4 ilustra o esquema experimental para este tipo de medida, com o suporte de amostra e os terminais de conexão do eletrômetro e da fonte *dc*. O suporte de amostra mostrado na Figura 3.4, pode ser construído com aço inox ou adquirido comercialmente. O anel de segurança possui a função de diminuir as perdas de corrente devido à resistência do contato amostra/equipamento. É possível medir a resistividade de superfície (ρ_s) fechando o contato *b* e o contato *a* na posição 1, ou a resistividade (ρ) com o contato *b* aberto, *c* fechado e o contato *a* na posição 2. Para o cálculo, basta medir a corrente e usar os valores da tensão aplicada, das dimensões da amostra e utilizar as equações abaixo (sendo *w* a espessura da amostra):

$$\rho_s = \frac{(d + g)\pi V}{g i} \quad (3.4)$$

$$\rho = \frac{\frac{(d + g)^2}{4} \pi V}{w i} \quad (3.5)$$

3.4 Equipamentos Básicos para Medida da Condutividade em Baixa Temperatura

Para realização das medidas em baixa temperatura o equipamento principal é o criostato de hélio a ciclo fechado, que pode atingir temperaturas de até 10 K. Existem também outros equipamentos, como o controlador de temperatura, fonte de corrente e voltímetro digital ambos com interface GPIB, juntamente com uma placa nessa interface para comunicação com um microcomputador. Nos itens a seguir iremos dar uma descrição básica destes equipamentos.

3.4.1 Criostato

3.4.1.1 Princípio de funcionamento

O criostato de ciclo fechado DE-202 da Advanced Research System (ARS) utiliza o gás hélio a alta pressão para resfriar até 10K [Ref. 20]. Um compressor de hélio fornece um gás a alta pressão (250 psi) ao criostato através de uma mangueira flexível. A expansão do gás nos diferentes estágios do criostato produz a refrigeração.

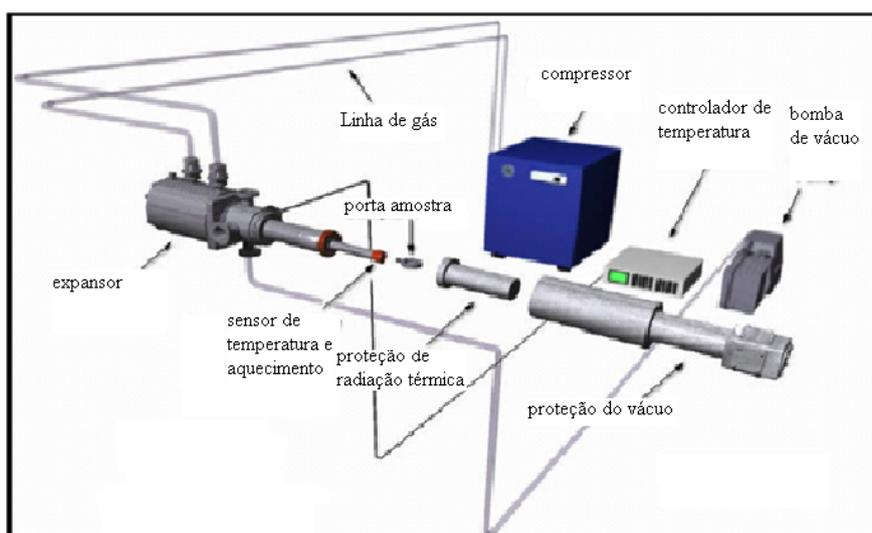


Figura 3.5: Partes principais do criostato ARS DE-202.

O gás de baixa pressão retorna por uma segunda mangueira flexível, e fica reciclado pelo compressor. Esse ciclo fechado pode ser repetido continuamente e mantido o tempo necessário para produzir a refrigeração desejada.

As principais partes do criostato são mostradas na figura 3.5 e podem ser divididas em: compressor, bomba de vácuo, expensor, porta amostra, dedo frio e controlador de temperatura.

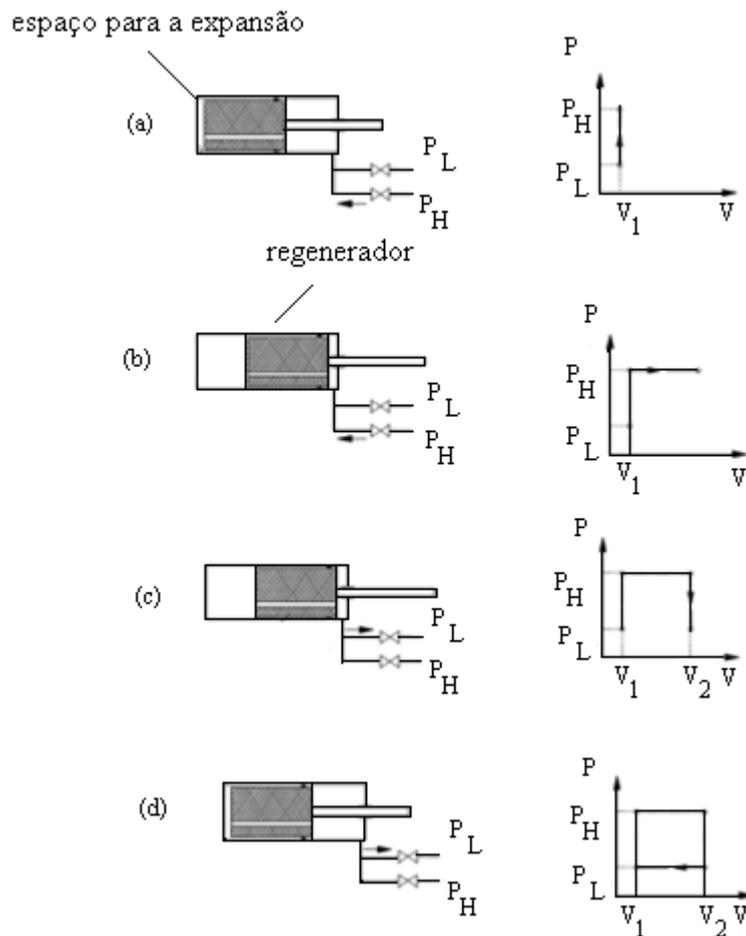


Figura 3.6: Ciclo Gifford-MacMahon

O expensor é a parte do refrigerador criogênico de ciclo fechado que resfria, contendo dois estágios de refrigeração em série. Ele opera através do princípio do ciclo de refrigeração de Gifford-McMahon criado em 1960. Deste então muitas diferentes formas deste ciclo foram desenvolvidas e a

refrigeração Gifford-McMahon tornou-se popular devido a sua simplicidade e alto rendimento [Ref. 21]. A operação básica do processo é explicada na Figura 3.6.

Primeiro, a válvula de entrada P_H é aberta e o expansor é preenchido com gás hélio em alta pressão. O volume V de expansão é o espaço mínimo de V_1 (etapa a). Em seguida, o êmbolo movimenta-se e força um fluxo do gás de alta pressão para o espaço de expansão. Ao passar através do regenerador, o gás esfria e reduz a pressão. Como resultado, mais gás entra através da válvula de entrada, de modo que a pressão máxima do ciclo é mantida. O volume do espaço de expansão agora é máxima V_2 (etapa b). O resfriamento é obtido pelo fechamento da válvula de alta pressão e a abertura da válvula de escape de baixa pressão P_L . O gás se expande causando uma redução na temperatura. O volume de espaço de expansão ainda é máximo, mas a pressão reduz para o valor mínimo (etapa c). O próximo passo é mais uma etapa de regeneração em que o êmbolo movimenta o gás do espaço de expansão para o início do cilindro. O gás troca de calor com o regenerador e aquece. O espaço está novamente no volume mínimo de expansão (etapa d).

A fim de alcançar a temperatura mínima de $10K$, o expansor é fechado por um cilindro hermético com ligações com a bomba de vácuo. O vácuo obtido com essa bomba é da ordem de $0,1$ torr. Quando o criostato começa a resfriar (compressor ligado), o próprio dedo frio fica capaz de adsorver as moléculas de gás ainda presente no recinto. A partir deste momento, a bomba de vácuo é isolada e o criostato funciona como uma bomba criogênica. As perdas por condução no gás tornam-se desprezíveis. Para melhorar esse resfriamento, o segundo estágio recebe um cilindro refletor que reduz as trocas por infravermelho. Com este segundo recurso alcança-se $10K$.

3.4.1.2 Controlador de Temperatura

Enquanto o criostato está sempre resfriando a potência máxima, um resistor bobinado no dedo frio permite aquecer o suporte da amostra e controlar assim sua temperatura. A medida da temperatura é feito por dois sensores do tipo diodo de silício (modelo DT-670-SD), um instalado no dedo frio para o controle de aquecimento e outro no porta-amostra para medir a temperatura da amostra. Eles apresentam uma resposta linear de 1.4K a 500K, um tempo de resposta de 10ms a 4.2K chegando a 200 ms a 305K, com precisão de $\pm 12\text{ mK}$ na temperatura mínima e $\pm 50\text{ mK}$ na temperatura máxima.

Estes sensores têm uma sensibilidade constante em duas faixas de temperaturas, a primeira faixa variando de 4.2K a 25K com uma resposta de $-22,6\text{ mV/K}$ e a segunda faixa de 25K a 500K com uma sensibilidade de $-2,1\text{ mV/K}$. A curva de resposta está mostrada na figura 3.7.

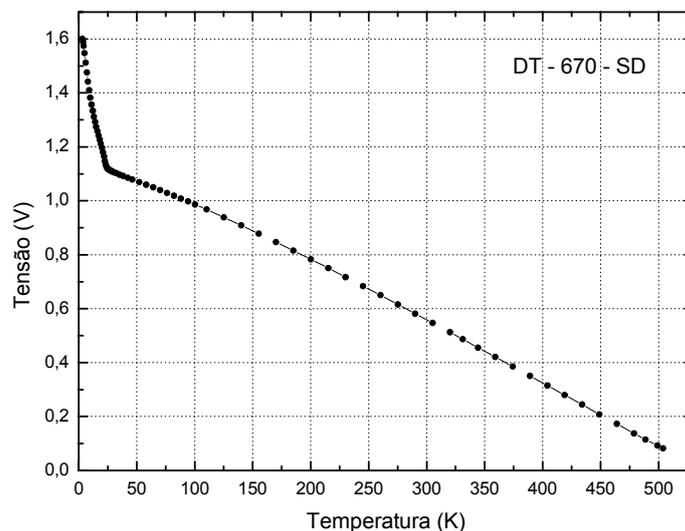


Figura 3.7: Curva de resposta para o sensor de temperatura do tipo diodo de silício DT-670-SD.

O controle da temperatura pode ser feito a partir de um destes sensores, que é definido diretamente no controlador de temperatura da LakeShore modelo 331S (fig. 3.8).



Figura 3.8: Controlador de temperatura da Lakeshore, modelo 331S, utilizado na operação do criostato.

Na figura 3.9 apresentamos um diagrama de bloco da operação do controlador. Neste sistema, o ajuste de controle de temperatura desejado é inicialmente comparado com o sinal do sensor, então a diferença é amplificada pelo controlador. Quando o sinal do sensor atinge a temperatura ajustada o sinal será igual, mas com polaridade oposta ao do sinal de ajuste, resultando numa saída de potência estabilizada.

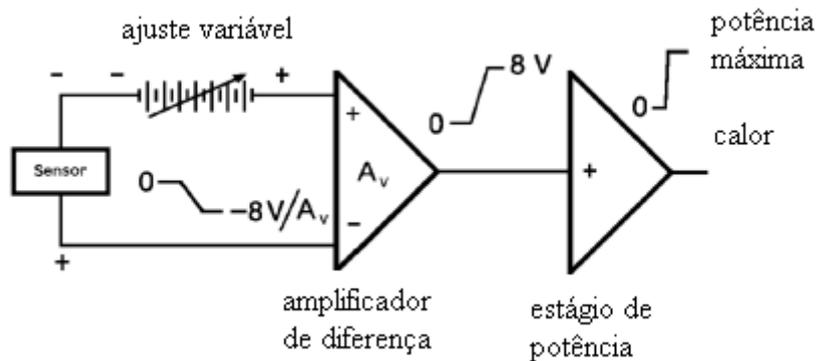


Figura 3.9: Diagrama de blocos do controlador de temperatura

O controlador fornece duas potências de aquecimento (loops de corrente) para uma resistência de fio (50Ω) instalada no 2º estágio do dedo frio para o aquecimento. Para este valor de resistência, o loop 1 fornece uma potencia máxima de 50W enquanto o loop 2 de 10W. Cada loop de

corrente pode ser ajustado em três escalas de potência: baixo, médio e alto (para o loop 1: 500mW, 5W e 50 W e para o loop 2: 100mW, 1W e 10W) [Ref. 22]. Estas escalas servem para um controle mais fino da temperatura na amostra, uma vez que o aquecimento depende da potencia fornecida pela resistência. Com a utilização do loop 1 podemos variar a temperatura de 10 K até a temperatura ambiente e com o loop 2 de 10K a 100K.

O display do controlador de temperatura dispõe de quatro locais de leitura. O primeiro denominado *A* indica a temperatura da amostra e o *B* a temperatura do dedo frio (ver figura 3.8), estes valores de temperatura podem ser mostrados em Kelvin ou em graus Celsius. O terceiro local denominado *S* é o valor do setpoint de temperatura. O usuário determina o valor do setpoint e o controlador, estando no modo auto tune, fornece automaticamente a potência necessária à resistência de aquecimento para que a temperatura atinja o valor de setpoint e a mantém. O quarto local indica o percentual da potência total que está sendo fornecido e a escala de potência.

3.4.1.3 Procedimento

O principal cuidado na operação do criostato é verificar a temperatura do sistema de refrigeração do compressor. Os passos para por em funcionamento serão apresentado a seguir:

1. Instalar a amostra;
2. Efetuar uma limpeza das partes internas com acetona para remoção de gorduras e pequenas partículas;
3. Fechar a válvula de vácuo. Em seguida ligar a bomba de vácuo e abrir lentamente a válvula de vácuo;
4. Ligar a bomba d'água de refrigeração;

5. O compressor pode ser acionado quando o vácuo atingir uma pressão de isolamento de 0,1 torr. Contudo uma pressão menor é preferível. Com o compressor em funcionamento o expansor começará a esfriar;
6. Verificar a pressão do compressor que deve estar em torno de 300 psi.
7. Fechar a válvula de vácuo quando a pressão permanecer menor que 0,001 torr ou o expansor atingir uma temperatura entre 150 e 200 K;
8. Aguardar até que a temperatura esteja perto de 10 K para início das medidas, que leva em torno de duas horas. Este tempo de resfriamento e o alcance da temperatura mínima dependerá de cada aplicação (material da amostra, dimensão, massa). Durante este período verificar constantemente a temperatura da água de refrigeração e a pressão do compressor.
9. Para parar a operação, desligue o compressor e minutos depois, a bomba d'água de refrigeração. Abrir a válvula de vácuo e logo em seguida desligar a bomba de vácuo.
10. Para retirar a amostra deve-se esperar que a temperatura e a pressão atinjam os valores do ambiente, que leva em torno de seis horas. Não é recomendado tentar uma aceleração durante este período, isto pode acarretar em um congelamento do dedo frio podendo danificar o isolamento elétrico da fiação interna do criostato e da amostra.

3.4.2 Fonte de Corrente

A fonte de corrente utilizada é o da Keithley modelo 2420 e tem a capacidade de poder funcionar como fonte de tensão e realizar medidas de tensão, corrente e resistência. Esta fonte é capaz de fornecer correntes de 500pA até 3.15A e medir correntes de 100pA até 3.165 A [Ref. 23]. Operando como fonte de tensão, é capaz de fornecer tensões de 5 μ V até 63V e ler tensões de 1 μ V até 63.3V, ou medir resistências de 10 $\mu\Omega$ até

21.1MΩ. Na figura 3.10 temos a vista frontal deste instrumento. O procedimento operacional se dá da seguinte forma:

1. Selecionar a função da fonte – pressionar SOURCE V ou SOURCE I;
2. Selecionar o nível da fonte – Usar o botão DISPLAY EDIT para posicionar o cursor no campo de fonte (Vsrc ou Isrc), usar os botões RANGE para selecionar a escala, depois utilizar as setas na área SOURCE para determinar o valor da fonte, então pressionar ENTER;
3. Selecionar o modo de medida – Pressionar MEAS V ou MEAS I;
4. Selecionar a escala – Usar os botões RANGE para determinar a escala automaticamente, ou pressionar AUTO para ativar a escala automática;
5. Ligar a saída e ler os valores no display – Pressionar o botão ON/OFF OUTPUT;
6. Desligar a saída quando finalizar – Pressionar o botão ON/OFF OUTPUT.



Figura 3.10: Vista frontal da fonte de corrente da Keithley, modelo 2420.

Uma característica importante é uma porta digital de entrada e saída que pode ser usada para controlar circuitos digitais externos. Esta porta

digital está localizada na parte traseira do equipamento e é mostrada na figura 3.11.

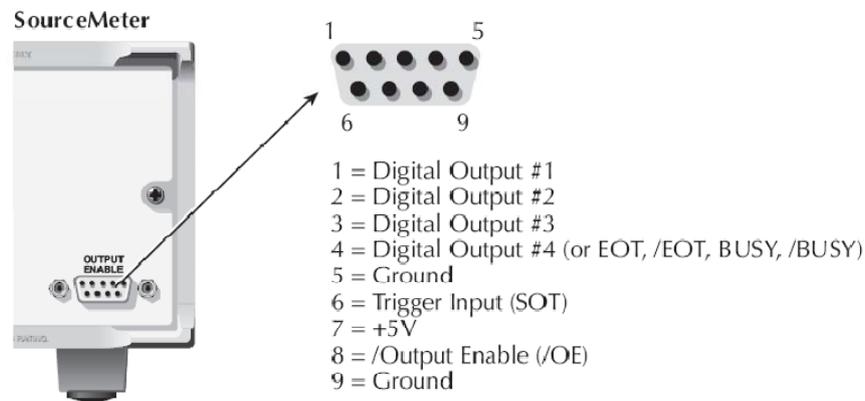


Figura 3.11: Vista da porta digital da fonte de corrente da Keithley, modelo 2420.

O conector é do tipo DB9 e a porta contém quatro linhas de saída. Cada saída contém uma configuração de transistor a coletor aberto e pode ser ajustada para alto (+5V) ou baixo (0V), sendo capaz de fornecer correntes de 2mA cada ou picos de até 500mA. Esta porta contém ainda uma saída de +5V capaz de fornecer uma corrente de até 300mA, além de poder ser ativada remotamente (pino 8). Esta porta digital foi utilizada para comandar os relés de comutação dos contatos indicados no subitem 3.1.1.

Basicamente, para operar esta equipamento o usuário define se irá funcionar como fonte de corrente ou fonte de tensão e se irá ler tensão ou corrente, apenas pressionando os botões na parte frontal do instrumento. Vale a pena ressaltar, que ela pode funcionar como fonte de corrente e medidor de corrente simultaneamente, o mesmo ocorre para fonte de tensão e voltímetro, pois as saídas são comuns para estes modos de operação. Para nossa aplicação, iremos operar como fonte de corrente apenas e utilizar os terminais input/output.

3.4.3 Voltímetro

O voltímetro utilizado é o multímetro digital de alto desempenho com 6½ dígitos da Keithley Instruments modelo 2000. Este multímetro pode ler tensões contínuas de 1μV até 1000V com uma precisão de 0.002%. Ele também é capaz de ler tensões AC numa escala de 0.1μV até 750V, correntes DC a partir de 10nA até 3A, correntes AC de 1μA até 3A, frequência numa escala de 3Hz até 500 kHz, resistências com dois ou quatro fios variando de 100μΩ a 120MΩ entre outros.

Como ele já vem pré-ajustado de fabrica o usuário deve apenas determinar o modo de operação (no nosso caso voltímetro) e a escala, que pode ser automática. Devido ao local de instalação dos equipamentos (vizinho à subestação do prédio) o multímetro estava lendo ruídos de alguns 1mV com os contatos abertos e de 50μV com estes curto-circuitados. Como a primeira amostra utilizada tinha a resistência de alguns ohms, foi adotada uma margem de erro na leitura do voltímetro de 50μV, mas para amostras com resistências maiores, será necessário a utilização de sistemas de isolamento do tipo gaiola de Faraday.

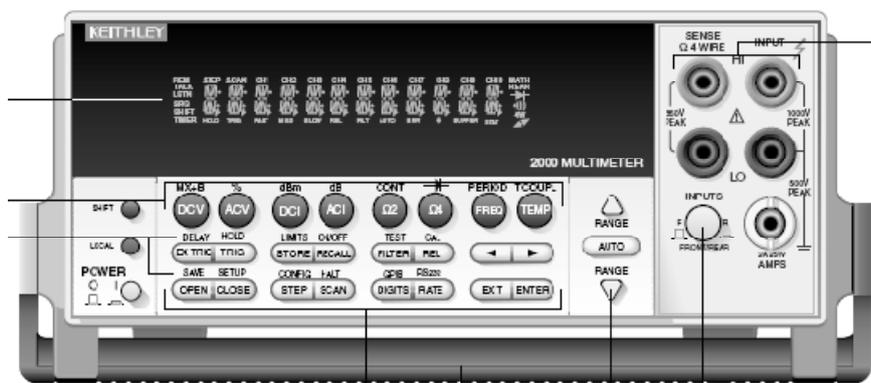


Figura 3.12: Vista frontal do multímetro da Keithley, modelo 2000.

3.4.4 Caixa Comutadora

Para efetuar a comutação dos contatos foi confeccionada uma placa de circuito impresso contendo oito relês de 5V com a ligação dos seus contatos de acordo com o esquema a seguir.

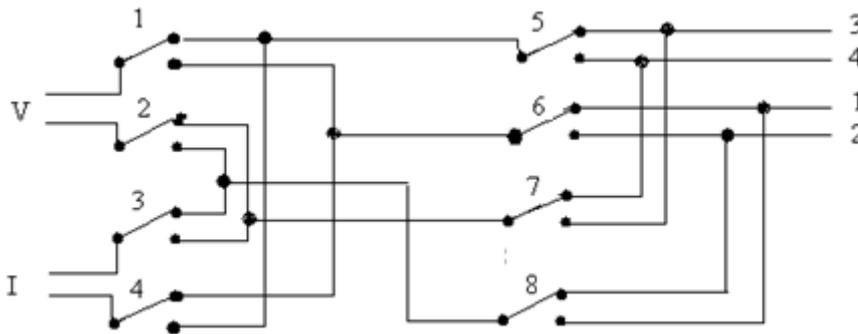


Figura 3.13: Ligação dos contatos dos relês para a configuração dos contatos

Na figura acima cada relé é numerado de 1 a 8. Do lado direito temos a indicação dos terminais de entrada de corrente e leitura da tensão e do lado esquerdo temos a numeração dos terminais da amostra.

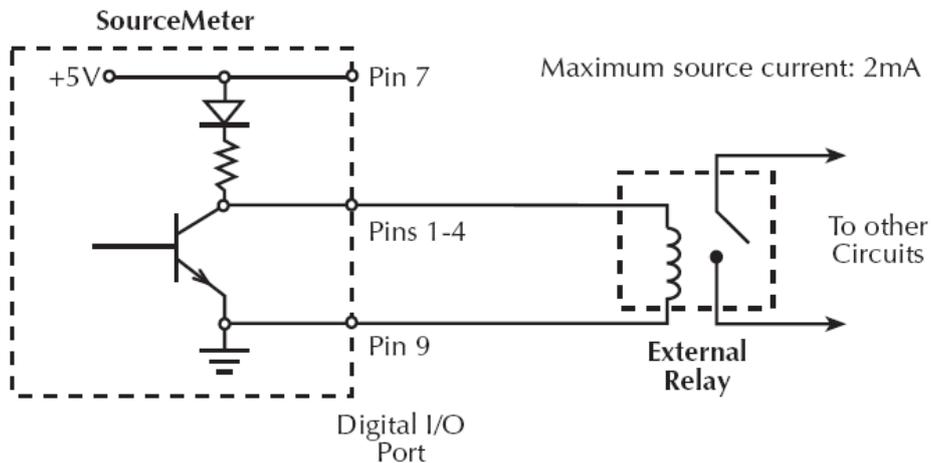


Figura 3.14: Conexão básica da porta digital da fonte de corrente e os relês de comutação.

O controle dos relês é feito a partir da saída digital da fonte de corrente (figura 3.11), mas utilizamos o buffer 74LS541 para proteção da

porta. Para realizar as configurações descritas no subitem 3.1.1, os relês são acionados as pares da seguinte forma:

Configuração 1: Todos os relês estão desligados;

Configuração 2: ligar relês 5,6,7,8;

Configuração 3: Mantém 5,6,7,8, ligados e liga 1 e 4;

Configuração 4: Desliga 5,6,7,8,1 e 4 e liga 2 e 3;

Configuração 5: Mantém 2 e 3 ligados e liga 1 e 4;

Configuração 6: liga todos os relês;

Configuração 7: desliga 1 e 4;

Configuração 8: Liga 1 e 4 e desliga os outros.

Configuração	Contatos		Relês							
	Corrente	Tensão	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1 - 2	3 - 4	D	D	D	D	D	D	D	D
2	2 - 1	4 - 3	D	D	D	D	L	L	L	L
3	2 - 4	1 - 3	L	D	D	L	L	L	L	L
4	4 - 2	3 - 1	D	L	L	D	D	D	D	D
5	4 - 3	2 - 1	L	L	L	L	D	D	D	D
6	3 - 4	1 - 2	L	L	L	L	L	L	L	L
7	3 - 1	4 - 2	D	L	L	D	L	L	L	L
8	1 - 3	2 - 4	L	D	D	L	D	D	D	D

Tabela 3.1: Tabela contendo a configuração de acionamento dos relês comutadores e as indicações dos contatos de entrada de corrente e leitura da tensão na amostra. As letras D e L indicam Desligado e Ligado respectivamente.

Estes comandos são enviados a fonte de corrente pela interface GPIB numa linguagem de programação escrita em Visual Basic. O tipo de conexão dos contatos realizada servirá também para medida de efeito Hall, necessitando apenas enviar o comando de configuração adequado. A tabela 3.1 apresenta um resumo deste procedimento.

3.4.5 Programa de Aquisição

Todos os instrumentos de medição e controle são conectados ao computador através da placa de interface GPIB modelo 778032-51 da National Instruments. Os comandos utilizados estão disponíveis nos manuais de instruções destes, restando-nos a apresentar como foi escrito o programa.

Inicialmente devemos entrar o valor da espessura da amostra e definir o valor de corrente, após isso, ajustamos os parâmetros de inicialização da fonte de corrente e do multímetro onde definimos os modos de operação de cada um. Cada comando é enviado a um endereço de memória correspondente ao instrumento. A seguir configuramos o controlador de temperatura para a escala de aquecimento alto e controle da temperatura efetuado pelo sensor localizado no porta-amostra do criostato. Nesta etapa também definimos os passos para o aquecimento de temperatura e o valor de temperatura final. A figura 3.15 mostra a tela principal do programa de aquisição.

Devemos operar o programa da seguinte forma: inicialmente clicamos em abrir porta e só então entramos com o valor de corrente. Podemos verificar os níveis de tensão em cada configuração clicando no botão “*Iniciar*”. Neste botão podemos verificar se existe uma simetria nos valores de tensão, observando o gráfico formado no lado direito da tela do programa e havendo alguma irregularidade, podemos refazer os contatos

antes de iniciar a medição em si. Veja que este procedimento deve ser feito com o criostato fora de operação. No programa ainda temos a opção de medir a resistência dos contatos automaticamente.

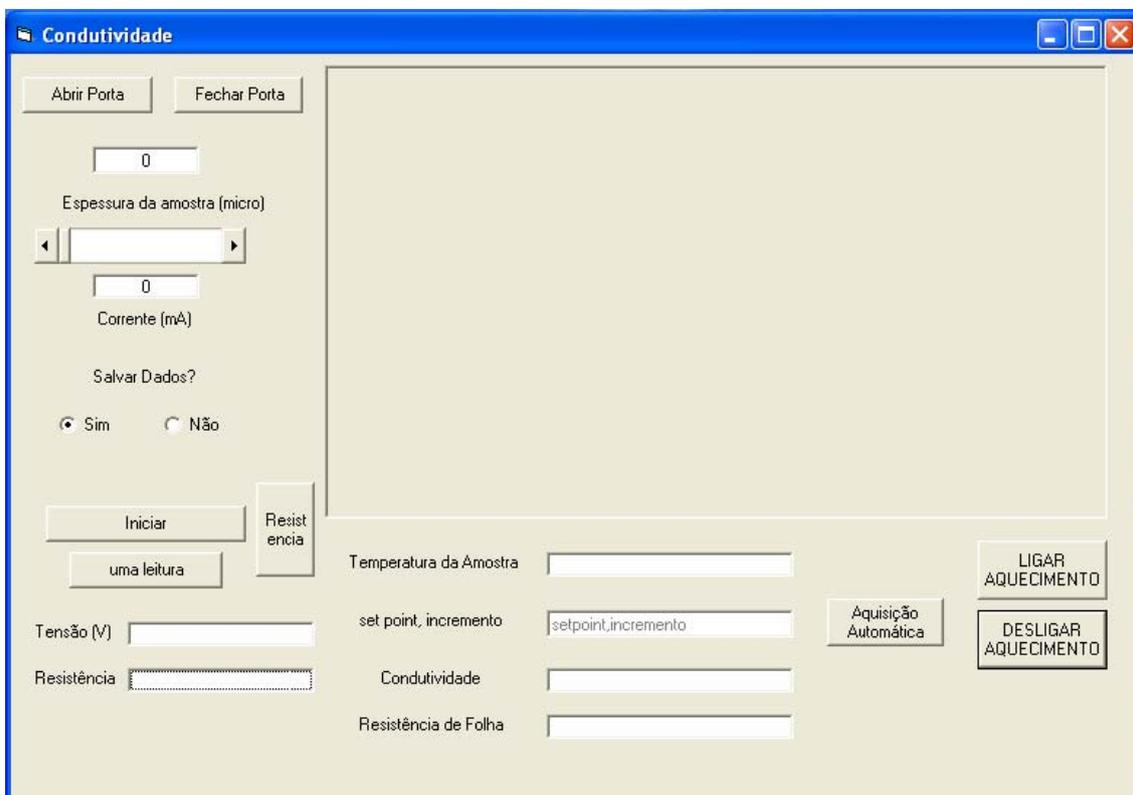


Figura 3.15: Tela principal do programa de aquisição

Passando esta etapa, podemos ligar o criostato e aguardar até que a temperatura atinja seu valor mínimo verificando regularmente os contatos, medindo tensões e correntes entre pares, só então entramos com o valor de setpoint, que será a temperatura final, e o incremento que será os passos para a leitura da condutividade. Em seguida clicamos no botão “aquisição automática” que o programa realizará aquisição de acordo com a temperatura de incremento definida até atingir o setpoint finalizando assim o processo, pedindo o local e o nome para os dados a serem salvos.

Caso ocorra algum problema durante a aquisição temos a opção de desligar o aquecimento que encerrará as medidas e retorna aos parâmetros de configuração iniciais dos instrumentos.

3.5 Técnicas de Soldagem

3.5.1 Processos de Limpeza

Para efetuarmos as soldas em semicondutores devemos seguir um processo de limpeza padrão denominado RCA. O processo de limpeza RCA consiste nas seguintes etapas:

Limpeza 1: remoção de compostos orgânicos.

Becker I: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ (4:1) (adicione primeiro o H_2O_2), $T = 120^\circ\text{C}$, 10 minutos.

Becker de água corrente: 5 minutos de lavagem em água deionizada (DI).

Após o uso, a mistura $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ deve ser resfriada e colocada no frasco “Ácido Sulfúrico Usado” ou “Solução 1 Usada”.

Limpeza 2: remoção de metais e materiais orgânicos.

Becker II: H_2O (DI) + $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ (4:1:1), $T = 80^\circ\text{C}$, 10 minutos.

Becker de água corrente: 5 minutos de lavagem em água deionizada (H_2O -DI).

Após o uso, a mistura $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ deve ser resfriada e colocada no frasco “Solução 2 Usada”.

Limpeza 3: remoção de compostos alcalinos e íons metálicos.

Becker III ou “MOS”: H_2O (DI) + $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ (4:1:1), $T = 80^\circ\text{C}$, 10 minutos.

Becker de água corrente: 5 minutos de lavagem em água deionizada (H_2O -DI).

Limpeza HF: remoção de óxido.

Becker plástico e pinça de teflon: $\text{H}_2\text{O} + \text{HF}$ (10:1), temperatura ambiente, alguns segundos.

Becker de água corrente: 5 minutos de lavagem em água deionizada.

Secagem:

Secar a pinça com jato de N_2 seco, em seguida, a amostra.

As soluções usadas são enviadas ao departamento de química para o descarte. A limpeza da solda de índio [Ref. 24] é feita utilizando ácido clorídrico diluído em água (1:1) durante 3 minutos para que se elimine a oxidação superficial que este elemento apresenta quando exposto ao ar. Após isto deve-se enxaguar o índio em água abundante a fim de eliminar os traços de HCl que possam ter ficado no material, pois estes resíduos podem gerar falhas ou falta de aderência com a superfície da amostra. Deve-se ter cautela de deixá-lo bem seco, podendo utilizar para isto um soprador térmico.

Devemos ficar atento em não seguir todos os passos do padrão RCA, pois o mesmo não é para qualquer tipo de amostra. O nosso principal objetivo é eliminar resíduos de gordura da superfície da amostra, o que pode ser feito com outros produtos menos corrosivos. Este método de limpeza é utilizado na fabricação de dispositivos semicondutores o que exige um grau de pureza elevado do silício utilizado.

PARTE 3: RESULTADOS

EXPERIMENTAIS

4.0 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Nesta parte do trabalho utilizaremos o método de van der Pauw, inicialmente a temperatura ambiente, onde verificaremos a viabilidade deste método na medida de condutividade em semicondutores. O equipamento utilizado para fonte de corrente foi confeccionado no LAPO [Ref. 25], onde adaptamos uma placa de relês para realizar a comutação dos contatos de acordo com as configurações descritas no subitem 3.1.1. Estas medidas foram realizadas com o arseneto de gálio dopado com carbono, onde identificamos a interferência das soldas dos contatos durante as medidas.

Em seguida, realizamos testes em baixa temperatura com o dióxido de estanho dopado com flúor, pois não foi possível realizar os testes com o arseneto de gálio devido ao alto índice de ruído na sala onde está instalado o criostato. Estas medidas apresentaram-se de forma bastante satisfatória para aplicação deste método, visto que as amostras são de filmes finos, e como vimos no item 3.1, o erro cometido na aplicação deste método torna-se bastante reduzido. Os resultados obtidos indicam materiais com características semelhantes ao de semicondutores com alta concentração de impurezas.

Estes resultados serão apresentados em dois subtítulos para uma melhor análise e compreensão deste trabalho.

4.1 Resultados da Aplicação do Método de van der Pauw para a Medida da Condutividade do GaAs:C em Temperatura Ambiente

O arseneto de gálio tem uma estrutura cúbica de face centrada e é produzido basicamente mediante ao processo denominado de BEM – Molecular Beam Epitaxy ou feixe molecular epitaxial, no qual consistem em duas pilhas que possuem os materiais As, Ga e um terceiro com outro material para a promoção da dopagem. Na frente destas pilhas há um obturador rotativo e no fundo substratos simples que esperam as partículas de As e Ga. Todo este sistema se encontra dentro de uma câmara de altíssimo vácuo onde as partículas são bombardeadas mediante a um potencial muito alto (da ordem de centenas de kV). A aplicação mais comum deste material é na fabricação de fotodiodos e lasers, mas associado a outros metais, podem adquirir diversas configurações de componentes eletrônicos para o ramo industrial. As amostras utilizadas nos testes são dopadas com carbono e tem uma concentração de impurezas que variam entre 10^{17} a 10^{19} cm^{-3} , espessura em torno de $60 \mu\text{m}$ e resistência elétrica variando de 0.1 a $5 \text{ k}\Omega$.

Para realizarmos a medida foi utilizado o circuito da Bancada Hall construído para o estudo de filmes finos de SnO_2 [Ref. 25], onde instalamos um circuito externo com os relés comutadores para aplicação do método de Van der Pauw. O sinal de corrente e tensão vindo da bancada Hall passa pela placa externa antes de ir à amostra, dessa forma não precisaremos alterar ou montar outro circuito para a fonte de corrente e leitura da tensão.

Também aproveitamos o programa em QBasic da bancada Hall onde introduzimos apenas o comando de configuração que são enviados ao End1 da porta paralela possibilitando ligar ou desligar os relês.

Devido ao valor da resistência das amostras (alguns $K\Omega$), fez-se necessária a instalação de um divisor de tensão na saída da placa externa, pois o circuito da bancada Hall fornece uma corrente mínima de alguns mA, o que gerava uma tensão de alguns volts que saturava o ADC. Assim o valor mostrado na tela do computador teria que ser multiplicado por aproximadamente 17850 para obtermos o valor na amostra. Para melhorar a leitura modificamos o programa para apresentar o valor da corrente em μA e tensão em μV o que apresentou uma margem de erro de $40\mu A$ e $5\mu V$ que é a precisão deste equipamento. O processo de leitura do sinal e comutação dos relés é feito automaticamente pelo programa em QBasic.

Foram realizadas medidas a temperatura ambiente com alguns valores de corrente em algumas amostras para verificar o efeito da solda dos contatos no sinal lido, para isto, fixamos um valor de corrente e guardamos os valores de tensão em cada configuração, e assim sucessivamente. Os resultados são apresentados a seguir.

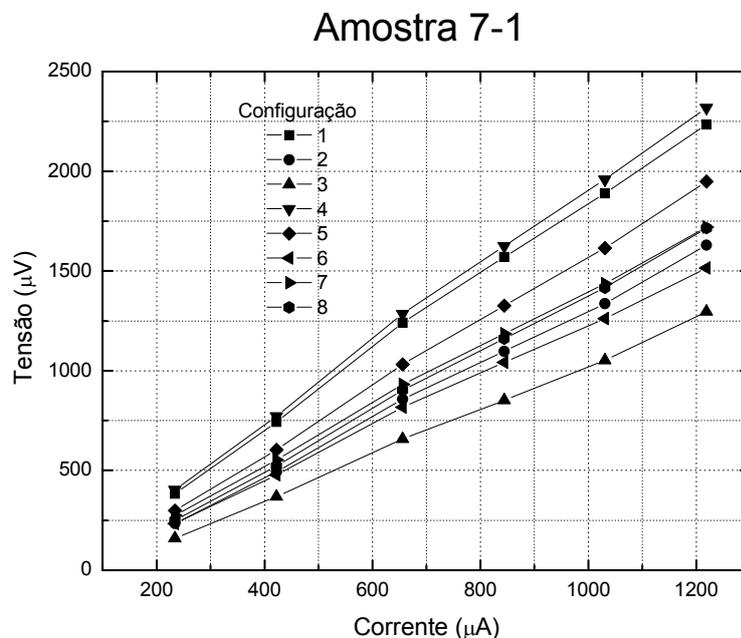


Figura 4.1: Valores de tensão versus corrente aplicada lidas em cada configuração pelo método de van der Pauw nas amostras de GaAs:C a temperatura ambiente.

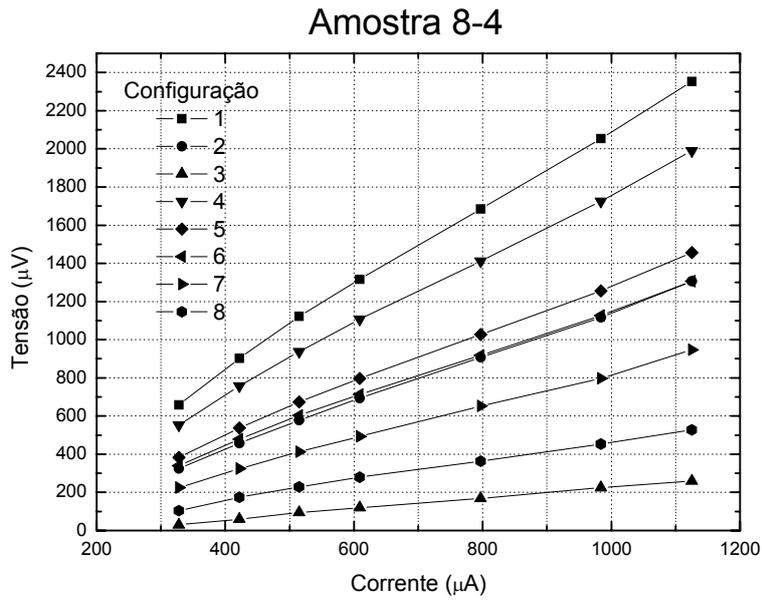


Figura 4.2: Valores de tensão versus corrente aplicada lidas em cada configuração pelo método de van der Pauw nas amostras de GaAs:C a temperatura ambiente.

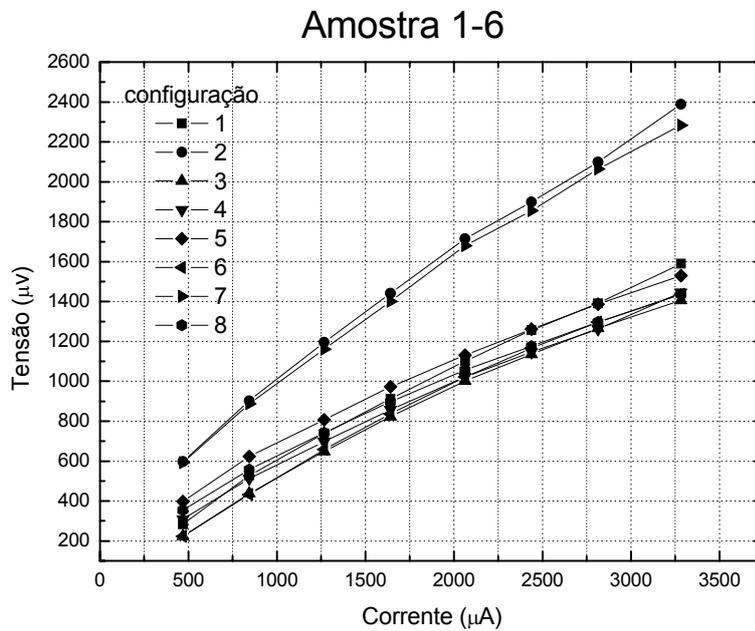


Figura 4.3: Valores de tensão versus corrente aplicada lidas em cada configuração pelo método de van der Pauw nas amostras de GaAs:C a temperatura ambiente.

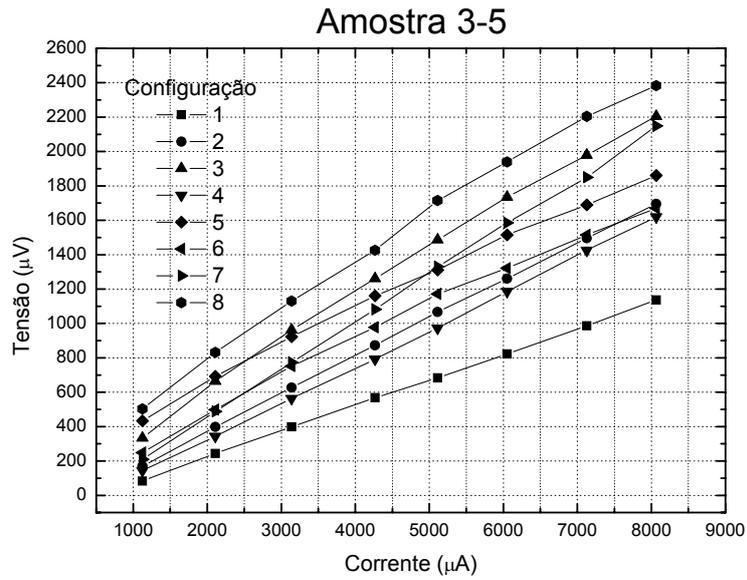


Figura 4.4: Valores de tensão versus corrente aplicada lidas em cada configuração pelo método de van der Pauw nas amostras de GaAs:C a temperatura ambiente.

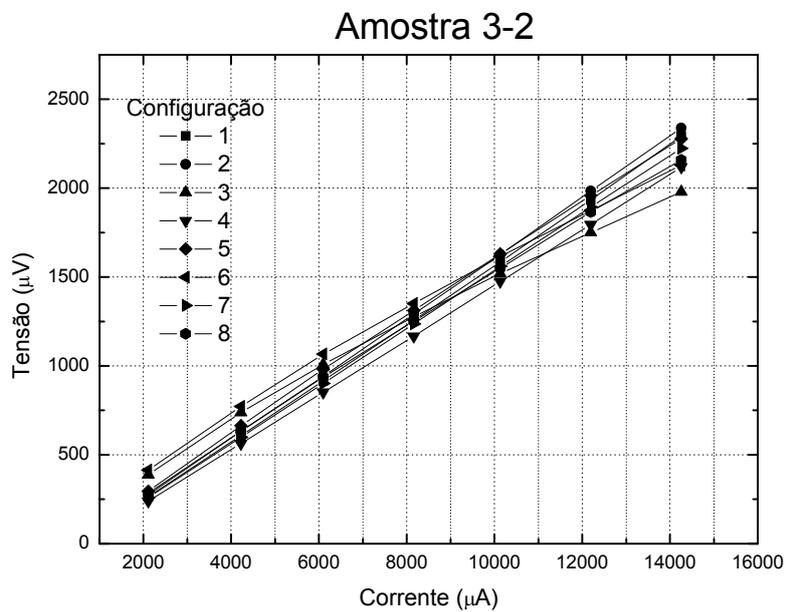


Figura 4.5: Valores de tensão versus corrente aplicada lidas em cada configuração pelo método de van der Pauw nas amostras de GaAs:C a temperatura ambiente.

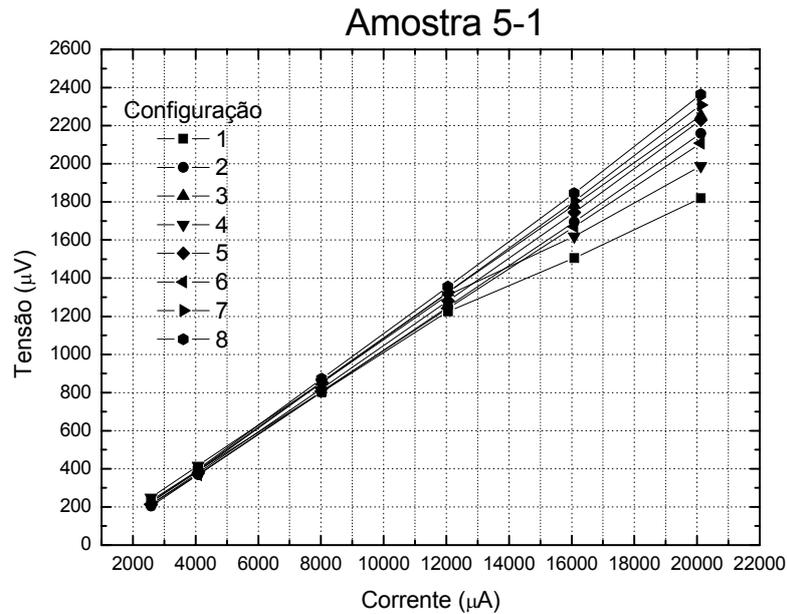


Figura 4.6: Valores de tensão versus corrente aplicada lidas em cada configuração pelo método de van der Pauw nas amostras de GaAs:C a temperatura ambiente.

Os gráficos que apresentam os pares de curvas muito afastadas mostram valores bastante diferentes para resistência em cada configuração, o que indica uma influencia muito grande na solda dos contatos, onde podemos prever que os valores de resistividade estarão fora do valor real, sendo necessário efetuar uma nova conexão ou substituir o tipo de solda utilizada. O melhor resultado obtido é o da amostra 3-2, pois o gráfico indica certa simetria na resistência em cada configuração o que torna esta amostra a mais confiável. A seguir apresentamos uma tabela contendo os valores de R_S e ρ medidos com seus respectivos erros instrumentais e o valor da resistência de folha encontrado na tabela fornecida com as amostras.

Amostra	Espessura (cm)	Resistência de Folha (Tabelada) (Ω/sq)	Resistência de Folha (Medida) (Ω/sq)	Resistividade (Medida) ($\Omega.cm$)
7.5	0,06	4300	2188 ± 61	$0,109 \pm 0,005$
7.1	0,0506	4310	3144 ± 132	$0,157 \pm 0,009$
8.2	0,065	1890	2827 ± 202	$0,140 \pm 0,01$
8.4	0,055	1880	2451 ± 105	$0,122 \pm 0,008$
2.6	0,06	468	238 ± 2	$0,0119 \pm 0,0005$
3.5	0,055	304	458 ± 3	$0,0229 \pm 0,0006$
3.2	0,06	307	308 ± 1	$0,0154 \pm 0,0004$
6.3	0,055	159	173 ± 1	$0,0087 \pm 0,0002$

Tabela 4.1: Tabela comparativa entre a resistividade medida e a tabelada em amostras de GaAs:C com diferentes dopagens.

4.1.1 Conclusão sobre a aplicação do método de van der Pauw

Comparando os dados na tabela 4.1 podemos observar discrepâncias nos valores medidos da resistência de folha, ocasionados principalmente pela solda dos contatos. O processo de medição em várias configurações permite-nos verificar esta variação durante o processo de medição, o que possibilita uma correção na soldagem antes de confirmar os valores da resistividade. Para efetuar estes cálculos, escrevemos um programa onde se armazena diretamente os valores de corrente e tensão em cada configuração, realiza os cálculos de propagação de erros e mostra na tela os valores de R_a , R_b , R_S e ρ com uma precisão de 0,05% na interação.

Apesar da teoria envolvida na medida de condutividade ser de fácil entendimento, a aplicação prática desta necessita de equipamentos de qualidade e alta resolução bem como técnicas de soldagem com soldas especiais para cada tipo de amostra para obtermos resultados confiáveis no âmbito de um projeto de pesquisa.

4.2 Resultados da Medida de Condutividade do SnO₂:F em Baixa Temperatura

As primeiras medidas em baixas temperaturas foram realizadas para as amostras de SnO₂ dopado com flúor da empresa Flexitec. Estas amostras foram fabricadas pelo método de pyrólise de spray, que se baseia na decomposição de um composto metálico dissolvido em uma mistura líquida. Normalmente é utilizado uma solução de SnCl₄ dissolvido em metanol (ou em uma mistura de água e álcool) com NH₄F como dopante.

O dióxido de estanho, conhecido como cassiterita, é um semicondutor tipo n com alta transmitância no visível, com gap de energia em torno de 3.5 a 4.2 eV, alta refletividade no infravermelho e boa condutividade elétrica causada pela formação de vacâncias na sub-rede de oxigênio, que contribui com dois elétrons livres [Ref. 26]. As amostras da Flexitec são depositadas em substrato de vidro com 1mm de espessura e índice de refração 1.5, para serem utilizadas na fabricação de janelas seletivas em painéis solares. O SnO₂ pode também ser empregado como dielétricos, resistores, dispositivos opto - eletrônicos, sensores de gás, etc.

Como as amostras são depositadas em substratos de vidro, isto impossibilitou a solda dos contatos. Desta forma foi confeccionada uma base de contatos da forma de um quadrado com 3 mm de lado. Inicialmente mantivemos os contatos fixos, mas não obtivemos muito êxito, pois uma pequena diferença na altura dos contatos ocasionava uma variação na resistência destes. Na segunda tentativa construímos uma base de contatos presos por molas independentes. Esta configuração apresentou bom resultados em temperatura ambiente, pois as molas exerciam pressões de contatos independentes, o que mantinha sempre uma ligação com superfície da amostra, mas à medida em que reduzia-se a temperatura, a

mola apresentava variações na sua constante elástica e alterava a pressão de contato, chegando a isolar um terminal.

A melhor base obtida foi construída com fios de cobre rígidos dobrados a 45 graus, onde uma das extremidades entra em contato com a amostra e a outra é presa na base. Dessa forma fazemos com que os contatos pressionam a amostra contra o porta-amostra do criostato, realizando assim um contato direto, além da fixação da amostra. Foi com este sistema de contatos que realizamos as medidas a seguir:

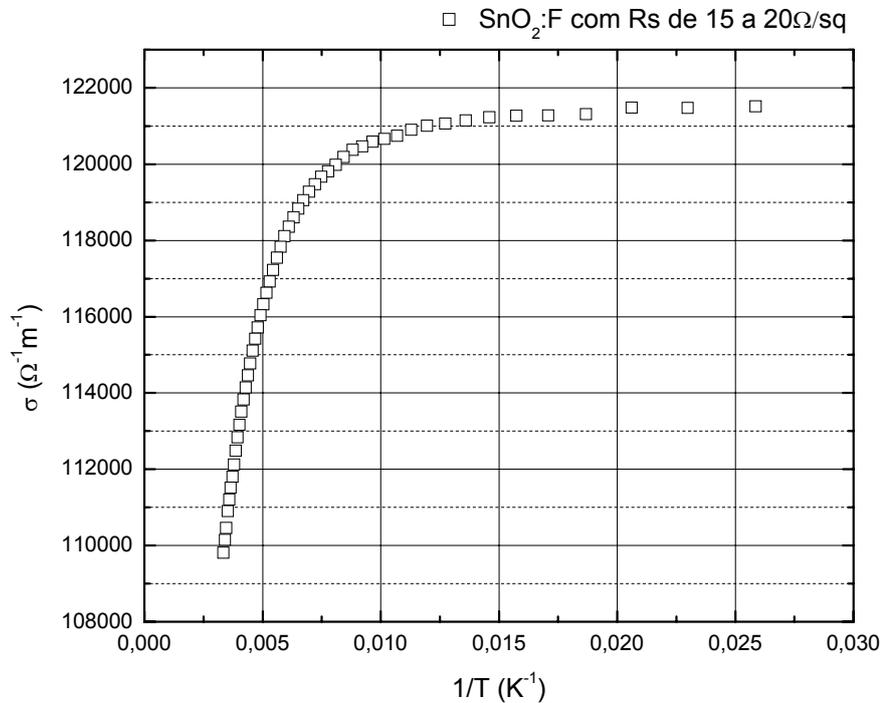


Figura 4.7: Variação da condutividade em função do inverso da temperatura para uma amostra de SnO₂:F com resistência de folha de 15 a 20Ω/sq.

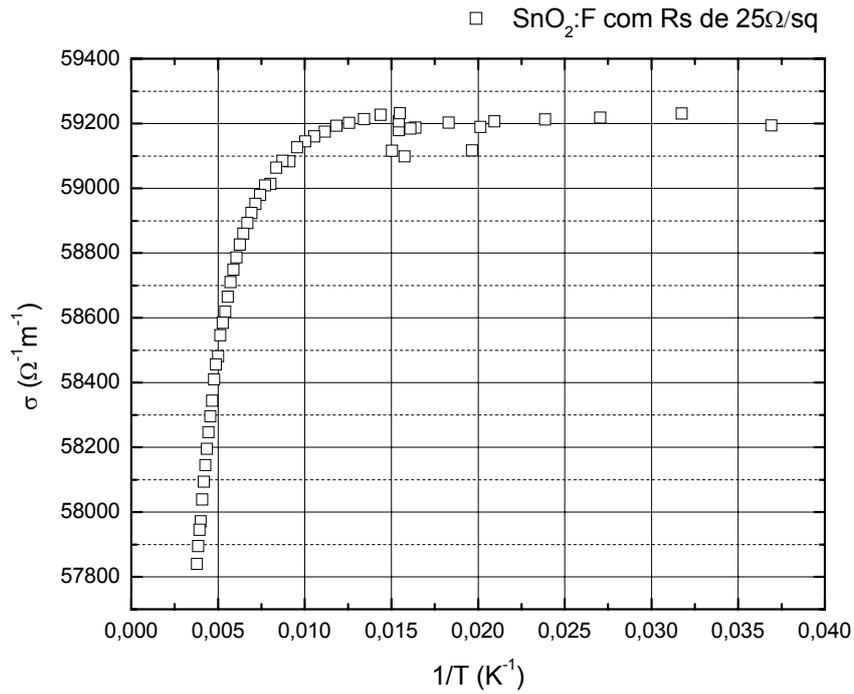


Figura 4.8: Variação da condutividade em função do inverso da temperatura para uma amostra de SnO₂:F com resistência de folha de 25Ω/sq.

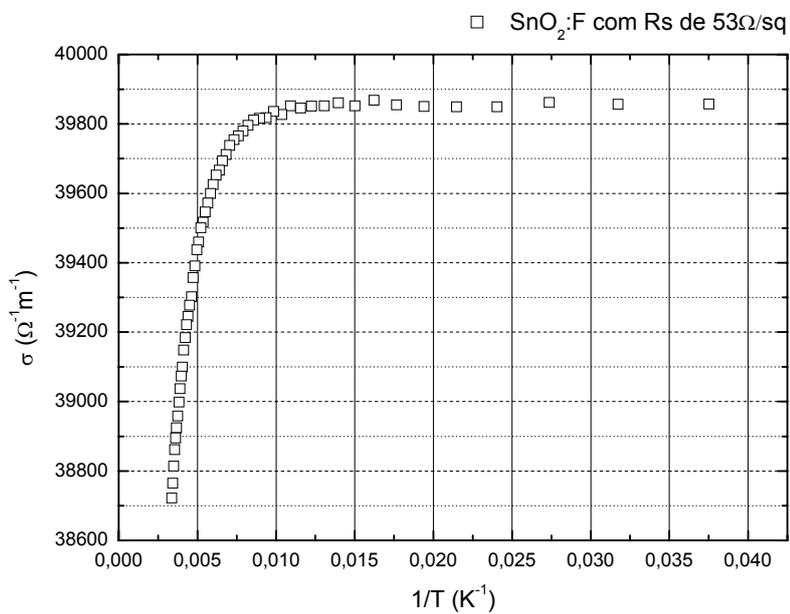


Figura 4.9: Variação da condutividade em função do inverso da temperatura para uma amostra de SnO₂:F com resistência de folha de 53Ω/sq.

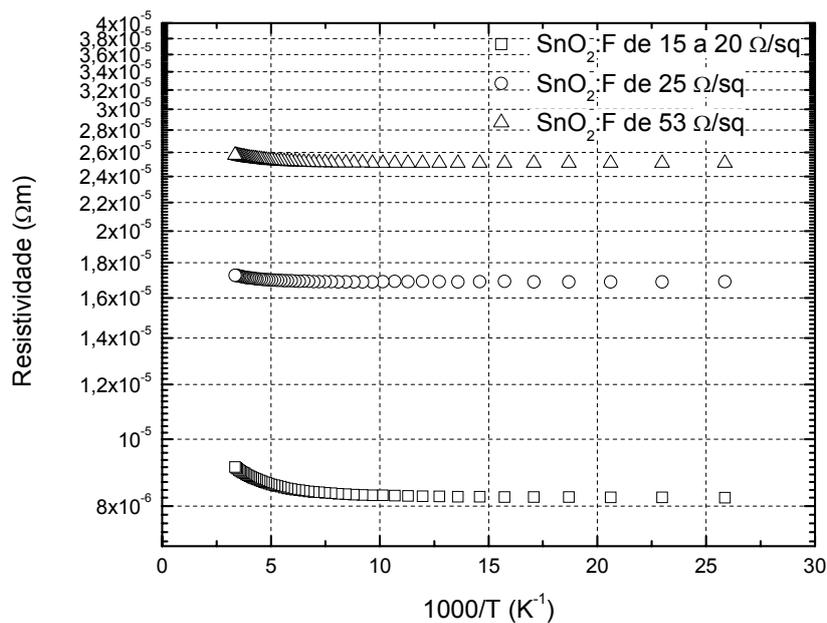


Figura 4.10: Variação da resistividade em função do inverso da temperatura para as amostra de SnO₂:F.

A margem de erro estimada, levando em conta a espessura da amostra e a uniformidade dos contatos, está em torno de 5%. O erro dos instrumentos de medição não foram superiores que 1% durante a medida. Assim, estamos considerando que a variação da condutividade para as leituras efetuadas não sejam superiores que 5%. Para as amostras de 53Ω/sq e 25Ω/sq, a massa efetiva é da ordem de 0.3m₀ [Ref. 27] (com m₀ a massa de repouso do elétron), tempo de colisão τ entre 10⁻¹⁵ e 10⁻¹⁴ s, concentração de $n = 1 a 6.10^{20} cm^{-3}$ e espessura de 0.5μm. Para a amostra de 15 a 20Ω/sq o fabricante não forneceu esses valores por ser considerada uma amostra comercial. Com essa alta dopagem de impurezas doadoras, a condutividade é exclusivamente devida à concentração de elétrons, então utilizando a equação 2.8 podemos fazer uma estimativa da concentração nestas amostras semicondutoras. Assim para cada valor de temperatura temos um valor de condutividade e conseqüentemente uma concentração. Para isto vamos reescrever a equação para:

$$\sigma(T) = \frac{n(T)e^2\tau(T)}{m^*} \quad (4.1)$$

com

$$\tau(T) = \frac{4.7 \cdot 10^{-14}}{T^{0.8}} \quad (4.2)$$

O expoente na temperatura em 4.2 foi determinado para que a concentração estivesse próxima do valor fornecido pelo fabricante. As figuras a seguir mostram a variação da concentração em função do inverso da temperatura a partir desta expressão.

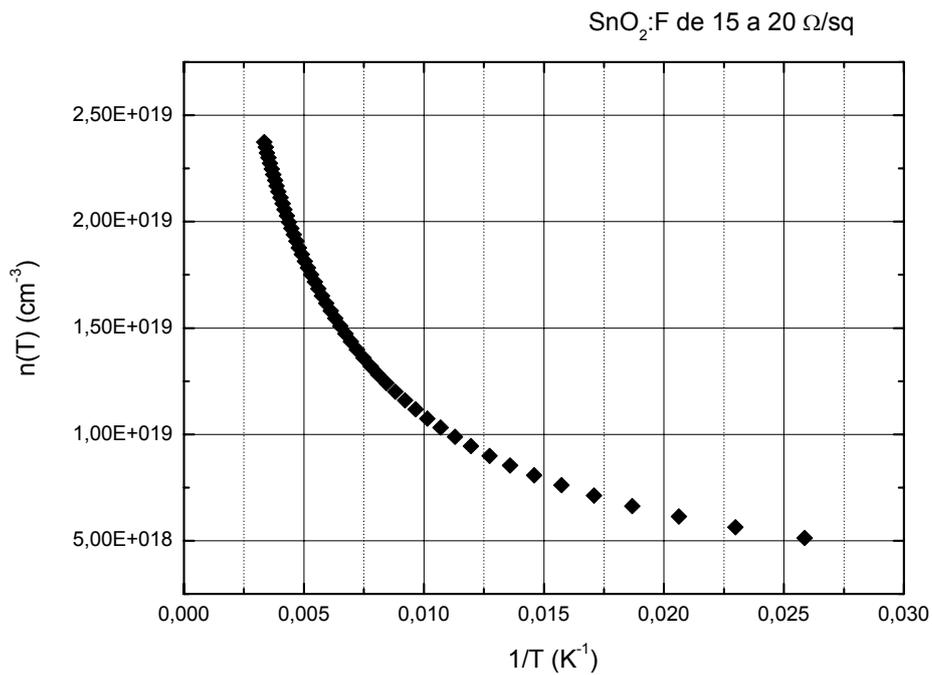


Figura 4.11: Variação da concentração n em função do inverso da temperatura para uma amostra de SnO₂:F com resistência de folha de 15 a 20Ω/sq.

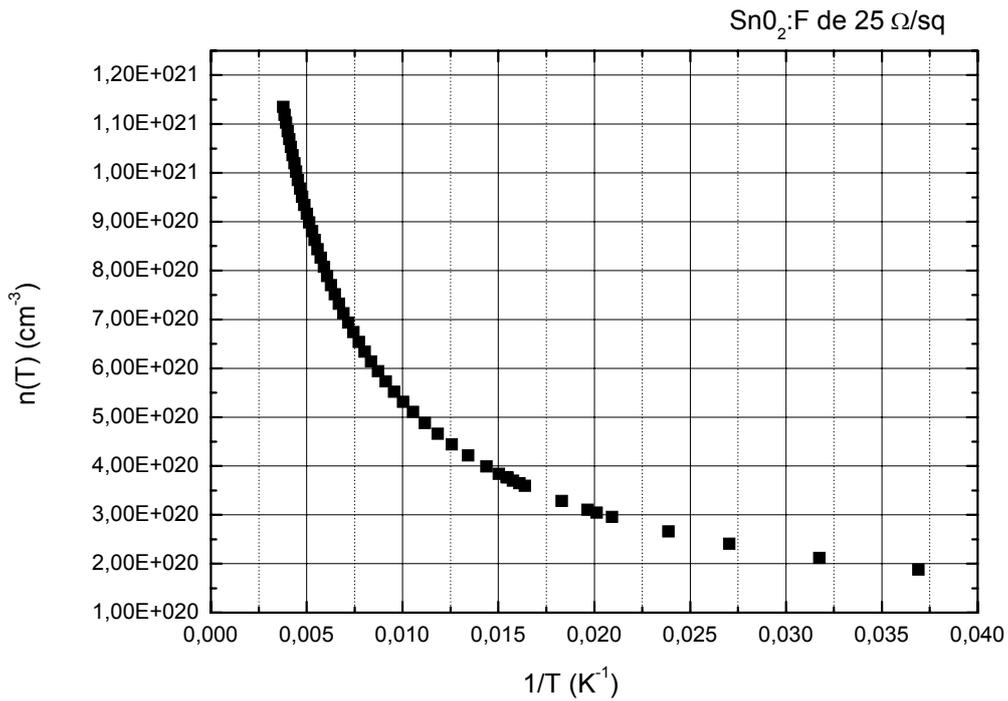


Figura 4.12: Variação da concentração n em função do inverso da temperatura para uma amostra de SnO₂:F com resistência de folha de 25Ω/sq

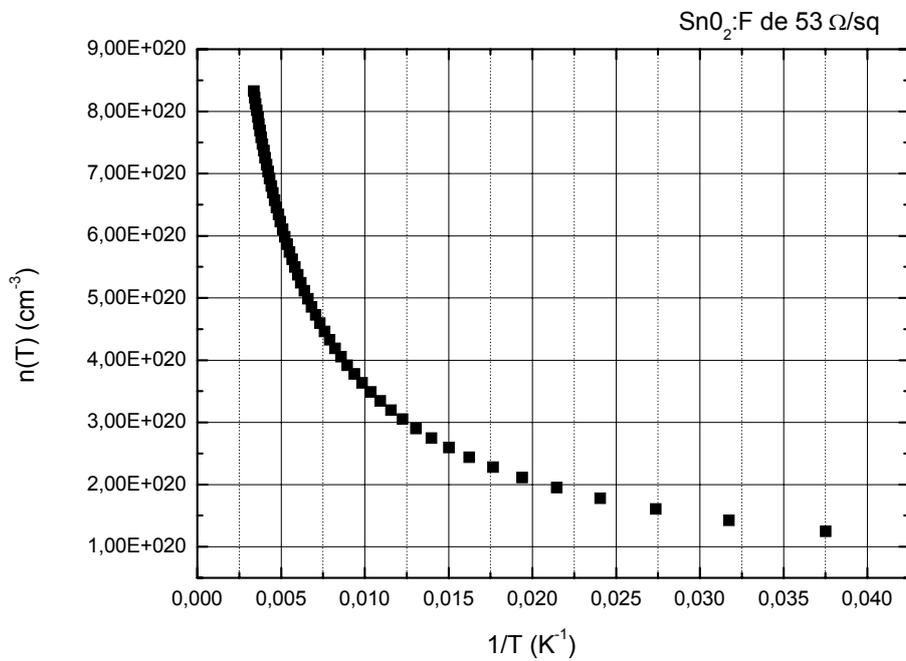


Figura 4.13: Variação da concentração n em função do inverso da temperatura para uma amostra de SnO₂:F com resistência de folha de 53Ω/sq.

Para utilizar a equação 2.33, o método prático é fazer o gráfico de $\ln(\sigma)$ contra $1/T$, assim a inclinação de curva será:

$$\frac{d(\ln(\sigma))}{d(1/T)} = \frac{dE_{fn}}{dT} \frac{T}{k_b} - \frac{E_{fn}}{k_b} \quad (4.3)$$

Esta relação me dá diretamente o valor da banda proibida do semiconductor. A figura a seguir mostra uma medida da resistividade em função da temperatura, onde este método foi aplicado.

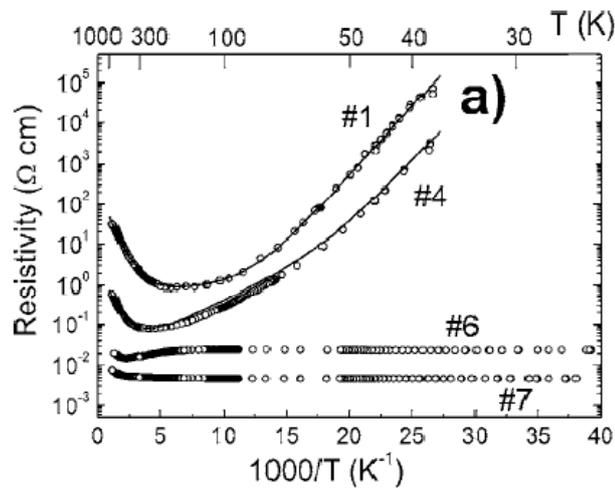


Figura 4.14: Medida da resistividade em função da temperatura para o 4H-SiC:N em diferentes concentrações de impurezas. Figura extraída da referência (28).

Desta forma, refizemos os gráficos da condutividade mudando para $\ln(\sigma)$ versus $1/T$ e realizamos um ajuste linear das curvas, onde encontramos os valores de energia mostradas na tabela 4.2.

Amostra	E_1 (meV)	E_2 (meV)
Rs de 15 a 20Ω/sq	1.91	0.028
Rs de 25Ω/sq	0.37	0.0017
Rs de 53Ω/sq	0.64	0.0016

Tabela 4.2: Energia de ativação da banda de condução E_1 e energia de ativação da impureza de condução E_2 para $\text{SnO}_2\text{:F}$.

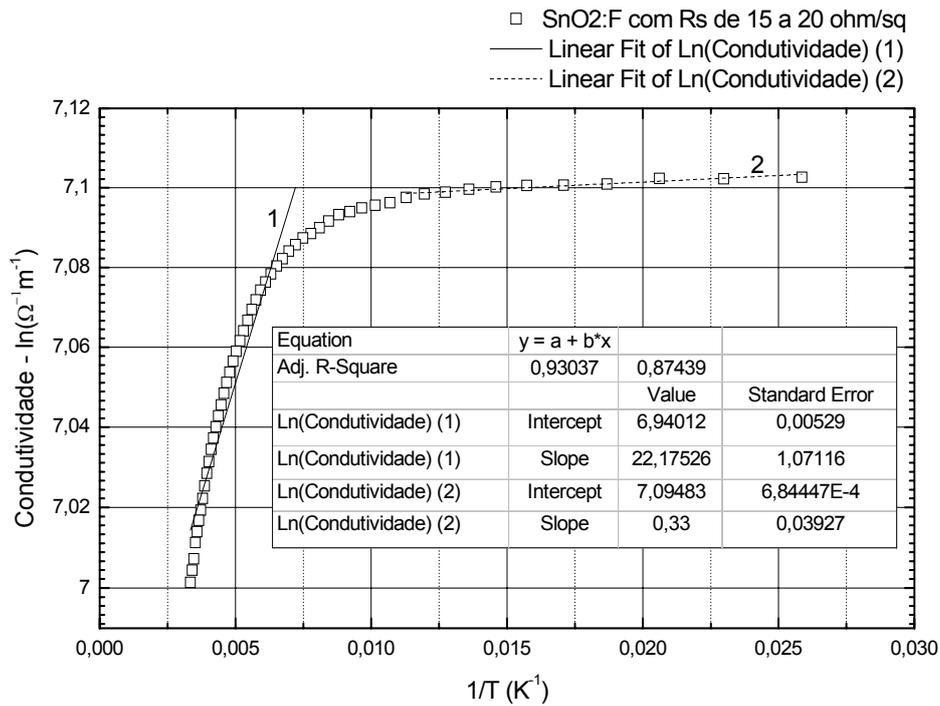


Figura 4.15: Ajuste linear de $\ln(\sigma)$ versus $1/T$ para a amostra com R_s de 15 a 20 Ω/sq .

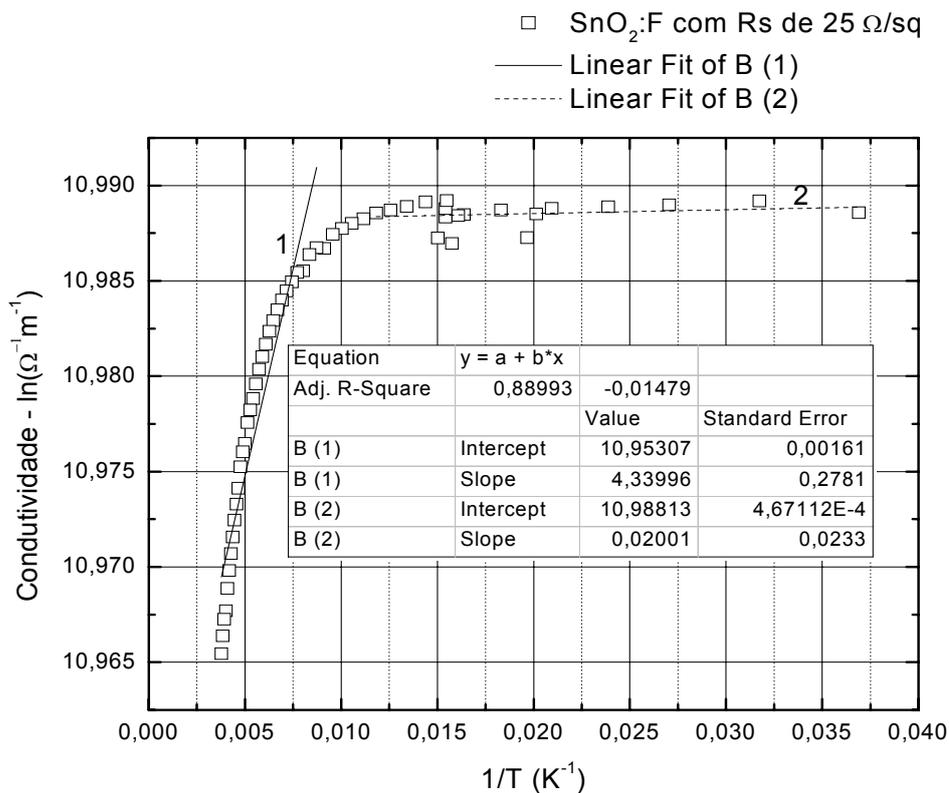


Figura 4.16: Ajuste linear de $\ln(\sigma)$ versus $1/T$ para a amostra com R_s de 25 Ω/sq .

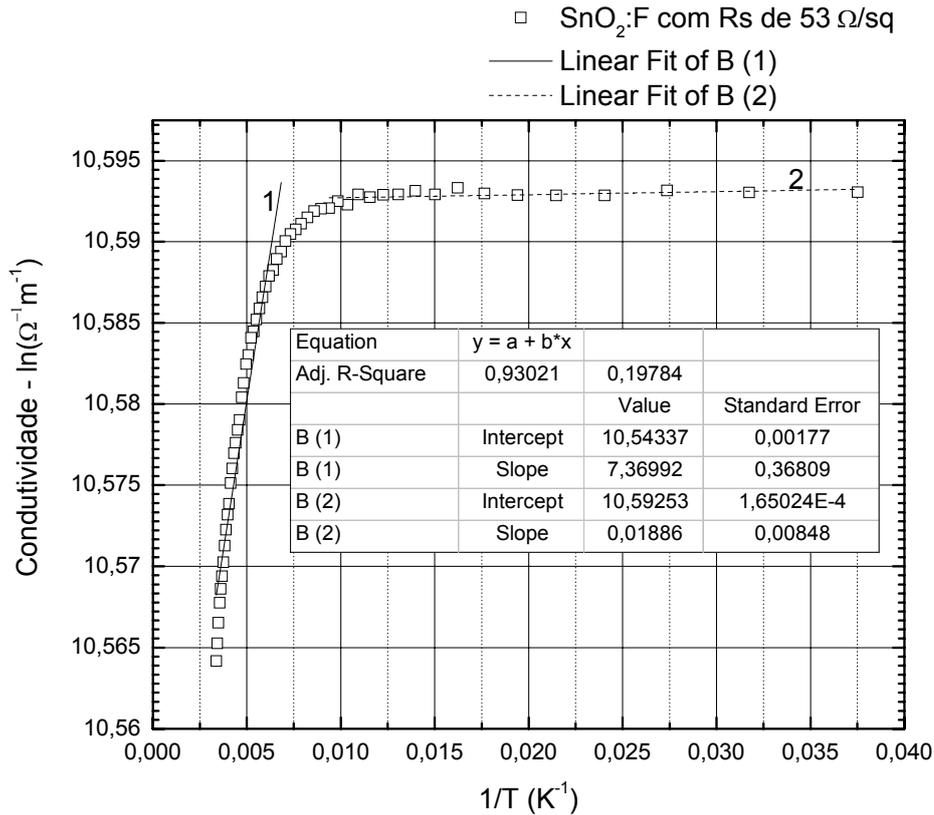


Figura 4.17: Ajuste linear de $\ln(\sigma)$ versus $1/T$ para a amostra com R_s de $53\Omega/\text{sq}$.

A energia E_1 é considerada como a energia de ionização dos doadores de flúor no dióxido de estanho e E_2 a energia de ativação da impureza de condução. Este cálculo da energia de ionização dos doadores é somente válido para amostras mais diluídas [Ref. 29] (valores abaixo da concentração crítica). Para o SnO₂:F, alguns resultados mostram que a energia de ionização deverá estar em torno de 0.12 eV [Ref. 30].

As curvas na figura 4.10 apresentam uma forma semelhante à de semicondutores com alta concentração de dopantes, se comparadas com as duas últimas curvas da figura 4.14 (curvas #6 e #7 em torno de 10^{19} cm^{-3}).

4.2.1 Conclusão para medidas em baixa temperatura

A montagem realizada para medidas em baixa temperatura ocorreu de forma satisfatória, onde obtemos medidas da variação da condutividade no SnO₂:F com o mesmo comportamento para semicondutores com forte dopagem. O método para determinação da concentração de doadores nestas amostras, apesar da simplicidade, foi capaz de realizar uma boa estimativa do valor da concentração, mas o comportamento não corresponde com o que acontece no SnO₂:F. Em outras palavras, de acordo com as figuras 4.11 a 4.13, com o aumento da temperatura a concentração de portadores aumenta, isto resultaria num aumento da condutividade, e os nossos resultados indicam que a condutividade do SnO₂ diminui. Esta falha na descrição teórica repetiu-se na tentativa de mensurar a energia de ionização da impureza, pois a aproximação utilizada para a solução da integral (1.40) é para o caso em que a diferença entre o fundo da banda de condução e a energia de Fermi for maior que $4k_B T$, o que para semicondutores degenerados a diferença é da ordem de $k_B T$. Em suma podemos afirmar que os modelos teóricos existentes não se aplicam ao caso de semicondutores com alta concentração de impurezas. Na tentativa de ajustar nossos dados experimentais, desenvolvemos um modelo teórico que apresentaremos a seguir.

4.3 Modelo Teórico para SnO₂:F

As propriedades eletrônicas do dióxido de estanho foram calculadas por Jian Xu *et al.*(2009) usando o método dos primeiros princípios [Ref. 31]. O cálculo da estrutura de bandas e da densidade de estados mostraram que ocorre um estreitamento do gap do SnO₂ devido a presença dos níveis de energia da impureza de flúor próximo ao fundo banda de condução. A energia de gap calculada para o dióxido de estanho dopado com flúor foi de **2.2 eV**, que difere

do valor real destes materiais em torno de 40%. Esta diferença foi provocada devido ao método utilizado, pois como se trata de um método aproximativo, obtemos valores precisos para pequenas diferenças de energia, o que não ocorre quando tentamos determinar a distância entre as bandas.

Para o SnO_2 sem impurezas a estrutura de bandas apresenta um gap direto em torno de 2.97 eV , duas bandas de valência, uma alta localizada a -8.9 eV e a outra baixa a -16.7 eV abaixo do nível de Fermi. A estrutura de bandas e a densidade de estados total e projetada estão mostradas na figura a seguir.

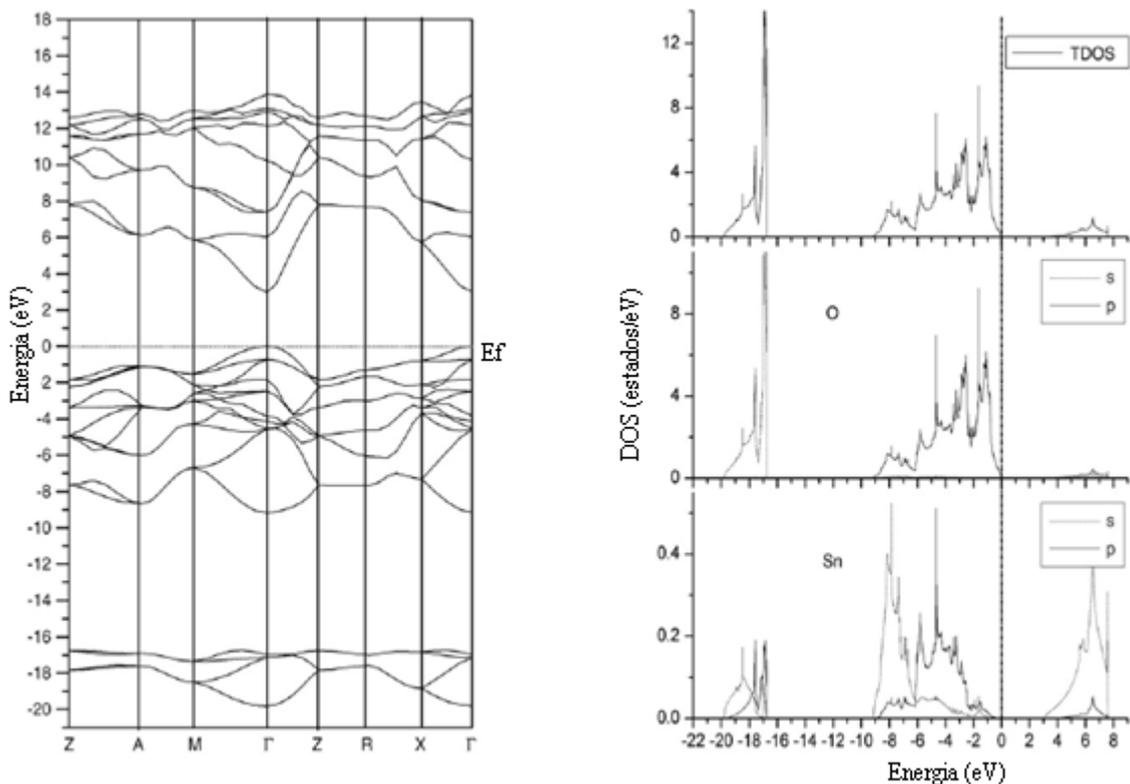


Figura 4.18: Estrutura de bandas e densidade de estados para o SnO_2 . (Figura extraída da referência 30).

A condutividade para o SnO_2 intrínseco, em torno de $30 \cdot 10^3 (\Omega\text{m})^{-1}$ [Ref. 30], é exclusivamente devido aos buracos na

banda de valência, ocasionado pelas vacâncias de oxigênio formadas naturalmente no cristal.

Com uma concentração de impurezas em torno de 10^{21} cm^{-1} a energia de gap é 0.77 eV menor que o do SnO_2 puro. A introdução das impurezas de flúor faz com que o nível de Fermi entre na banda de condução e ocorre uma degenerescência dos níveis de energia. Por outro lado não ocorre uma mudança significativa na distribuição da densidade de cargas. Mas neste caso, a forte dopagem faz com que ocorra um deslocamento no envelope da densidade de estados na direção de menor energia (Figura 4.19), em torno de 5 eV , o que indica uma redução na energia dos elétrons de valência.

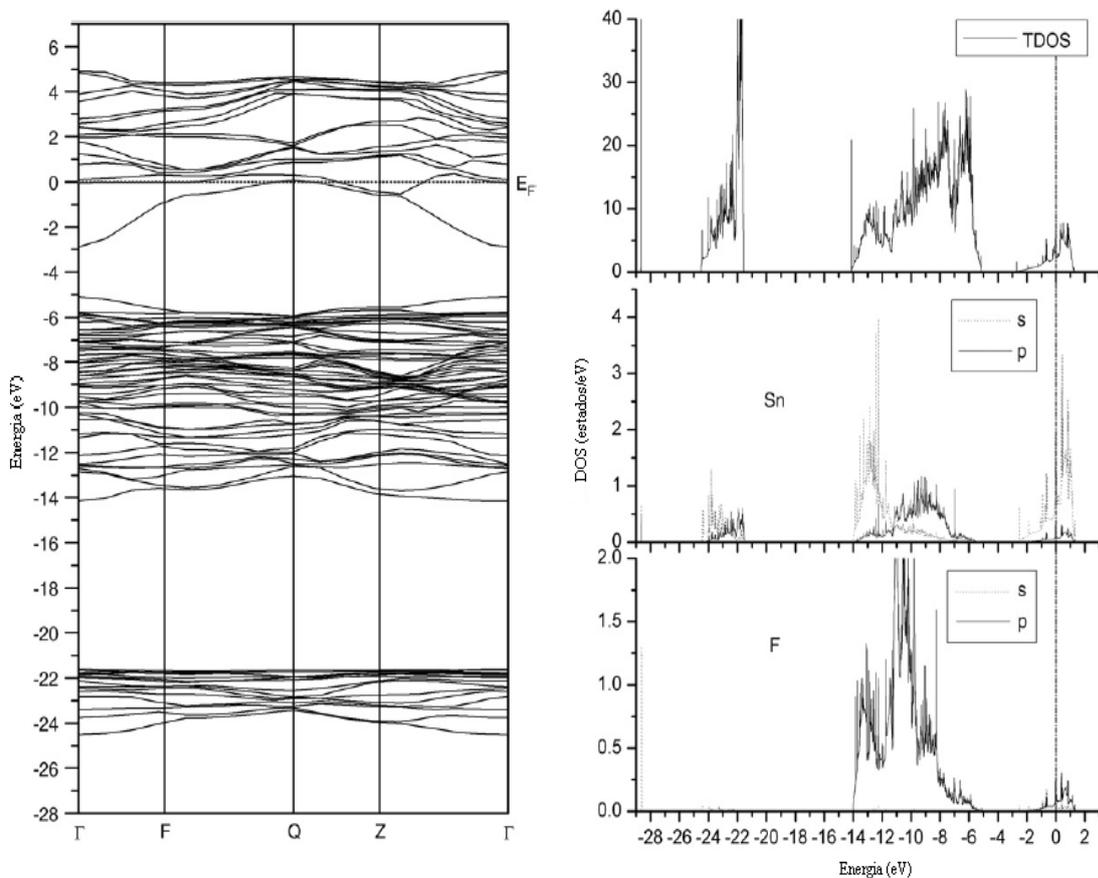


Figura 4.19: Estrutura de bandas e densidades de estados total e projetado para o $\text{SnO}_2\text{:F}$. Figura extraída da referência 30.

Com base nessas informações, a proposta é utilizar um valor do nível de Fermi que esteja dentro da banda de condução e alterar a expressão (1.25) da densidade de estados para uma nova função que apresente um pico simétrico em um ponto próximo da energia de Fermi. Por simplicidade, a função escolhida é a própria expressão da densidade de estados adicionada a uma função degrau restrita a um intervalo que varia entre a energia da banda de condução e a um valor próximo da energia do nível de Fermi.

$$D(E) = (E - E_C)^{\frac{1}{2}} + [\Phi(E - E_C) - \Phi(E - E_1)]\Delta E \quad (4.4)$$

Onde o primeiro termo do lado direito é a densidade de estados para uma banda parabólica e o segundo termo é a função degrau responsável pelo pico na densidade de estados e ΔE indica o ponto em que a densidade de estados toma a sua forma usual. A largura do pico é determinada pela diferença entre E_C e E_1 , com E_C a energia do fundo da banda de condução. A figura a seguir mostra a forma desta nova densidade de estados junto com a distribuição de Fermi-Dirac.

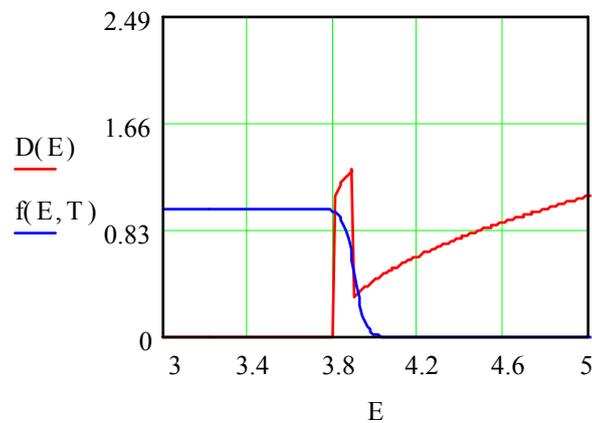


Figura 4.20: Variação da nova função densidade de estados.

4.3.1 Aplicação do Modelo Teórico

Para a utilização deste modelo fixamos o valor da energia do gap e variamos a energia de Fermi, a energia E_1 e o parâmetro ΔE . Estes valores são ajustados até encontrarmos a variação da condutividade como nos resultados experimentais. Para isto, utilizamos o programa MathCad 6.0 para calcular a integral da concentração de portadores e realizar os cálculos restantes para a determinação da condutividade. As primeiras tentativas foram realizadas com uma energia de gap em 2.2 eV que serão apresentados a seguir.

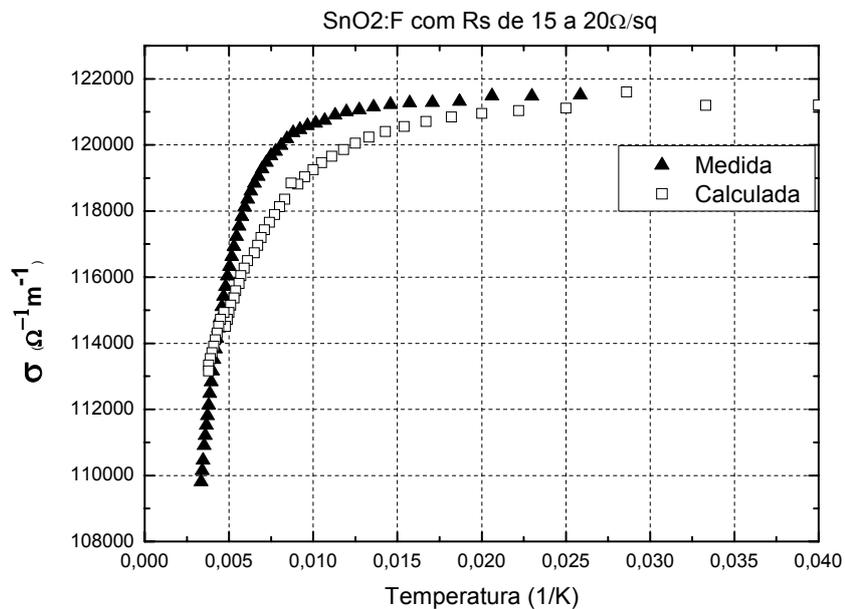


Figura 4.21: Ajuste do modelo teórico para uma gap de 2.2 eV para a amostra de SnO₂:F com R_s de 15 a 20Ω/sq.

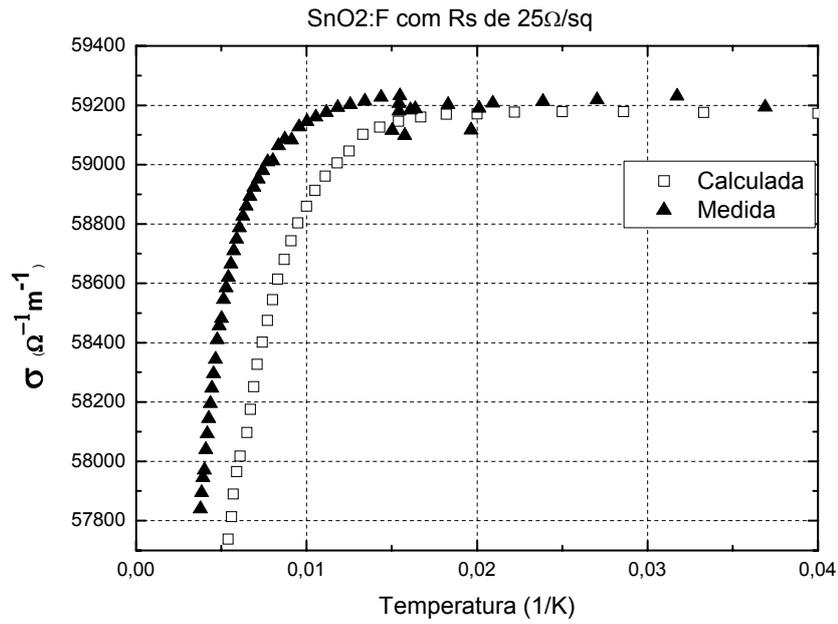


Figura 4.22: Ajuste do modelo teórico para uma gap de 2.2 eV para a amostra de SnO₂:F com R_s de 25Ω/sq.

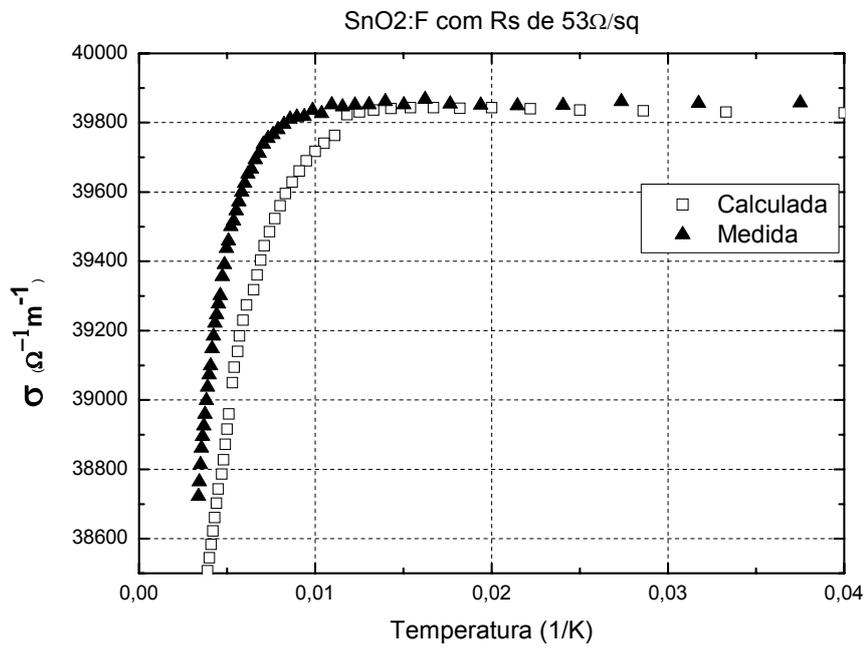


Figura 4.23: Ajuste do modelo teórico para uma gap de 2.2 eV para a amostra de SnO₂:F com R_s de 53Ω/sq.

A tabela a seguir contém os valores utilizados nos ajustes:

Resultados	15 a 20Ω/sq	25Ω/sq	53Ω/sq
E_G (eV)	2.2	2.2	2.2
E_I (eV)	2.27	2.298	2.306
E_F (eV)	2.2815	2.2787	2.2788
ΔE (eV)	0.8	0.8	0.8
Massa efetiva	0.3	0.3	0.3
Tempo de colisão (s)	$1.45 \cdot 10^{-14}$	$6.68 \cdot 10^{-15}$	$4.49 \cdot 10^{-15}$
Mobilidade (cm^2/Vs)	86	40	27
Concentração a 300K (cm^{-3})	$8.070 \cdot 10^{19}$	$8.897 \cdot 10^{19}$	$8.974 \cdot 10^{19}$

Tabela 4.3: Parâmetros ajustados para o modelo teórico.

Para as três amostras o ajuste só foi possível quando consideramos que a mobilidade seria independente da temperatura.

Um modelo simplificado para a estrutura de bandas nessas amostras foi proposto por Rakhshani et al. (1997) [Ref. 32] para explicar as transições óticas em amostras de $\text{SnO}_2:\text{F}$, com massa efetiva em torno de 0.1 a $0.3m_0$ e concentração de doadores em torno de $0.5 \cdot 10^{20}$ e $8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (figura 4.24).

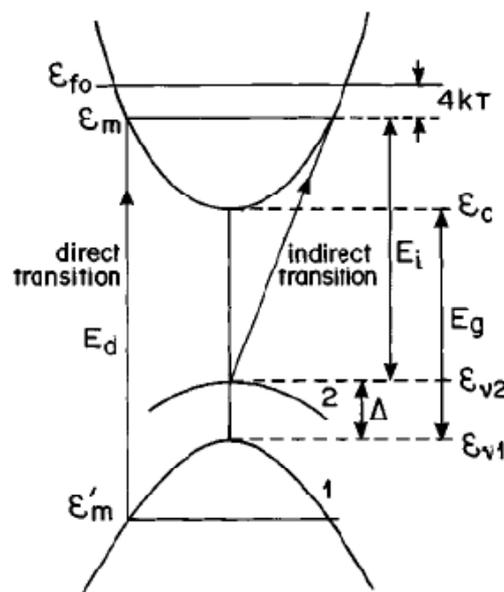


Figura 4.24: Diagrama de bandas de energia proposta por Rakhshani et al. para explicar as propriedades de transições óticas no SnO_2 . Figura retirada da referência (32).

A energia ε_m é definida como sendo aquela no qual todos os estados de energia estão ocupados a temperatura ambiente e está a em torno de $4k_bT$ abaixo de ε_f , o nível de Fermi a $0 K$. Se utilizarmos este diagrama de bandas e adotarmos os valores da energia de gap $E_g = 4.11 eV$ e da energia da banda de defeito $\Delta = 0.45 eV$ medidos por Rakhshani, a energia de transição indireta estará em torno de $E_i = 3.68 a 3.88 eV$. O valor E_d é a energia de transição direta e ε'_m é o nível correspondente a ε_m na banda de valência. Considerando estes resultados refizemos o ajuste para uma energia de gap de $3.8 eV$.

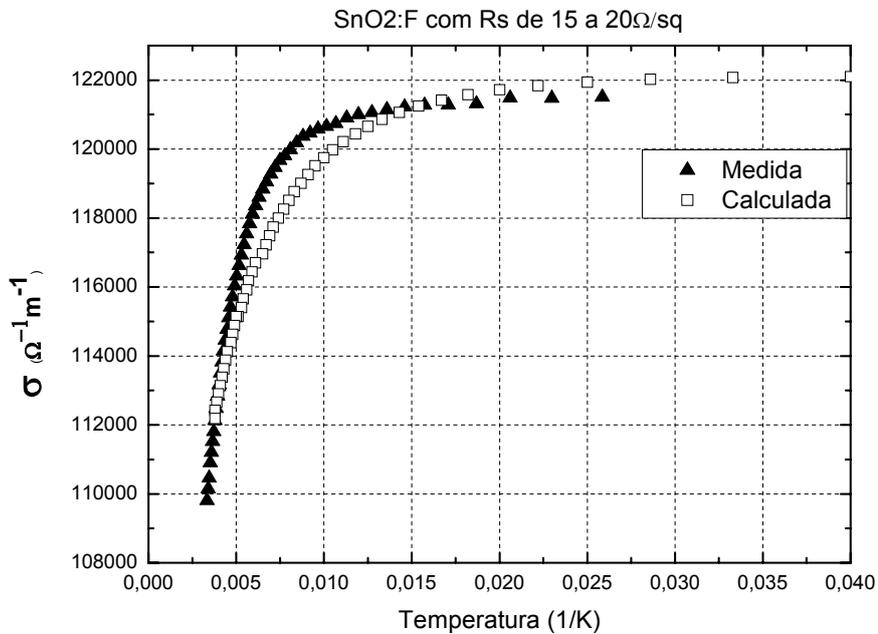


Figura 4.25: Ajuste do modelo teórico para uma gap de 3.8 eV para a amostra de SnO₂:F com R_s de 15 a 20Ω/sq.

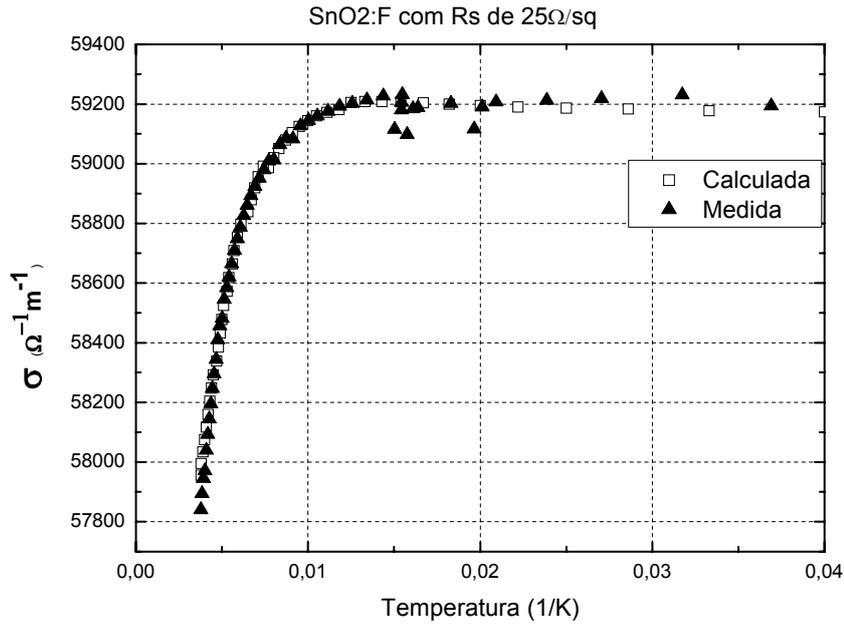


Figura 4.26: Ajuste do modelo teórico para uma gap de 3.8 eV para a amostra de SnO₂:F com R_s de 25Ω/sq.

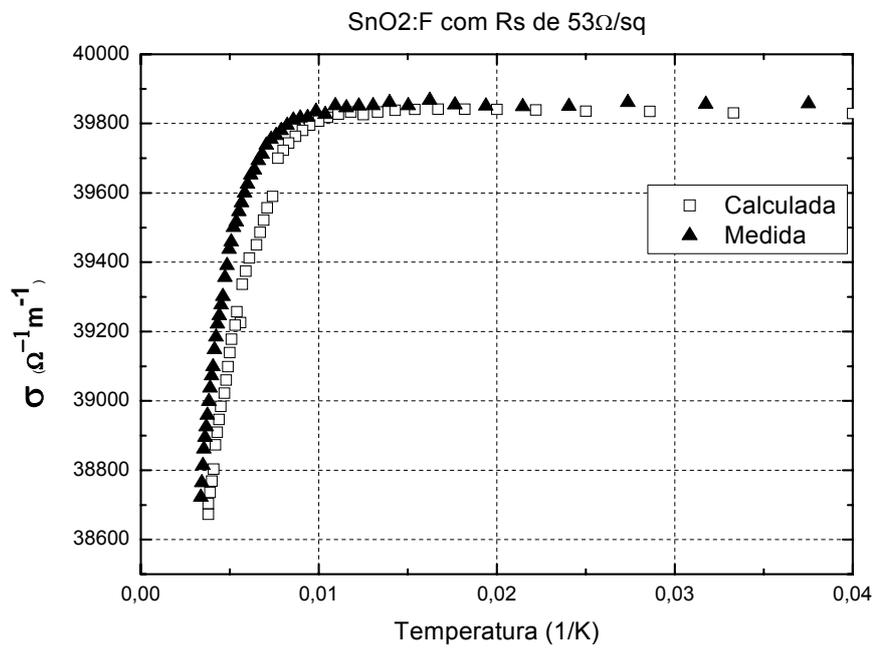


Figura 4.27: Ajuste do modelo teórico para uma gap de 3.8 eV para a amostra de SnO₂:F com R_s de 53Ω/sq.

A tabela a seguir contém os novos valores utilizados nos ajustes:

Resultados	15 a 20Ω/sq	25Ω/sq	53Ω/sq
E_G (eV)	3.8	3.8	3.8
E_I (eV)	3.89	3.9070	3.9060
E_F (eV)	3.9	3.8787	3.8788
ΔE (eV)	1	0.8	0.8
Massa efetiva	0.3	0.3	0.3
Tempo de colisão (s)	$1.16 \cdot 10^{-14}$	$6.68 \cdot 10^{-15}$	$4.49 \cdot 10^{-15}$
Mobilidade (cm^2/Vs)	69	40	27
Concentração a 300K (cm^{-3})	$1 \cdot 10^{20}$	$9.11 \cdot 10^{19}$	$9.03 \cdot 10^{19}$

Tabela 4.4: Novos parâmetros ajustados para o modelo teórico

Mais uma vez, para efetuar os ajustes a mobilidade tornou-se um parâmetro constante. A seguir apresentaremos a variação da concentração com a temperatura com a energia de gap em 3.8 eV.

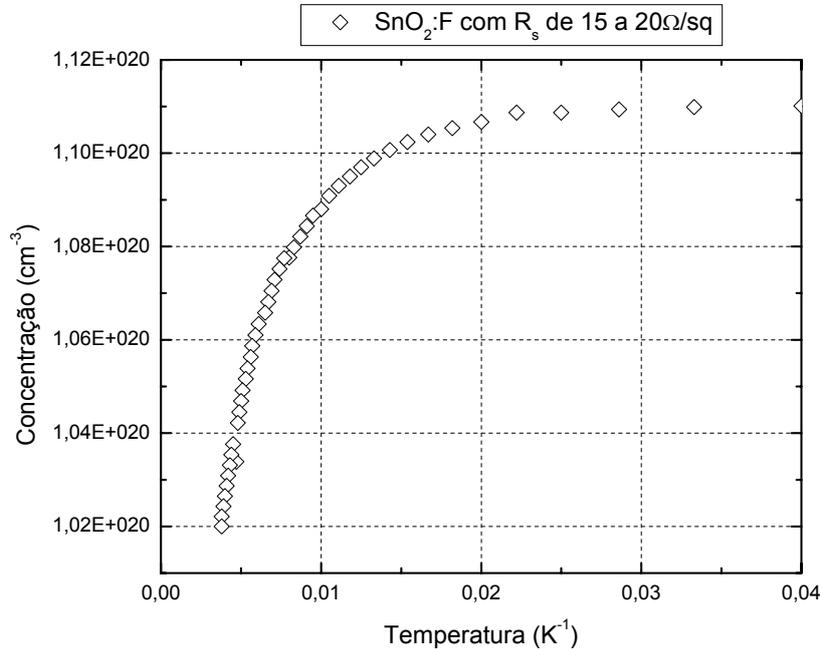


Figura 4.28: Variação da concentração de elétrons com a temperatura calculada a partir do modelo teórico para a amostra de SnO₂:F com R_s de 15 a 20Ω/sq.

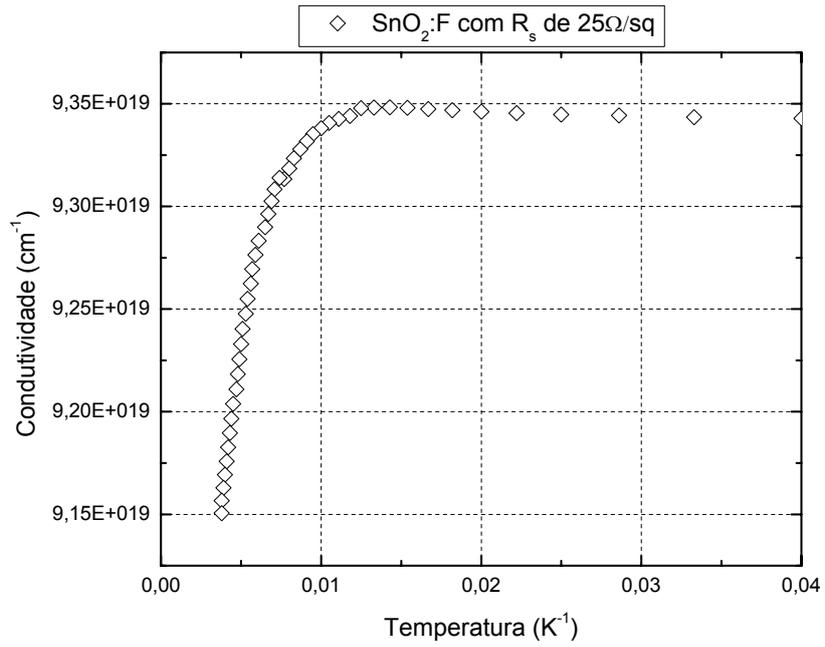


Figura 4.29: Variação da concentração de elétrons com a temperatura calculada a partir do modelo teórico para a amostra de $\text{SnO}_2:\text{F}$ com R_s de $25 \Omega/\text{sq}$.

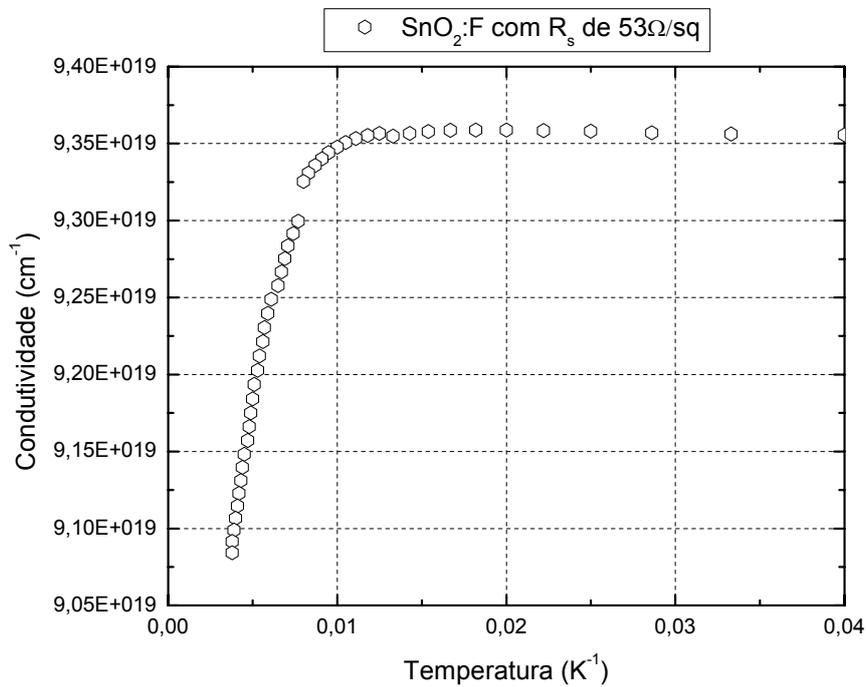


Figura 4.30: Variação da concentração de elétrons com a temperatura calculada a partir do modelo teórico para a amostra de $\text{SnO}_2:\text{F}$ com R_s de $53 \Omega/\text{sq}$.

O comportamento da concentração de elétrons apresentados nas figuras 4.28 e 4.30 têm o comportamento que corresponde à situação física encontrada na realização das medidas, ou seja, com o aumento da temperatura ocorre uma diminuição da concentração de elétrons ocasionando assim uma redução na condutividade.

4.3.2 Conclusão para Aplicação do Modelo Teórico

A utilização do modelo teórico apresentou resultados satisfatórios quando ajustamos o valor do gap de energia para 3.8 eV , onde encontramos os valores do tempo de colisão e da concentração bastante próximos dos valores fornecidos pelo fabricante. O deslocamento das curvas calculadas por este modelo pode ter sido ocasionado quando utilizamos uma função degrau para formar o pico na densidade de estados, talvez com o uso de uma variação mais suave faça uma melhor aproximação com os resultados experimentais. A dúvida surgida está na independência da mobilidade com a temperatura, pois com o aumento da temperatura deveríamos ter um aumento do espalhamento dos elétrons pelas impurezas ionizadas.

5.0 CONCLUSÃO

O avanço atual nas pesquisas com materiais semicondutores torna-se cada vez mais competitiva, sendo então, de suma importância, uma instituição oferecer recursos teóricos e práticos para o desenvolvimento de novos materiais e de novos conhecimentos. As medidas em baixa temperatura adquirem um valor relevante, quando se trata de mensurar grandezas quânticas.

Para realização das medidas de condutividade em baixa temperatura, foi necessário além de conhecimentos teóricos clássicos e quânticos, um entendimento dos métodos experimentais envolvidos neste processo. Na utilização do método de van der Pauw, pudemos verificar que uma variação nas soldas dos contatos causa um erro na determinação da condutividade dos materiais. Esta é a principal dificuldade na aplicação deste método. Os testes com GaAs:C serviram como um processo educativo no entendimento desta técnica.

Para a realização das soldas, foram efetuados os processos de limpeza com algumas variações na diluição dos produtos, já que o padrão RCA é mais adequado para limpeza de amostras de silício puro. Para o GaAs:C, não foi encontrado um método de limpeza adequado, pois com algumas amostras conseguimos bons contatos, em outras não. Como o SnO₂:F é depositado em substratos de vidro, não foi realizada tentativa de solda e nem de limpeza, que poderia acarretar numa danificação da amostra. Para elas, foi confeccionada uma base, com um sistema de contatos independentes, que realiza um contato de pressão, servindo também como suporte de fixação no porta-amostra do criostato. As outras condições necessárias para utilização do método de van der Pauw são de solução mais simples, que não gerou problemas para a realização das medidas.

A montagem dos equipamentos que são utilizados com o criostato apresentou-se de forma satisfatória nos resultados obtidos com as amostras de $\text{SnO}_2\text{:F}$, mas não foi possível realizar medidas com o GaAs:C devido ao elevado ruído existente no laboratório, provocados provavelmente pela subestação ao lado. Na tentativa de eliminação deste problema, realizamos um pedido de compra de um nanovoltímetro, pois sua construção é adaptada para a eliminação dos ruídos externos. A única dificuldade encontrada foi com relação ao controle de temperatura, pois como o controle era feito com o sensor de temperatura instalado no porta-amostra, o suporte de vidro não conduzia o calor fornecido pelo loop de corrente do controlador na mesma proporção de aquecimento no dedo-frio (constantes de tempo diferentes). Isto acarretava uma variação na temperatura durante a comutação dos contatos para a medida da resistividade. A solução encontrada foi a utilização de um suporte metálico, ao invés do vidro.

Os resultados alcançados com o $\text{SnO}_2\text{:F}$ deram-se de forma satisfatória, apesar da teoria utilizada normalmente não pudesse descrever estes materiais. Mas com o modelo teórico desenvolvido, fomos capazes de determinar características que usualmente não é realizado em medidas de condutividade e não terem sido verificadas experimentalmente, apenas por métodos teóricos. Para as amostras estudadas podemos afirmar que tem concentração de impurezas acima do valor da concentração crítica, a mobilidade na faixa fornecida pelo fabricante, e um nível de Fermi acima da banda de condução com uma energia de transição direta em torno de $3,8 \text{ eV}$.

A utilização do modelo teórico foi a chave para interpretação dos dados coletados, e as discrepâncias nos valores podem ter ocorrido quando consideramos a mobilidade independente da temperatura. Se esta dependência fosse levada em consideração aumentaríamos o número de

constantes a serem determinadas pelo programa de tratamento de dados, dificultando o processo de ajuste das curvas experimentais.

Na perspectiva de um trabalho de doutorado, iremos aperfeiçoar este equipamento para realizar medidas de condutividade por outros métodos, ou medidas de condutividade AC, como também verificar a validade do modelo teórico desenvolvido para amostras com diferentes dopagens. Dando continuidade a análise do dióxido de estanho dopado com flúor, iremos verificar o comportamento da mobilidade com a variação da temperatura com a montagem para medidas de efeito Hall e verificar a existência de alguma variação em função do campo elétrico aplicado. Com estes resultados poderemos obter características elétricas que serão importantes na interpretação dos resultados coletados durante este trabalho.

6.0 ANEXOS

Anexo A – Valores da concentração de impurezas fornecidas com as amostras de GaAs:C.

Amostra	Concentração $\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
7-1	0.130
7-5	0.130
7-4	0.200
8-2	0.310
8-4	0.320
8-5	0.320
1-5	0.760
1-3	0.780
1-6	0.790
2-6	1.00
2-5	1.92
2-1	2.10
3-5	3.86
3-2	3.90
3-6	3.98
4-5	6.28
4-6	6.82
5-8	7.60
5-7	7.70
5-1	8.30
6-6	12.9
6-2	13.1
6-3	13.1

Anexo B – Código fonte em Visual Basic do Programa de Aquisição

Option Explicit

```
Const BDINDEX = 0          ' Board Index
Const PRIMARY_ADDR_OF_DMM = 1  ' Primary address of device
Const NO_SECONDARY_ADDR = 0    ' Secondary address of device
Const TIMEOUT = T10s         ' Timeout value = 10 seconds
Const EOTMODE = 1            ' Enable the END message
Const EOSMODE = 0            ' Disable the EOS mode
Const ARRAYSIZE = 1024       ' Size of read buffer
```

```
Dim ErrorMnemonic
```

```
Dim ErrMsg As String * 100
```

```
Dim Dev As Integer
```

```
Dim ValueStr As String * ARRAYSIZE
```

```
Private Sub GPIBCleanup(msg$)
```

```
' After each GPIB call, the application checks whether the call
' succeeded. If an NI-488.2 call fails, the GPIB driver sets the
' corresponding bit in the global status variable. If the call
' failed, this procedure prints an error message, takes the device
' offline and exits.
```

```
ErrorMnemonic = Array("EDVR", "ECIC", "ENOL", "EADR", "EARG", _
    "ESAC", "EABO", "ENEB", "EDMA", "", _
    "EOIP", "ECAP", "EFSO", "", "EBUS", _
    "ESTB", "ESRQ", "", "", "", "ETAB")
```

```

ErrMsg$ = msg$ & Chr(13) & "ibsta = &H" & Hex(ibsta) & Chr(13) _
        & "iberr = " & iberr & " <" & ErrorMnemonic(iberr) & ">"
MsgBox ErrMsg$, vbCritical, "Error"
iload Dev%, 0
End
End Sub
Private Sub Form_Load()
'
=====
'
' INITIALIZATION SECTION
'
=====
' The application brings the multimeter online using ildev. A
' device handle, Dev, is returned and is used in all subsequent
' calls to the device.
Dev% = ildev(BDINDEX, PRIMARY_ADDR_OF_DMM,
NO_SECONDARY_ADDR, _
TIMEOUT, EOTMODE, EOSMODE)
If (ibsta And EERR) Then
ErrMsg = "Unable to open device" & Chr(13) & "ibsta = &H" & _
Chr(13) & Hex(ibsta) & "iberr = " & iberr
MsgBox ErrMsg, vbCritical, "Error"
End
End If

```

```

' The application resets the GPIB portion of the device by calling
' ilclr.
ilclr Dev%
If (ibsta And EERR) Then
    Call GPIBCleanup("Unable to clear device")
End If

HScroll1.Min = 0 ' Inicializa scroll bar
HScroll1.Max = 2000
HScroll1.LargeChange = 10
HScroll1.SmallChange = 1

End Sub

Private Sub Command6_Click()

***** MEDIR A RESISTÊNCIA DOS CONTATOS*****

Call Send(0, 24, ":rout:term rear;", NLEnd) 'Seleciona sída traseira
Call Send(0, 24, ":sens:func:all ;", NLEnd) ' seleciona fonte de corrente
Call Send(0, 24, ":sens:res:mode auto;", NLEnd) ' seleciona escala máxima da
fonte
Call Send(0, 24, ":sens:res:ocom off;", NLEnd) ' seleciona escala máxima da
fonte
Call Send(0, 24, ":sens:res:rang:auto on;", NLEnd) ' seleciona medida de tensão
Call Send(0, 24, ":outp on;", NLEnd) ' seleciona medida de tensão
DoEvents
Call Send(0, 24, ":sour2:tfl 0;", NLEnd)
traço1
List3.Clear

```

List3.AddItem (A)
Sleep (1000)
Call Send(0, 24, ":sour2:tll 12;", NLEnd)
traço1
List3.Clear
List3.AddItem (A)
Sleep (1000)
Call Send(0, 24, ":sour2:tll 13;", NLEnd)
traço1
List3.Clear
List3.AddItem (A)
Sleep (1000)
Call Send(0, 24, ":sour2:tll 2;", NLEnd)
traço1
List3.Clear
List3.AddItem (A)
Sleep (1000)
Call Send(0, 24, ":sour2:tll 3;", NLEnd)
traço1
List3.Clear
List3.AddItem (A)
Sleep (1000)
Call Send(0, 24, ":sour2:tll 15;", NLEnd)
traço1
List3.Clear
List3.AddItem (A)
Sleep (1000)
Call Send(0, 24, ":sour2:tll 14;", NLEnd)
traço1

```

List3.Clear
List3.AddItem (A)
Sleep (1000)
Call Send(0, 24, "sour2:ttl 1;", NLEnd)
traço1
List3.Clear
List3.AddItem (A)
Sleep (1000)
Call Send(0, 24, "sour2:ttl 0;", NLEnd)
Command2_Click 'desligar fonte
Call Send(0, 24, "rst;", NLEnd) ' seleciona medida de tensão
End Sub
Private Sub traço1()

```

*****LER VALOR DA FONTE DE CORRENTE*****

```

Dim value As String
DoEvents
Call Send(0, 24, "read?;", NLEnd) ' escala automática
value = Space$(24)
Call Receive(0, 24, value, STOPend)
A = Val(value)
Call DevClear(0, 24)

End Sub

```

Private Sub Command1_Click()

*****ABRIR DISPOSITIVOS*****

Call Send(0, 16, ".*cls;", NLEnd) ' ligar instrumento

Call Send(0, 24, ".*cls;", NLEnd) ' ligar instrumento

Call DevClear(0, 24)

Call DevClear(0, 16)

ajuste

ajustTemp

leitura

Call Send(0, 24, ".*outp:stat off;", NLEnd) ' ligar instrumento

End Sub

Private Sub Command2_Click()

*****DESLIGAR FONTE DE CORRENTE*****

Call Send(0, 24, ".*outp:stat off;", NLEnd)

Call DevClear(0, 24)

Call DevClear(0, 16)

End Sub

Private Sub Command3_Click()

Dim value As String

*****LER TENSÃO NO MULTÍMETRO*****

```
ajuste
Call Send(0, 16, ":read?;", NLEnd)
value = Space$(20)
Call Receive(0, 16, value, STOPend)
A = Val(value)
List1.Clear
List1.AddItem (A)
Call DevClear(0, 16)

End Sub
```

```
Private Sub ajuste()
Dim x As Integer
Dim Cs As String
Dim Css As String
```

*****AJUSTE DE INICIALIZAÇÃO DA FONTE DE CORRENTE*****

```
Graph1.Cls

'Traçar Grafico
  x = 0
  For i = 1 To 9
    Graph1.Line (0, Graph1.ScaleHeight * i / 10)-(Graph1.ScaleWidth,
Graph1.ScaleHeight * i / 10), RGB(0, 0, 0)
    Graph1.Line (Graph1.ScaleWidth * i / 10, 0)-(Graph1.ScaleWidth * i /
10, Graph1.ScaleHeight), RGB(0, 0, 0)
  Next i
  C = 0.001 * HScroll1.value
  Css = Str(0.001 * HScroll1.value)
```

```

Cs = ":sour:curr:lev" + Css
Call Send(0, 24, ":rout:term rear;", NLEnd) 'Seleciona sída traseira
Call Send(0, 24, ":sour:func curr;", NLEnd) ' seleciona fonte de corrente
Call Send(0, 24, ":sour:curr:rang:auto on;", NLEnd) ' seleciona escala máxima
da fonte
Call Send(0, 24, Cs, NLEnd) 'ajusta o valor da corrente
Call Send(0, 24, ":outp:stat on;", NLEnd) ' ligar instrumento
Call Send(0, 16, ":init:cont off;", NLEnd) ' seleciona medida de tensão
Call Send(0, 16, ":sens:func 'volt:dc';", NLEnd) ' seleciona medida de tensão
Call Send(0, 16, ":sens:volt:dc:rang:auto on;", NLEnd) ' escala automática
d = Val(Text1.Text) * 0.000001 'Espessura da amostra
End Sub

```

```

Private Sub HScroll1_Change()

```

```

Text2.Text = Format(HScroll1.value)

```

```

End Sub

```

```

Private Sub traço()

```

```

Dim value As String

```

```

"*****LER VALOR DO MULTÍMETRO*****"

```

```

For k = 1 To 20

```

```

DoEvents

```

```

Call Send(0, 16, ":read?;", NLEnd) ' enviar comando para ler

```

```

value = Space$(20)

```

```

Call Receive(0, 16, value, STOPend) 'Receber leitura

```

```

A = Val(value)

```

```

Call DevClear(0, 16) 'Limpar Buffer

```

```

x = x + 38

```

```

Graph1.Line (x - 38, 3225 - A * 500)-(x, 3225 - A * 500), RGB(255, 0, 0)

```

```

Next k

```

```

End Sub

```

Private Sub Iniciar_Click()

*****ENVIAR CONFIGURAÇÃO PARA OS RELES E LÊ O SINAL*****

x = 0

ajuste

Call Send(0, 24, ":sour2:ttl 0;", NLEnd)

traço

v(1) = Abs(A)

List1.Clear

List1.AddItem (A)

Call Send(0, 24, ":sour2:ttl 12;", NLEnd)

traço

v(2) = Abs(A)

List1.Clear

List1.AddItem (A)

Call Send(0, 24, ":sour2:ttl 13;", NLEnd)

traço

v(3) = Abs(A)

List1.Clear

List1.AddItem (A)

Call Send(0, 24, ":sour2:ttl 2;", NLEnd)

traço

v(4) = Abs(A)

List1.Clear

List1.AddItem (A)

Call Send(0, 24, "sour2:tfl 3;", NLEnd)

traço

v(5) = Abs(A)

List1.Clear

List1.AddItem (A)

Call Send(0, 24, "sour2:tfl 15;", NLEnd)

traço

v(6) = Abs(A)

List1.Clear

List1.AddItem (A)

Call Send(0, 24, "sour2:tfl 14;", NLEnd)

traço

v(7) = Abs(A)

List1.Clear

List1.AddItem (A)

Call Send(0, 24, "sour2:tfl 1;", NLEnd)

traço

v(8) = Abs(A)

List1.Clear

List1.AddItem (A)

Call Send(0, 24, "sour2:tfl 0;", NLEnd)

Command2_Click 'desligar fonte

resultados1

End Sub

Private Sub resultados1()

```
*****  
'* Programa para Calcular a Resistencia de folha e      *  
'* resistividade das amostras semicondutoras          *  
'* Autor: Erick Santana                                 *  
'* Data: 25/03/2009                                    *  
*****
```

Dim z(1000) As Double

Dim y(1000) As Double

Dim Vres, rest2 As Double

dV = 0.00001 ' Erro no valor da Tensao em V

dC = 0.00001 ' Erro no Valor da Corrente em A

dd = 0.0000001 'Erro no valor da espessura da amostra

```
***** Calculo Da Resistencia de Folha *****
```

$Ra = (v(1) + v(2) + v(5) + v(6)) / (2 * C)$

$Rb = (v(3) + v(4) + v(7) + v(8)) / (2 * C)$

$z(0) = 2 * 0.6931 / (3.1416 * (Ra + Rb))$

delta = 0.0005

For i = 1 To 10000

$$y(i) = 1 / \text{Exp}(3.1416 * z(i - 1) * Ra) + 1 / \text{Exp}(3.1416 * z(i - 1) * Rb)$$

$$z(i) = z(i - 1) - ((1 - y(i)) / 3.1416) / (Ra / \text{Exp}(3.1416 * z(i - 1) * Ra) + Rb / \text{Exp}(3.1416 * z(i - 1) * Rb))$$

$$\text{delta2} = (z(i) - z(i - 1)) / z(i)$$

If delta2 <= delta Then

$$Rs = 1 / z(i)$$

Exit For

Else

End If

Next i

' ***** Calculo da Propagacao de Erro *****

For k = 1 To 8

$$dR(k) = v(k) * dC / (C * C) + dV / C$$

Next k

$$dRa = (dR(1) + dR(2) + dR(5) + dR(6)) / 4$$

$$dRb = (dR(3) + dR(4) + dR(7) + dR(8)) / 4$$

$$z(0) = 2 * 0.6931 / (3.1416 * (dRa + dRb))$$

$$\text{delta} = 0.0000005$$

For i = 1 To 1000

$$y(i) = 1 / \text{Exp}(3.1416 * z(i - 1) * dRa) + 1 / \text{Exp}(3.1416 * z(i - 1) * dRb)$$

$$z(i) = z(i - 1) - ((1 - y(i)) / 3.1416) / (dRa / \text{Exp}(3.1416 * z(i - 1) * dRa) + dRb / \text{Exp}(3.1416 * z(i - 1) * dRb))$$

$$\text{delta2} = (z(i) - z(i - 1)) / z(i)$$

If delta2 <= delta Then

$$dRs = 1 / z(i)$$

Exit For

Else

End If

Next i

***** Calculos Finais *****

$$\text{rest} = Rs * d$$

$$\text{drest} = dRs * d$$

$$\text{Sigma} = 1 / \text{rest}$$

$$d\text{Sigma} = 1 / \text{drest}$$

List4.Clear

List4.AddItem (Sigma)

List5.Clear

List5.AddItem (Rs)

End Sub

Private Sub impressão()

Open CommonDialog1.filename For Output As #1

Write #1,

Write #1,

Write #1, " ***** APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS ***** "

Write #1,

Write #1, " Ra = "; Ra

Write #1,

Write #1, " Rb = "; Rb

Write #1,

Write #1, " Resistência de folha (ohm) = "; Rs

Write #1, " Erro da Resistência de folha (ohm) = "; dRs

Write #1,

Write #1, " Resistividade (ohm.m) = ", rest

Write #1, " Erro da Resistividade (ohm.m) = "; drest

Write #1,

Close #1

End Sub

Private Sub ajustTemp()

*****CONFIGURAR CONTROLADOR DE TEMPERATURA*****

term = Chr(13) & Chr(10)

'Terminators are <CR><LF>

strReturn = ""

'Clear return string

```
Call ibdev(0, 12, 0, T10s, 1, &H140A, intDevice) 'Initialize the IEEE
device
```

```
strCommand = "CMODE 1,4"
```

```
Call ibwrt(intDevice, strCommand & term)
```

```
    If (ibsta And EERR) Then 'Check for IEEE errors
```

```
        ' Label1.Caption = "do error handling if needed2" 'Handle
errors here"
```

```
    End If
```

```
End Sub
```

```
Private Sub Command4_Click()
```

```
*****INICIAR AQUISIÇÃO AUTOMÁTICA*****
```

```
Dim valor(4) As String
```

```
Dim i As Integer
```

```
m = 0
```

```
leitura
```

```
setpoint2 = Text3.Text
```

```
For i = 1 To 4
```

```
    valor(i) = (Mid(setpoint2, i, 1))
```

```
    If valor(i) <> "" Then
```

```
        If Asc(valor(i)) = 44 Then
```

```
            setpoint1 = Mid(setpoint2, 1, i - 1)
```

```
            Incremento = Mid(setpoint2, i + 1, 3)
```

```
        End If
```

```
    End If
```

```
Next i
```

```

strCommand = "RANGE 0"
Call ibwrt(intDevice, strCommand & term)
    If (ibsta And EERR) Then                                'Check for IEEE errors
        'Label1.Caption = "do error handling if needed3"    'Handle errors here
    End If
setpoint = Str(Val(tempamostra) + Val(Incremento))
If Val(setpoint) < Val(setpoint1) Then
    setpoint = setpoint1

strCommand = "setp 1," + setpoint
Call ibwrt(intDevice, strCommand & term)
    If (ibsta And EERR) Then                                'Check for IEEE errors
        'Label1.Caption = "do error handling if needed3"    'Handle errors here
    End If
Else
    setpoint = setpoint1
strCommand = "setp 1," + setpoint
Call ibwrt(intDevice, strCommand & term)
    If (ibsta And EERR) Then                                'Check for IEEE errors
        'Label1.Caption = "do error handling if needed3"    'Handle errors here
    End If
End If
j = 0
m = Abs(Val(setpoint1) - Val(tempamostra)) \ Val(Incremento)
Timer1.Enabled = True

End Sub

```

Private Sub Command5_Click()

' *****DESLIGAR AQUECIMENTO*****

gSend = True

strCommand = "RANGE 0"

Call ibwrt(intDevice, strCommand & term)

If (ibsta And EERR) Then 'Check for IEEE errors

'Label1.Caption = "do error handling if needed3" 'Handle errors
here

End If

End Sub

Private Sub leitura()

'*****REALIZAR LEITURA DA TEMPERATURA*****

strCommand = "KRDG? A"

Call ibwrt(intDevice, strCommand & term)

If InStr(strCommand, "?") <> 0 Then 'Check to see if query

strReturn = Space(100) 'Build empty return buffer

Call ibrd(intDevice, strReturn) 'Read back response

If (ibsta And EERR) Then 'Check for IEEE errors

'do error handling if needed 'Handle errors here

End If

If strReturn <> "" Then 'Check if empty string

strReturn = RTrim(strReturn) 'Remove extra spaces and
Terminators

```

        Do While Right(strReturn, 1) = Chr(10) Or Right(strReturn, 1) =
Chr(13)
            strReturn = Left(strReturn, Len(strReturn) - 1)
        Loop
    Else
        strReturn = "No Response"           'Send No Response
    End If

        tempamostra = strReturn           'Put response in text on main form
    End If
List2.Clear
List2.AddItem (tempamostra)

End Sub

Private Sub Text3_Click()
Text3.ForeColor = &H80000008
If Text3.Text = "setpoint,incremento" Then
    Text3.Text = ""
End If

End Sub

Private Sub Text3_KeyPress(KeyAscii As Integer)
    If KeyAscii = vbKeyReturn Then
        SendKeys ("{TAB}")
        KeyAscii = 0
        Command4.value = True
        setpoint2 = Text3.Text
    End If

```

End Sub

Private Sub Timer1_Timer()

Timer1.Enabled = False

leitura

List2.Clear

List2.AddItem (tempamostra)

If Val(tempamostra) >= Val(setpoint) Then

Else

setpoint = Str(Val(tempamostra) + Val(Incremento))

setpoint = Str(Val(setpoint) \ 1)

If Val(setpoint) > Val(setpoint1) Then

setpoint = setpoint1

End If

strCommand = "setp 1," + setpoint

Call ibwrt(intDevice, strCommand & term)

If (ibsta And EERR) Then 'Check for IEEE errors

Label1.Caption = "do error handling if needed3" 'Handle errors here

End If

Command7_Click

Sleep (500)

Do

DoEvents

leitura

```

Sleep (500)
Loop While (Val(tempamostra) \ Val(setpoint)) <> 1
Iniciar_Click
j = j + 1
T(j) = 1 / Val(tempamostra)
S(j) = Sigma
dS(j) = dSigma

End If
If Val(setpoint) >= Val(setpoint1) Then
Timer1.Enabled = False
Command5_Click
dados
Else
Timer1.Enabled = True
End If

End Sub

Private Sub Command7_Click()
' *****LIGAR AQUECIMENTO*****
strCommand = "setp 1," + setpoint
Call ibwrt(intDevice, strCommand & term)
    If (ibsta And EERR) Then          'Check for IEEE errors
        'Label1.Caption = "do error handling if needed3"  'Handle errors here
    End If

gSend = True
strCommand = "RANGE 3"
Call ibwrt(intDevice, strCommand & term)

```

```
        If (ibsta And EERR) Then                'Check for IEEE errors
            'Label1.Caption = "do error handling if needed3"  'Handle errors
here
        End If
```

```
End Sub
```

```
Private Sub dados()
```

```
' Define filtros.
```

```
'CommonDialog1.CancelError = True
```

```
CommonDialog1.Filter = "All Files (*.*)|*.*)|Text Files" & _
```

```
"(*.txt)|*.txt|Dados (*.dat)|*.dat"
```

```
' Especifica o filtro padrão.
```

```
CommonDialog1.FilterIndex = 2
```

```
If Option1(0).value Then ' Se botão de opção Open estiver selecionado,
```

```
    CommonDialog1.ShowSave ' exibirá a caixa de diálogo comum Salve.
```

```
Open CommonDialog1.filename For Output As #1
```

```
For j = 1 To m
```

```
Write #1, T(j), Log(S(j)), S(j), dS(j)
```

```
Next j
```

```
Close #1
```

```
Else
```

```
    MsgBox ("Final de Aquisição")
```

```
End If
```

```
End Sub
```

7.0 REFERÊNCIAS

1. **Rezende, S. M.** *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. Livraria da Física, 2004.
2. **Colinge, J. P. e Colinge, C. A.** *Physics of Semiconductor Devices*. Kluwer Academic Publishers, 2000.
3. **Kittel, C.** *Introdução à Física do Estado Sólido*. 7ª Edição. John Wiley & Sons, Inc.
4. **Razeghi, M.** *Fundamental of Solid State Engineering*. 2ª edição. Springer, 2006.
5. **Mihály, M. e Martin, M. C.** *Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., 1996.
6. **Pavlov, P. V.** *Física del Estado Solido*. [trad.] Antônio Molina García. 11ª. Moscou : Mir Moscú, 1987.
7. **David, D. G. F.** *Técnicas Experimentais e Aplicações de Semicondutores e Materiais Novos*. Salvador : Universidade Federal da Bahia, 2007.
8. **Ceolin, M. F.** *Estudo da Mobilidade Eletrônica nos Compostos InGaAsP*. s.l. : Dissertação de Mestrado - UNICAMP, 1983.
9. **Patterson, J. D.** *Introduction to Theory of Solid State Physics*. Addison-Wesley Publishing Company, 1971.
10. **Bube, R. H.** *Photoconductivity of Solids*. John Wiley & Sons, Inc., 1960.
11. **Cardona, M. e Peter, Y. Y.** *Fundamentals of Semiconductors*. Springer, 1996. p. 212.
12. **Debye, P. P. e Conwell, E. M.** *Electrical Properties of N-Type Germanium*. Physical Review. 4, 1954, Vol. 93, pp. 696-700.
13. **van der Pauw, L. J.** *A method of Measure the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape*. Phillips Technical Review, 1958. Vol. 26.

14. **Robert, R. e Berleze, S. M.** *Teorema de van der Pauw*. Revista Brasileira de Física, 2007. pp. 15-18. Vol. 29.
15. **Van Daal, H. J.** s.l. : Physical Review, 1965. Vol. 3.
16. **Technology, National Institute of Standards and.** www.eeel.nist.gov/812/hall.html. [Online]
17. **Wenner, F.** *Bulletin of the Bureau of Standards*. 1915. Vol. 12.
18. **Giroto, E.M. e Santos, I.A.** *Medidas de Resistividade Elétrica DC em Sólidos: Como Efetuá-las Corretamente*. Quimica Nova, 2002. pp. 639-647. Vol. 25.
19. **Schroder, D. K.** *Semiconductor Material and Device Characterization*. New York : John Wiley & Sons, 1990.
20. **Systems, Laboratory Cryogenic.** *Displex Closed Cycle Cryostats*. Advanced Research System.
21. **Enss, C. e Hunklinger, S.** *Low-Temperature Physics*. 1980.
22. **LakeShore.** *User's Manual*. 2005.
23. **SourceMeter, Series 2400.** *User's Manual*. Keithley Instruments, 2007.
24. **Campoy, J.C.P.** *Efeito Hall no composto supercondutor A-15:Nb-Pt*. Dissertação de Mestrado - Unicamp, 1995.
25. **David, D. G. F.** *Efeito Hall nas Amostras de SnO₂:F*. 2007, Vol. 1.
26. **Magalhães, E. C. S.** *Propriedades Ópticas de Filmes Finos de Dióxido de Estanho*. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal da Bahia, 2006.
27. **da Silva, Marcus V. S.** *Estudo de Filmes Finos de SnO_e por espectroscopia Infravermelha*. Salvador : Dissertação de Mestrado - Universidade Federal da Bahia, 2007.
28. **da Silva, A. F., et al.** *Electrical resistivity and metal-nonmetal transition in n-type doped 4H-SiC*. Physical Review, 2006. Vol. 74.

29. **Abramof, E., et al.** *Transport Proprieties os Silicon Implanted with Bismuth*. Physical Review, 1997. Vol. 55, 15, p. 9588.
30. **Canestraro, C. D., et al.** *Strong inter-conduction-band absorption in heavily fluorine doped tin oxide*. Applied Surface Science. 2008, Vol. 255, pp. 1874-1879.
31. **Xu, J., Huang, S. e Wang, Z.** *First principle study on the electronic structure of fluorine-doped SnO₂*. Solid State Communications. 149, 2009, pp. 527-531.
32. **Rakhshani, A. E., Makdise, Y. e Ramazaniyan, H. A.** *Eletronic and Optics Properties of Fluorine-doped tin oxide films*. J. Appl. Physics, 1998. pp. 1049-1057. Vol. 83.