

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DESENVOLVIMENTO DE UM CRIOSTATO PARA
CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO GaAs
SEMI-ISOLANTE

André Silva Chaves

Orientador: **Rero Marques Rubinger - UNIFEI**

Co-orientador: **Marcelos Lima Peres - UNIFEI**

Itajubá, Março de 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DESENVOLVIMENTO DE UM CRIOSTATO PARA
CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO GaAs
SEMI-ISOLANTE

André Silva Chaves

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como requisito parcial à obtenção do título de ***Mestre em Materiais para Engenharia.***

Orientador: **Rero Marques Rubinger**

Co-orientador: **Marcelos Lima Peres**

Curso: **Mestrado em Materiais para Engenharia**

Área de Concentração: **Não-Metals**

Itajubá, Março de 2012

M.G. – Brasil

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DESENVOLVIMENTO DE UM CRIOSTATO PARA
CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO GaAs
SEMI-ISOLANTE

André Silva Chaves

Dissertação aprovada por banca examinadora em 28 de março de 2012, conferindo ao autor o título de ***Mestre em Materiais para Engenharia***

Banca Examinadora:

Prof. Rero Marques Rubinger (Orientador -UNIFEI)

Prof. Marcelos Lima Peres (Co-orientador - UNIFEI)

Itajubá, Março de 2012

*Aos meus pais: Benedito e Rosângela
E a minha noiva Fabiana T. G. Nogueira.*

Agradecimentos

A Deus estar sempre ao meu lado nos momentos difíceis, me apoiando nas dificuldades e participando nas conquistas.

À minha família, a qual amo muito, pelo carinho, paciência e incentivo.

A minha noiva Fabiana Teresinha Gonçalves Nogueira pelo carinho e dedicação em me motivar a cada dia a superar os obstáculos do percurso.

Ao professor orientador Rero Marques Rubinger por acreditar em mim, proporcionando uma experiência única de trabalhar em um laboratório de pesquisa com toda a orientação necessária para o meu processo de formação.

Ao professor Marcelos Lima Peres, pela co-orientação, paciência, amizade e a dedicação e colaboração na realização da parte experimental na USP.

A todos os professores e funcionários do Instituto de Ciências Exatas (ICE), em especial os técnicos (Carolino, Roberto, Jorge, Thiago, Edmar, Glauber) dos quais sempre lembrarei quando me referir a este período de pós-graduação.

Aos colegas de laboratório (Suelen de Castro e Vânia Junqueira) que conquistei durante o mestrado.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

CHAVES, A.S. (2011). *Desenvolvimento de um Criostato para Caracterização Elétrica do GaAs Semi-isolante.* Itajubá, 81p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Itajubá.

Neste projeto, um criostato de nitrogênio líquido foi desenvolvido com objetivo de caracterizar amostras semi-isolantes de GaAs. As medições em altas temperaturas foram realizadas usando um forno que atinge até a temperatura de 1100°C. As amostras foram recozidas em diferentes temperaturas (T_a): 350°C, 400°C, 450°C, 500°C e 550°C. Uma amostra com temperatura de crescimento (T_g) de 215°C não sofreu recozimento. E através das curvas de resistividade é possível obter parâmetros importantes que descrevem os mecanismos de condução (condução por bandas, *nearest neighbor hopping* e *variable range hopping*) presentes nessas amostras e verifica-se como o processo de recozimento altera tais parâmetros. Além disso, medidas realizadas em um criostato de circuito fechado de He foram comparadas com as medidas obtidas com o criostato desenvolvido neste projeto.

Palavras-chave: Criostato; GaAs; Nearest Neighbor Hopping (NNH); Variable Range Hopping (VRH).

Abstract

In this project, a liquid nitrogen cryostat was developed in order to perform electrical characterization in semi-insulating GaAs bulk. In addition, high temperature transport measurements were performed using an oven with 1100 °C maximum temperature. The samples were annealed under different temperatures (T_a): 350°C, 400°C, 450°C, 500°C and 550°C. One sample was not annealed and its temperature growth was 215°C. Through the electrical resistance curves, it was possible to obtain important parameters that describe the conduction mechanisms (band conduction, nearest neighbor hopping and variable range hopping) present in these bulks and verify how the annealing process alters such parameters. Furthermore, measurements performed on a commercial closed cycle cryostat were compared to the measurements performed in the cryostat developed in this project showing very close results.

Keywords: Cryostat, Nearest Neighbor Hopping (NNH); Variable Range Hopping (VRH).

Sumário

Resumo	5
Abstract.....	6
Lista de Figuras	9
Lista de Tabelas	12
Siglas	13
Capítulo 1 - INTRODUÇÃO.....	14
Capítulo 2 - CONSTRUÇÃO DE UM CRIOSTATO.....	17
2.1 TEORIA DA CRIOGENIA.....	17
2.2 PROJETO DO CRIOSTATO	22
Capítulo 3 - REGIMES DE CONDUÇÃO ELÉTRICA EM AMOSTRAS SEMI- ISOLANTES	32
3.1 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E EFEITO HALL.....	32
3.2 BANDAS DE IMPUREZAS	36
Capítulo 4 - MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1 MEDIÇÕES A ALTAS TEMPERATURAS	54
4.2 MEDIÇÕES A BAIXAS TEMPERATURAS	54
Capítulo 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
Capítulo 6 - CONCLUSÃO.....	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

ANEXO I.....	73
ANEXO II	77
ANEXO III.....	81

Lista de Figuras

Figura 1 – Recipiente desenvolvido por James Dewar em 1892.....	17
Figura 2 – Evolução temporal da capacidade de obter baixas temperaturas.....	18
Figura 3 – Classificação das pressões de vácuo nas unidades Pascal e Torr e suas aplicações	19
Figura 4 – Estágios de funcionamento de uma bomba mecânica de palhetas. Estágio (1) admissão, (2) isolamento, (3) compressão e (4) exaustão.....	21
Figura 5 – Princípio de funcionamento de uma bomba difusora.....	21
Figura 6 – Parte interna da tampa em 2D.	25
Figura 7 – Vista lateral (corpo e tampa do criostato).	25
Figura 8 – Vista lateral do corpo do criostato.	25
Figura 9 – Vista de trás do criostato com os ângulos de corte e o furo 0,1 cm de raio para o termopar.	25
Figura 10 – Corpo criostato, conectores BNC, sulco do <i>o-ring</i>	27
Figura 11 – Vista lateral do criostato.....	27
Figura 12 – Vista lateral oblíqua do criostato. Observa-se a posição da torneira para vácuo.....	27
Figura 13 – Vista de trás do criostato. Observa-se dois pequenos furos utilizados para os fios rígidos para aquecer as resistências elétricas.....	27
Figura 14 – Vista superior do criostato.	28
Figura 15 – Criostato aberto, tampa do lado esquerdo e corpo do lado direito.....	28
Figura 16 – Vista lateral, observa-se três furos para conectores BNC.....	28
Figura 17 – Vista de trás do criostato. Do lado esquerdo os dois furos para os fios da resistência elétrica, do lado direito o furo para o termopar.	28

Figura 18 – Criostato aberto. Observa-se na tampa 4 resistências de 10W.	30
Figura 19 – Parte interna do corpo do criostato. Do lado esquerdo o fio do termopar, do lado direito as conexões para aquecer as resistências. No interior os fios para os contatos na amostra e o BNC.....	30
Figura 20 – Vista de trás dos seis conectores BNC.....	30
Figura 21 – Expansão térmica de alguns materiais em função da temperatura.....	31
Figura 22 – Representação das direções de aplicação do campo magnético (B) e.....	35
Figura 23 – Esquema da dependência da resistividade de um semiconductor extrínseco em função da temperatura. (A) Condução intrínseca, (B) Saturação da condução por impurezas, (C) Faixa resfriamento, (D) Condução por <i>hopping</i> [10].	39
Figura 24 – Excitação de portadores da BV para BC, geração de.....	41
Figura 25 - Excitação de elétrons da banda de impurezas doadoras para BC.....	41
Figura 26 - Excitação de elétrons da BV para banda de impurezas.	42
Figura 27 – Mecanismos de condução: (I) portador é excitado acima do limite de mobilidade, (II) portador salta para o vizinho mais próximo (NNH) e (III) o portador salta para o nível mais próximo em energia (VRH).	43
Figura 28 – Rede de resistências elétricas R_{ij} proposta por Miller e Abrahams. [13]....	45
Figura 29 – Banda de energia e a distribuição da densidade de estados ocupados [10]. 47	
Figura 30 – Esquema de funcionamento do um MBE	50
Figura 31- Amostra de GaAs, $T_g=215^\circ\text{C}$ sobre uma folha milimétrica que foi utilizada medir as dimensões da amostra.....	52
Figura 32 – Resistividade ρ para as amostras 1 a 6 medida na faixa de temperatura de 100–500 K com os respectivos símbolos indicados na figura. Para uma temperatura fixa no gráfico, ρ cresce com a temperatura de recozimento da amostra, conforme indicado. A amostra 1, sem recozimento, não respeita esta regra, pois outros fatores como a presença de interstícios e baixa cristalinidade afetam seu comportamento.....	60
Figura 33 – Amostra BH-9816 $T_a = 400^\circ\text{C}$ medida com o criostato projetado e medida com o criostato comercial. O <i>insert</i> apresenta um detalhe das medições entre 100 e	

180K. Abaixo de 160 K a curva medida com o criostato deste trabalho é mais resistiva devido a formação de defeitos metaestáveis (vide texto).....	62
Figura 34 – Energia de Ativação Diferencial $d(\ln\rho)/(d(k_B T))^{-1}$. A dependência com a temperatura permite identificar os três tipos de regimes de condução (bandas, NNH e VRH). A formação de patamares acima de 400 K é associada com a condução em bandas. Entre 350 K e 250 K ocorre condução mista entre portadores nas bandas de condução e valência e a banda de impurezas. Patamares abaixo de 100 meV e 250 K são associados com NNH e, o <i>insert</i> apresenta estes patamares para as amostras 3, 4 e 5. .	63
Figura 35 – $\log(\text{DAE}) \times \log(T)$ para temperaturas abaixo de 225 K. Ajustes lineares para as amostras.....	65
Figura 36 – BH-9816 $T_a=350^\circ\text{C}$	73
Figura 37 - BH-9816 $T_a=400^\circ\text{C}$	74
Figura 38 – BH-9816 $T_a=450^\circ\text{C}$	74
Figura 39 – BH-9816 $T_a=500^\circ\text{C}$	75
Figura 40 – BH-9816 $T_a=550^\circ\text{C}$	75
Figura 41 – Programa de LabView desenvolvido para as medidas.....	79
Figura 42 – Diagrama de blocos do programa desenvolvido na plataforma LabView. .	79
Figura 43 – descrições da largura (L) comprimento (C) e espessura ($2,38 \mu\text{m}$) da amostra	81
Figura 44 – Estatística das áreas das amostras.	82

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Exemplo do Ge, itens A, B, C e D referem-se.....	40
Tabela 2 – Parâmetros da linearização DAE no regime VRH das amostras GaAs.....	65
Tabela 3 – Valores de $T_0^{1/4}$ das amostras GaAs.....	65
Tabela 4 – Valores Nh das amostras GaAs.....	66
Tabela 5 – Temperatura (°C) x Tempo (hh;mm).....	73
Tabela 6 – Dados da medida da amostra BH-9816 $T_g=215^\circ\text{C}$	77
Tabela 7 – Dados da medida da amostra BH-9816 $T_g=215^\circ\text{C}$	78
Tabela 8 – Dimensões das amostras GaAs.....	81
Tabela 9 – Áreas das amostras.....	81

Siglas

UNIFEI	Universidade Federal de Itajubá
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
USP	Universidade de São Paulo
ICE	Instituto de Ciências Exatas
DFQ	Departamento de Física e Química
LSD	Laboratório de Sensores e Dispositivos
BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
DC	Tensão Contínua
AC	Tensão Alternada
MBE	<i>Molecular Beam Epitaxy</i>
NNH	<i>Nearest Neighbor Hopping</i>
VRH	<i>Variable Range Hopping</i>
T_g	Temperatura de crescimento da amostra
T_a	Temperatura de recozimento
E_g	Energia do <i>gap</i>
DAE	Energia de Ativação Diferencial
$\Delta\varepsilon$	Energia de Ativação
GPIB	Controlador de aquisição de dados da National Instruments (<i>General Purpose Interface Bus</i>)
BNC	Conector
U	Diferença de Potencial Elétrico
R	Resistência Elétrica
I	Corrente Elétrica
ρ	Resistividade Elétrica
σ	Condutividade Elétrica
μ	Mobilidade do portador de carga
τ	Tempo livre médio
ε	Campo Elétrico
B	Campo Magnético
l	Comprimento
A	Área da secção transversal
d	Espessura
q	Fluxo de Calor
K	Condutividade térmica
Φ	Diâmetro
e	Carga do Elétron
n	Concentração de elétrons
p	Concentração de buracos
N_0	Densidade de estados
N_h	Densidade de estados ativos no regime VRH
ϵ_0	Permissividade do vácuo
κ	Constante dielétrica do meio

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Os materiais semicondutores são fortemente influenciados pela concentração de defeitos na rede cristalina, sendo esta uma importante linha de pesquisa na área de não metais. Um exemplo é o silício (Si) semicondutor elementar, cuja concentração de equilíbrio de defeitos depende da temperatura e do nível de Fermi. Para amostras binárias de semicondutores, como Arseneto de Gálio (GaAs) o processo é um pouco mais complicado, pois envolve um estudo sobre o comportamento de cada constituinte [1].

Algumas publicações referentes ao comportamento elétrico de amostras de GaAs na década de 90 apresentam a grande importância a caracterização dos regimes de condução em amostras semi-isolantes [2]. Atualmente, estamos interessados em estudar os diferentes regimes de condução: condução por bandas, *hopping* de primeiros vizinhos (NNH – *Nearest Neighbor Hopping*) e *hopping* de alcance variável (VRH – *Variable Range Hopping*) presentes em amostras de GaAs semi-isolante [3].

Para identificar os regimes de condução nas amostras de GaAs utilizamos um método de energia de ativação diferencial (DAE) [4] na qual realizamos as medidas diretas da resistividade em função da temperatura em uma faixa de 20 – 500K. Em linhas gerais, o método permite, através de uma análise gráfica, a identificação dos

diferentes regimes de condução presentes em cada temperatura. Assim, podemos conhecer a energia de ativação para cada regime e também analisar em qual faixa de temperatura o regime é preponderante, pois veremos adiante que em alguns casos teremos um regime de condução mista, isto é, não podemos inferir sobre qual o regime é predominante, pois há mais de um regime de condução presente.

A fim de realizar a pesquisa com as amostras de GaAs semi-isolantes propõe-se desenvolver um criostato que permita realizar as medidas em uma faixa de temperatura de 100 – 400K no Laboratório de Sensores e Dispositivos (LSD), tendo como referência as técnicas de aplicações em criogenia disponíveis na literatura [5]. Para tanto, elaboramos um projeto que fosse financeiramente viável e que atendesse as necessidades do laboratório e permitisse a utilização do criostato para futuras medidas de Efeito Hall. Desse modo, no processo de projeto e construção foram utilizados produtos disponíveis comercialmente a fim de minimizar os custos de produção, conexões, válvulas enquanto outros componentes foram selecionados com objetivo de manter o padrão adotado pelo LSD. As características e os procedimentos de desenvolvimento do criostato serão descrito com maiores detalhes no Capítulo 2 – Construção de um Criostato.

Nos materiais e métodos (capítulo 4) são abordados os procedimentos adotados nas medidas das amostras de GaAs, que foram realizadas em colaboração com o Laboratório de Estado Sólido e Baixas Temperaturas do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP-SP), onde foram feitas as medidas em baixas temperaturas (20 - 300K) e complementadas com as medidas a altas temperaturas (300 – 500K) realizadas na Universidade Federal de Itajubá. Assim, as medidas abrangem uma faixa de temperatura de 20 – 500K que nos permite analisar o comportamento da amostra semi-isolante de GaAs com maiores detalhes.

No Capítulo 5 – Resultados e Discussões, discutiremos os principais resultados obtidos abordando as características físicas inseridas no escopo desta dissertação de mestrado, tendo como parâmetro a discussão sobre os regimes de condução elétrica presentes em cada faixa de temperatura, sob uma análise da energia de ativação diferencial.

Uma breve conclusão é realizada no Capítulo 6 tendo como foco a discussão dos objetivos alcançados no projeto de mestrado apresentado aqui, apontando as perspectivas de continuidade ou ainda, fomentar novas pesquisas que complementem esta dissertação.

Capítulo 2

CONSTRUÇÃO DE UM CRIOSTATO

Neste capítulo serão apresentadas algumas propriedades da teoria da criogenia assim como a descrição do processo de desenvolvimento de um criostato que opera na região de temperatura compreendida entre 80 e 500K.

2.1 TEORIA DA CRIOGENIA

Um criostato é um dispositivo utilizado para produzir e manter temperaturas muito baixas quando comparadas com a temperatura ambiente. A produção de baixas temperaturas exige que seja levado em conta o controle de uma série de parâmetros, como pressão, volume e tipo de isolamento. O estudo desses parâmetros é feito pela ciência conhecida como criogenia. Em 1892, James Dewar desenvolveu um recipiente com dupla camada espelhada entre as quais havia vácuo, como mostra a Figura 1. Este recipiente é conhecido atualmente por Dewar.

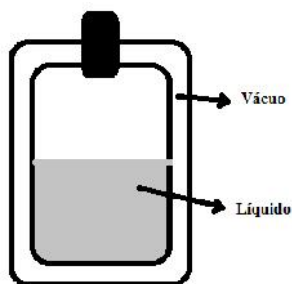


Figura 1 – Recipiente desenvolvido por James Dewar em 1892.

O Dewar é um recipiente que minimiza as trocas de calor do meio interno com o meio externo possibilitando o armazenamento de líquidos com baixa temperatura de evaporação como é caso do nitrogênio líquido. Desde os tempos de Dewar, a

capacidade de se atingir temperaturas cada vez menores melhorou significativamente graças ao desenvolvimento de novas tecnologias do vácuo. A Figura 2 apresenta a evolução temporal da capacidade de atingir temperaturas cada vez menores com relação à temperatura ambiente.

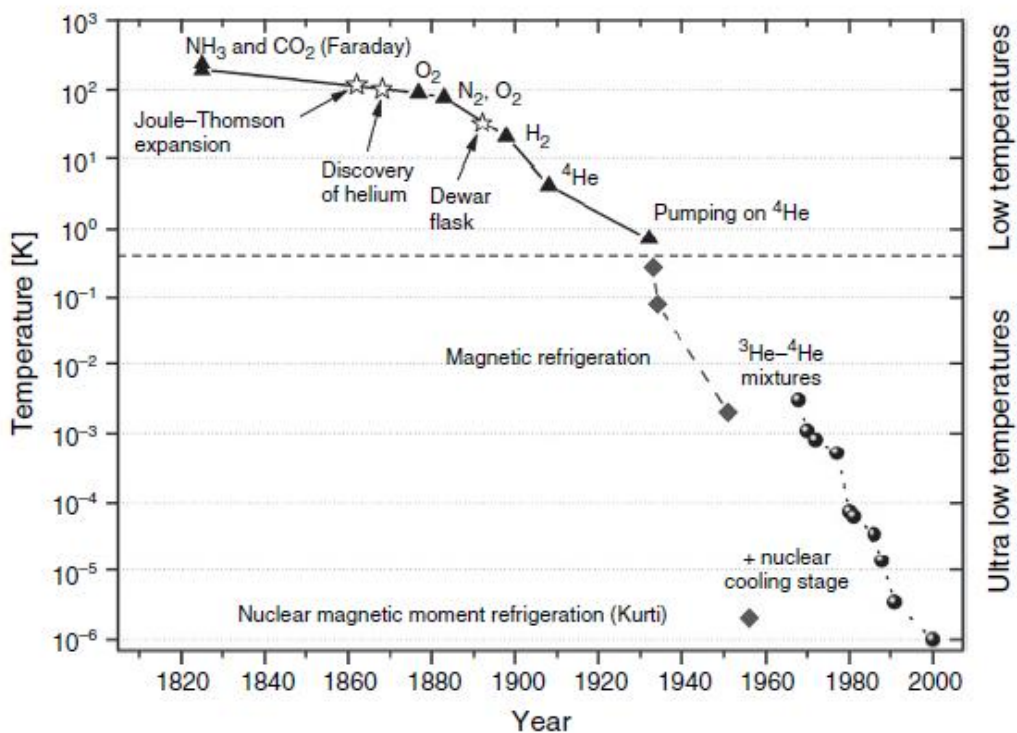


Figura 2 – Evolução temporal da capacidade de obter baixas temperaturas com diferentes gases e líquidos [6].

Um mecanismo eficiente para refrigeração é um criostato que consiste basicamente em uma câmara evacuada para minimizar as trocas de calor entre o meio interno e o externo, um gás ou líquido refrigerante e um dispositivo de controle de temperatura.

Uma das condições para que sejam atingidas baixas temperaturas é a minimização das trocas de calor entre a região interna onde se deseja atingir baixas temperaturas e a região externa. Assim, quanto menor a pressão interna melhor será a

qualidade do vácuo e menor será a transferência de calor entre as paredes da câmara evacuada.

Para aplicações na criogenia, o vácuo é classificado como pré-vácuo, vácuo médio, alto e ultra-vácuo como pode ser representado na Figura 3.

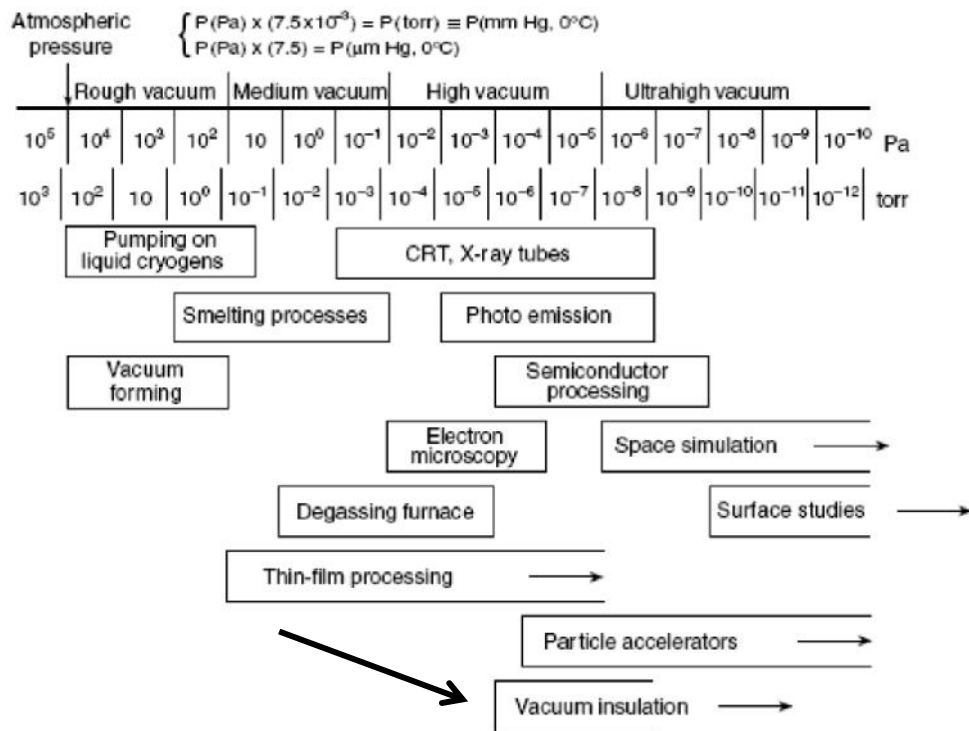


Figura 3 – Classificação das pressões de vácuo nas unidades Pascal e Torr e suas aplicações [5].

Na Figura 3, observa-se que um isolamento de vácuo é atingido a 10^{-5} Torr. O vácuo pode ser realizado por diferentes tipos de bombas de vácuo, dependendo do tipo de aplicação a que se destina o criostato. São essas: bomba de compressão ou de palhetas rotatórias (bomba mecânica, root, etc), bombas de transferência de momentum (bomba difusora, turbo molecular, etc) e bombas de adsorção (criogênicas, iônicas, etc). A seleção de qual bomba utilizar é definida de acordo com as seguintes informações:

- Pressão desejada: pressão mínima no interior da câmara;

- Intervalo de pressão: é aquele que a bomba é capaz de bombear;
- Velocidade de bombeamento: característica de cada bomba de vácuo;
- Pressão de exaustão: é a pressão de operação da bomba que pode ser de três formas: (i) bombeamento a partir da pressão atmosférica (bombas de vácuo de compressão ou rotatórias); (ii) bombeamento a partir de pressões abaixo da pressão atmosférica, isto é, utiliza-se uma bomba de vácuo para realizar um pré-vácuo (bombas de transferência de momentum); (iii) pressões muito abaixo da pressão atmosférica, vácuo médio a alto (bombas de adsorção).

Nos parágrafos seguintes segue uma descrição de uma bomba de vácuo mecânica de palhetas rotatórias e uma bomba de vácuo difusora que foram utilizadas nesse trabalho.

A bomba de vácuo mecânica de palhetas rotatórias é bastante utilizada devido a sua simplicidade e ao baixo custo de manutenção, sendo empregada para realizar um pré-vácuo, isto é, em um intervalo de pressão menor que a pressão atmosférica e maior que 10^{-1} Torr. O princípio de funcionamento de uma bomba de vácuo mecânica consiste em um sistema de compressão e expulsão dos gases através das palhetas, como ilustrado na Figura 4. No qual o processo 1 consiste na admissão dos gases, 2 isolamento dos gases no interior da bomba, 3 na compressão dos gases e por fim o estágio 4 é realizada a exaustão do gás para o meio externo.

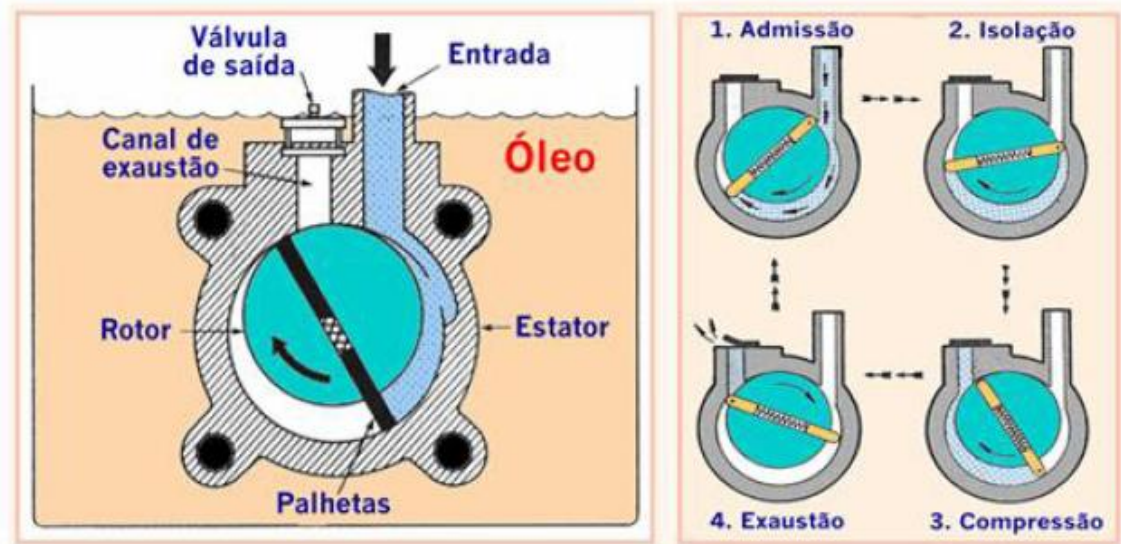


Figura 4 – Estágios de funcionamento de uma bomba mecânica de palhetas. Estágio (1) admissão, (2) isolação, (3) compressão e (4) exaustão [7].

A bomba de transferência de momentum, bomba difusora, é empregada após a realizar um pré-vácuo, isto é, a câmara a ser bombeada deve estar em uma pressão inferior à pressão atmosférica. Na Figura 4, é possível observar o princípio de funcionamento de uma bomba difusora.

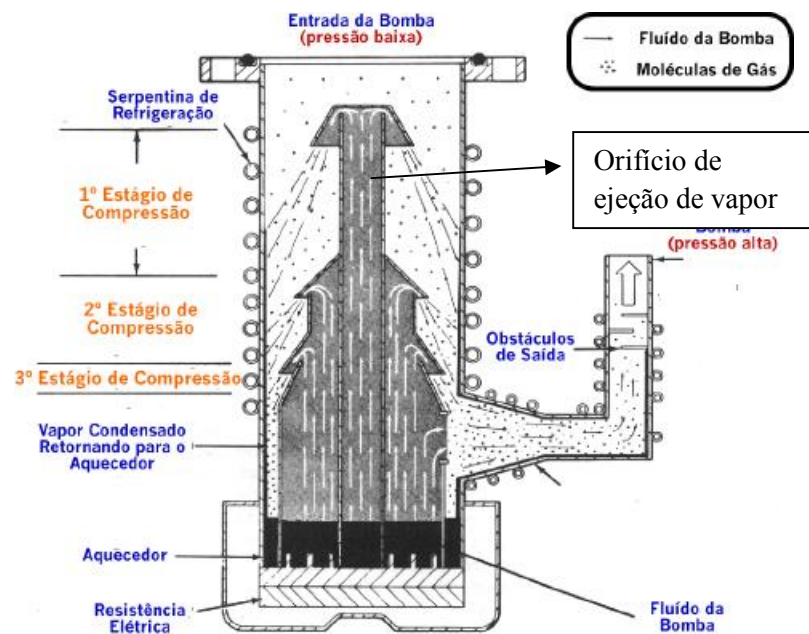


Figura 5 – Princípio de funcionamento de uma bomba difusora. [7]

Na Figura 5, observa-se um esquema de funcionamento de uma bomba difusora na qual as resistências elétricas aquecem o óleo líquido até transformá-lo em vapor de óleo, o qual é ejetado com alta velocidade pelos orifícios apropriados. Esse vapor de óleo choca-se com as moléculas aumentando a pressão sobre as mesmas e direcionando as para a saída da bomba. Após chocar-se com as moléculas o vapor de óleo entra em contato com as serpentinas de refrigeração e se condensa e retorna para a parte inferior da bomba entrando novamente em contato com o aquecedor.

Conforme dito anteriormente, o controle do vácuo do criostato é um parâmetro importante para a obtenção de baixas temperaturas. Além disso, é necessário identificar quais os possíveis efeitos que podem comprometer o isolamento térmico entre o interior e o exterior do criostato. O isolamento térmico pode ser quebrado por condução, convecção ou radiação. Esses três mecanismos podem estar presentes em um criostato em operação e serão discutidos na próxima seção.

2.2 PROJETO DO CRIOSTATO

A condução térmica é um fenômeno físico de transmissão de calor que ocorre quando dois corpos com temperaturas diferentes são colocados em contato gerando fluxo de energia térmica. Esse fluxo de energia na forma de calor pode ser expresso de acordo com a eq. (1)

$$q = k \frac{dT}{dx} \quad (1)$$

Sendo q o fluxo de calor (W/m^2), k é a condutividade térmica do material (W/m-K) e $\frac{dT}{dx}$ a derivada total da temperatura em função da distância, isto é, o gradiente de temperatura [8].

O processo de transmissão de calor por convecção consiste no movimento de um fluido, seja um gás ou líquido, dentro do próprio fluido. Em geral, o movimento dos fluidos está relacionado com a densidade dos materiais, exemplo: a água a 4°C sofre uma expansão do seu volume quando aquecida, dessa forma as moléculas com maior temperatura tem sua densidade diminuída e, assim subirá, enquanto a água fria sofre o processo inverso formando-se assim as correntes de convecção.

A transmissão de calor por irradiação ocorre devido a uma parte das ondas eletromagnéticas que incidem sobre um corpo serem absorvidas e outra parte refletida. Essa energia absorvida via irradiação é transformada em energia térmica.

Os estudos das formas de transmissão de calor aqui descritos foram considerados para os procedimentos realizados no projeto do criostato de forma a minimizar as trocas de calor do meio interno com o meio externo e também a condensação de vapores no interior da câmara evacuada.

A partir da análise das concepções de criogenia, tecnologia do vácuo, transmissão de calor optou-se por projetar e construir um criostato que pudesse ser fabricado na própria universidade. Para tanto, iniciou-se uma etapa do desenvolvimento que atendesse as particularidades que esse projeto exigia, são essas: o comprimento total não poderia exceder 6,5 cm devido ao interesse em utilizar o eletroímã do Laboratório de Sensores e Dispositivos (LSD/UNIFEI) e manter a padronização de conectores

adotada pelo laboratório utilizando conectores BNC. Essas características foram adotadas no projeto e permitiram uma boa compatibilidade entre o criostato e os demais equipamentos do LSD.

Concomitantemente com o trabalho de projetar o criostato foi realizado um estudo para a seleção dos materiais a serem utilizados na construção do mesmo. De imediato, optou-se por materiais não magnéticos para evitar o comprometimento das medidas que envolvam a presença de campo magnético, por exemplo, efeito hall e magnetorresistência. Para tanto, foi projetado um cilindro de alumínio de diâmetro $\Phi = 15$ cm para o corpo e tampa uma vez que o alumínio é um material não- magnético e impede a transferência de calor por radiação para o interior da câmara.

Com relação aos parafusos, arruelas e porcas necessárias para construção do criostato foram utilizadas as de aço inoxidável e a torneira de cobre (Cu). Utilizando esses materiais buscou-se minimizar os efeitos magnéticos no criostato, evitando assim que o mesmo interfira de forma significativa nas medidas com campo magnético.

Após a seleção dos materiais foram realizados alguns testes preliminares a fim de averiguar a possibilidade de adaptação de um cooler refrigerado a água, trocando o líquido de refrigeração por nitrogênio líquido. A proposta de aproveitar um cooler deve-se ao eficiente sistema de troca de calor do mesmo. Além do mais, suas dimensões reduzidas facilitaram sua inserção no interior de uma câmara evacuada.

Para realizar o vácuo no interior da câmara foi realizado um furo com rosca de $\frac{1}{2}$ '' e instalada a torneira de cobre na parte inferior (para não comprometer o

comprimento total) do criostato permitindo obter pressões inferiores a 10^{-3} Torr, conforme Figura 12.

De posse dessas informações foi realizado uma projeção (2D) no software AutoCAD (AutoDesk, Inc), no intuito de materializar as ideias propostas e corrigir eventuais erros de projeto. Segue abaixo o projeto das quatro faces do criostato

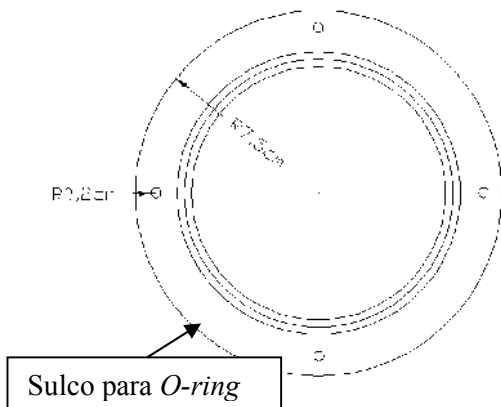


Figura 6 – Parte interna da tampa em 2D.

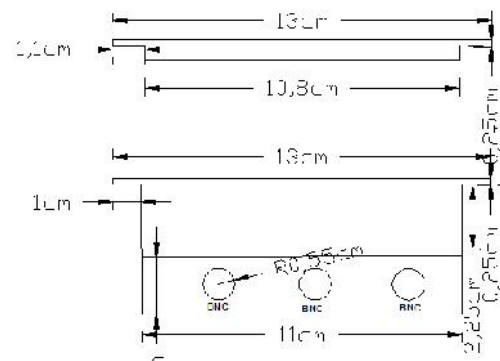


Figura 7 – Vista lateral (corpo e tampa do criostato).

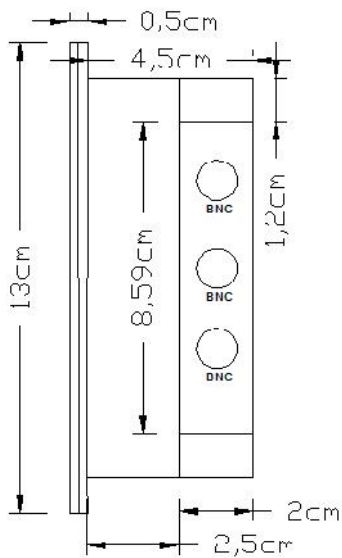


Figura 8 – Vista lateral do corpo do criostato.

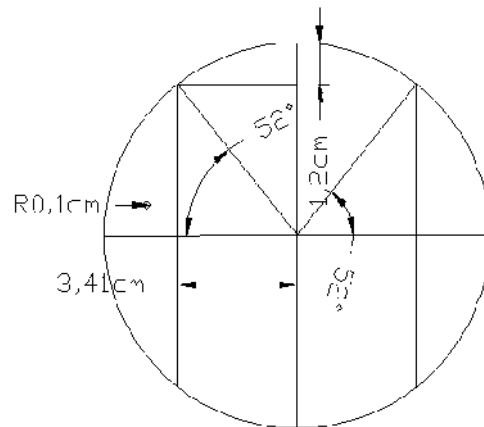


Figura 9 – Vista de trás do criostato com os ângulos de corte e o furo 0,1 cm de raio para o termopar.

Na Figura 6, observa-se que há um sulco ou guia para um anel de vedação (*o-ring*), em que se teve o cuidado de projetar a tampa após uma análise dos anéis de

vedação disponíveis no mercado para minimizar os custos do projeto. Na Figura 7, observa-se o criostato por uma vista lateral, na qual pode-se observar os conectores BNC assim como as dimensões do corpo e da tampa. Na Figura 8, apresentamos uma vista lateral, na qual o comprimento projetado para o criostato foi de 5 cm, pois ainda temos que adicionar as mangueiras para entrada e saída do líquido de refrigeração que contribui com mais 1 cm, totalizando 6 cm. As formas arredondadas foram projetadas a fim de que o criostato fosse torneado em uma peça única, com objetivo de minimizar as fugas de vácuo que poderiam eventualmente aparecer em soldas ou emendas.

Com o projeto desenhado foi possível analisar de forma substancial suas características e verificou-se a necessidade de um furo para um termopar, para que fosse possível acompanhar a temperatura próxima do porta amostra. Também foi necessário inserir resistências elétricas, como fonte de calor para controle de temperatura. O procedimento de controle de temperatura pode ser feito de modo manual ou com um sistema de automação como o PID (Proporcional Integral e Derivada).

Com os desenhos técnicos do criostato e suas respectivas cotas, faltava apenas elaborar um arquivo com todas as informações para que fosse enviado para a oficina mecânica da UNIFEI juntamente com o material para que o projeto fosse executado. No entanto, optou-se por explorar um pouco mais os recursos de desenhos computadorizados para identificar eventuais erros remanescentes e também contribuir no processo de execução. Desse modo, foram feitos desenhos em (3D) com o software *SolidWorks* (*SolidWorks Corporation*), como podemos observar abaixo

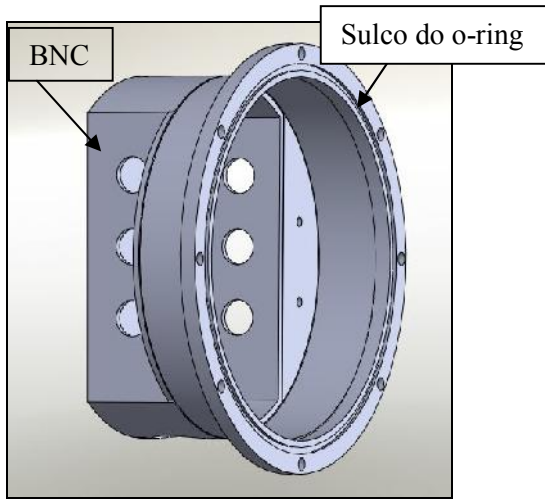


Figura 10 – Corpo criostato, conectores BNC, sulco do *o-ring*.

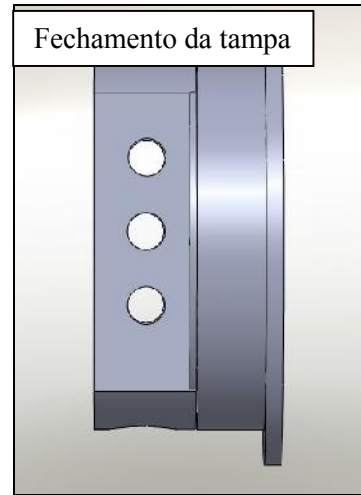


Figura 11 – Vista lateral do criostato.

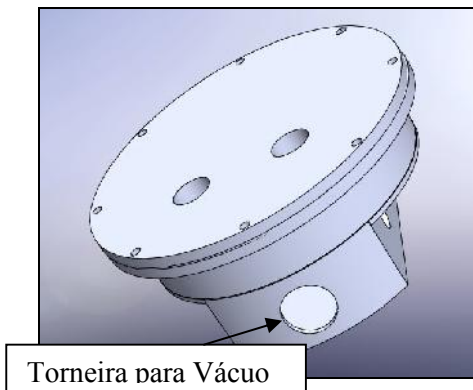


Figura 12 – Vista lateral oblíqua do criostato. Observa-se a posição da torneira para vácuo.

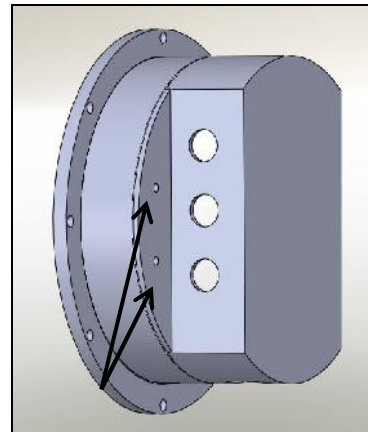


Figura 13 – Vista de trás do criostato. Observa-se dois pequenos furos utilizado para os fios rígidos para aquecer as resistências elétricas.

Na Figura 10, é possível observar uma alteração do projeto que inicialmente tinha quatro furos para fechamento da tampa e passou para oito furos com objetivo de melhorar o fechamento da tampa. Além disso, é possível observar os seis furos para os conectores BNC. Na Figura 11, observam-se os furos para os conectores BNC. Na Figura 12, observamos na tampa os furos que serão utilizados pelas mangueiras de nitrogênio líquido. O porta amostra será acoplado na parte interior da tampa, já o furo

maior na parte de baixo do criostato será utilizado para inserir uma torneira para realizar vácuo.

Por fim, foram enviados os projetos impressos e uma mídia digital com os arquivos referentes ao projeto para a oficina mecânica da UNIFEI. As Figuras 14 – 17 apresentam o criostato produzido antes da montagem dos elementos internos.



Figura 14 – Vista superior do criostato.



Figura 15 – Criostato aberto, tampa do lado esquerdo e corpo do lado direito.



Figura 16 – Vista lateral, observa-se três furos para conectores BNC.



Figura 17 – Vista de trás do criostato. Do lado esquerdo os dois furos para os fios da resistência elétrica, do lado direito o furo para o termopar.

Com a estrutura do criostato pronta, corpo e tampa, iniciou-se o processo de montagem do mesmo, pois o objetivo principal nesse momento era realizar testes com o vácuo, para identificar as possíveis fugas de vácuo. Assim, foi inserido a torneira,

conectores BNC, termopar, fios rígidos de 2 mm² para resistência elétrica e o porta amostra (*cooler*). As medidas de fuga de vácuo foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP-SP) através da colaboração com o professor Valmir Chita que dispõe de bombas de vácuo além do acesso ao nitrogênio. Na USP foi possível identificar pontos de fuga de vácuo e discutiram-se diversas formas de como sanar tais problemas. Desse modo, foram realizados os procedimentos necessários para evitar a fuga de vácuo para então realizar uma nova avaliação da qualidade do vácuo e resultou em uma pressão de vácuo de 5×10^{-2} Torr. Esse resultado, embora esteja longe dos 10^{-5} Torr indicados para uma isolamento térmica, foi considerado satisfatório para uma reduzida troca de calor e a eliminação dos efeitos de condensação de vapores de água. De fato, como será apresentado, esse vácuo já nos permitiu obter temperaturas bem mais baixas que aquelas atingidas apenas utilizando o cooler como veremos adiante.

Nas Figuras 18-20 observa-se o produto final dessa construção e algumas observações pertinentes:

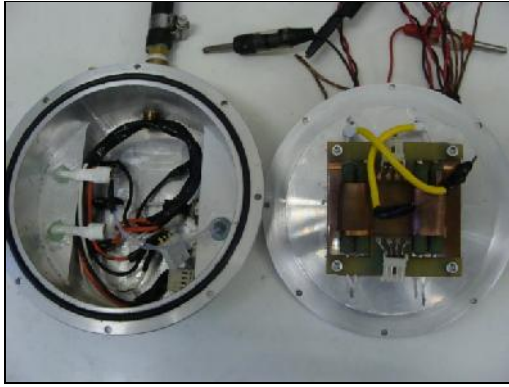


Figura 18 – Criostato aberto. Observa-se na tampa 4 resistências de 10W.

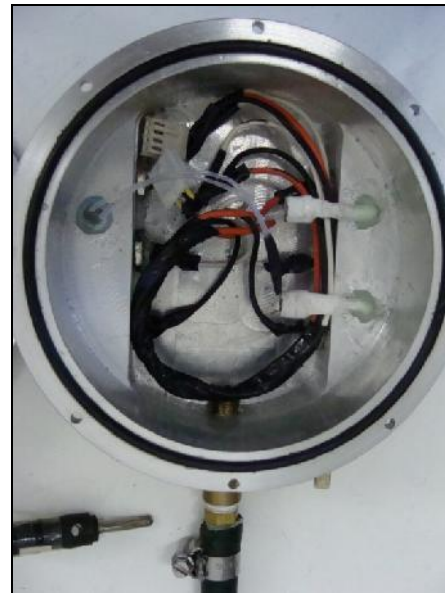


Figura 19 – Parte interna do corpo do criostato. Do lado esquerdo o fio do termopar, do lado direito as conexões para aquecer as resistências. No interior os fios para os contatos na amostra e o BNC.



Figura 20 – Vista de trás dos seis conectores BNC.

Na Figura 18, pode se observar o *o-ring* para vedação da tampa, o fio de termopar à direita e dois conectores brancos do lado esquerdo referentes à alimentação das resistências. É possível observar na Figura 20 conectores BNC e a torneira para conexão da bomba de vácuo.

A vedação possui alguns pontos com maior vulnerabilidade, como: sistema de abertura (tampa), soldas e as conexões. Entretanto, realizam-se diversos procedimentos para sanar tais problemas, utilizando *o-rings* e cola *epoxy*.

Em geral, a vedação a vácuo é desenvolvida a partir de anéis de vedação (*o-ring*) disponíveis comercialmente, pois são relativamente baratos, rápido de serem instalados

e confiáveis. As vedações com componentes emborrachados, em geral são frágeis, mas os mesmos se adaptam facilmente aos metais. De posse dessas informações, o design do criostato foi desenvolvido a partir de uma consulta de *o-ring* disponíveis comercialmente que melhor atendesse a nossa necessidade. Desse modo, optamos por trabalhar com um *o-ring* de borracha, com um formato circular e 55 mm de raio, pois esse foi o que melhor se adaptou as dimensões desejadas para o criostato.

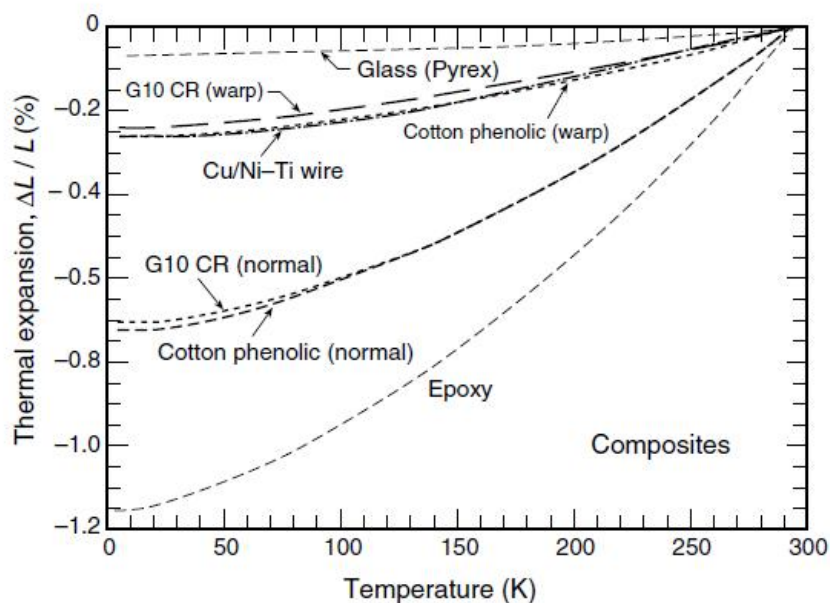


Figura 21 – Expansão térmica de alguns materiais em função da temperatura [5].

De acordo com a Figura 21, observa-se que a variação da temperatura em colas *Epoxy* resulta em uma expansão térmica da mesma ($\Delta L/L$) e, conseqüentemente, essa expansão pode resultar em fugas de vácuo significantes, entretanto, optou-se por uma cola *Epoxy* devido à resistência mecânica e a sua durabilidade. Os problemas crônicos de fuga de vácuo foram solucionados com a inserção de *o-rings* nos conectores BNC e na tampa.

Por fim, também foi utilizada uma graxa de vácuo, ou seja, uma graxa de silicone com alta viscosidade e baixa taxa de evaporação para aplicações em alto vácuo. Tal graxa foi utilizada para vedação da tampa, sendo adicionada no mesmo sulco que o *o-ring* da tampa. Também se utilizou dessa graxa para minimizar os problemas de fuga de vácuo nos conectores BNC.

Capítulo 3

REGIMES DE CONDUÇÃO ELÉTRICA EM AMOSTRAS SEMI-ISOLANTES

Neste capítulo vamos abordar as principais características dos diferentes regimes de condução que um semicondutor pode apresentar e estudar como o comportamento da condução elétrica é alterado com a densidade de estados.

3.1 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E EFEITO HALL

O desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos está associado ao conhecimento da estrutura eletrônica de bandas dos materiais, que podem ser classificados quanto à capacidade de transporte de carga elétrica, como: condutores, isolantes e semicondutores. Os materiais condutores (metálicos) são conhecidos pela boa condutividade elétrica, pois apresentam uma abundância de estados eletrônicos

disponíveis e requerem pouca energia para a transição para um estado próximo [8]. Para os metais, a última banda a conter elétrons fica parcialmente preenchida. Já para os materiais semicondutores existe uma banda totalmente preenchida para $T = 0$ K onde existe um pequeno *gap* de energia para a próxima banda desocupada fazendo com que certa energia seja necessária para que haja a excitação de um portador de uma banda de energia para outra. No caso dos materiais isolantes o valor do *gap* de energia é bastante elevado em comparação com *gap* de energia dos semicondutores, fazendo com que a energia necessária para que haja promoção de portadores de uma banda para outra seja muito elevada.

A medida da dificuldade de transporte de carga nos diferentes regimes de condução pode ser representada pela resistência elétrica (R), sendo obtida de forma direta aplicando uma diferença de potencial (U) entre as extremidades de um material e medindo a corrente elétrica (I). Esse cálculo pode ser realizado através da primeira lei de Ohm, representada por:

$$U = R I \quad (2)$$

Uma característica mais ampla da dificuldade de transporte de carga é a resistividade ρ :

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (3)$$

onde R representa a resistência elétrica, A área de secção transversal e l o comprimento da amostra. A resistividade é uma informação mais ampla do material, pois apresenta a característica da dificuldade do transporte de carga por unidade de distância, isto é, dois materiais com a mesma resistividade (ρ) podem ter resistências (R) distintas dependendo das dimensões das amostras.

Outra variável da primeira lei de Ohm, a corrente elétrica (I), é abordada na física dos dispositivos semicondutores analisando a densidade de corrente (J), pois a mesma considera o campo elétrico (ε) aplicado sobre a amostra e também a condutividade elétrica do material (σ) que é uma função da concentração de portadores majoritários. Desse modo, a densidade de corrente é uma medida particular de cada portador de carga, sendo denominado J_n a densidade de corrente devido aos elétrons e J_p a densidade de corrente devido aos buracos ou portadores de carga positiva.

$$J_n = \sigma_n \varepsilon \quad \sigma_n = n|e|\mu_n \quad (4)$$

$$J_p = \sigma_p \varepsilon \quad \sigma_p = p|e|\mu_p \quad (5)$$

A mobilidade dos portadores (μ) é capacidade de um portador de se deslocar na presença de um campo elétrico (ε), sendo que para os elétrons a mobilidade é representada por μ_n e para os buracos μ_p . Esse parâmetro está relacionado com o tempo livre médio (τ), isto é, o tempo médio entre duas colisões dos portadores na rede cristalina. Esses portadores podem ser elétrons ou buracos e τ_n e τ_p os respectivos tempos livres médios. A mobilidade para elétrons e buracos, respectivamente, é dada por:

$$\mu_n = \frac{e\tau_n}{m_e} \quad (6)$$

$$\mu_p = \frac{e\tau_p}{m_p} \quad (7)$$

As concentrações de portadores, sejam elétrons (n) ou buracos (p), pode ser encontradas utilizando a técnica de caracterização elétrica por efeito Hall. Essa técnica utiliza o efeito Hall na qual é aplicado um campo magnético (B) na direção Z e uma corrente elétrica (I) na direção X , de acordo com a Figura 22:

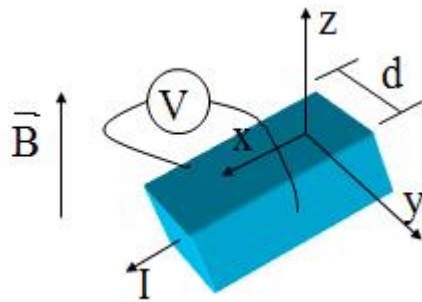


Figura 22 – Representação das direções de aplicação do campo magnético (B) e da corrente elétrica sobre uma amostra.

A aplicação de um campo magnético e uma corrente elétrica nas direções informadas resulta na geração de uma diferença de potencial chamada de tensão Hall (V_H) e uma resistência Hall (R_H) perpendicular ao campo magnético e a corrente, e são calculados da seguinte maneira:

$$V_H = \frac{iB}{ned} \quad (8)$$

Sendo n a concentração de portadores (no caso elétrons), i a corrente elétrica aplicada, B o campo magnético, e carga do elétron, V_H a tensão Hall e d a espessura da amostra. Com este experimento é possível calcular a concentração de portadores na amostra, no entanto, como veremos adiante, é possível obter parâmetros de transporte como a energia de ativação (energia necessária para “saltos” eletrônicos entre estados) de uma

amostra através da medida da resistividade sem a necessidade de calcular a concentração de portadores.

3.2 BANDAS DE IMPUREZAS

Para analisar os regimes de condução de forma mais detalhada, é preciso uma discussão acerca da densidade de estados em um material, sendo essa diretamente afetada pela presença de defeitos na rede cristalina. Esses defeitos podem ter várias fontes como, por exemplo, distorções na rede, que podem ser causadas pela adição ou ausência de átomos durante o processo de dopagem de um semicondutor, ou simplesmente por quebra de estequiometria. As concentrações destes defeitos podem ser controladas a fim de propiciar a escolha do caráter da condução, seja o mesmo um semi-isolante ou semicondutor. Este controle está associado com a troca de portadores de carga com as bandas de estados de energia existentes no *gap* do material devido a um defeito. São três as formas de interação: doação, aceitação e captura. A doação de elétrons para a banda de condução é devida a defeitos com maior valência que aquela do sítio da rede que ocupe enquanto que a aceitação é devida a defeitos com menor valência que aquela do sítio da rede que ocupe. Já a captura, que não deve ser confundida com a aceitação, é associada com a existência de níveis de energia chamados profundos, isto é, distantes das energias do topo da banda de valência e de fundo da banda de condução de um semicondutor em energia várias vezes a energia térmica dada por $k_B T$. Para esses defeitos a distribuição de Fermi [9] de elétrons ou buracos fica basicamente confinada aos estados de energias dos defeitos, como ocorre no semi-isolante estudado nesta dissertação (GaAs com níveis profundos de defeitos),

no qual o sítio do gálio é ocupado com átomos de arsênio, criando antisítios de arsênio na rede.

Um terceiro tipo de banda de energia, a banda de impurezas, é formado em um material quando a densidade de defeitos é tal que haja superposição espacial das funções de onda de estados eletrônicos de impurezas individuais. Essa banda de impurezas é localizada no interior do gap de energia e pode alterar significativamente as propriedades elétricas do material [3] , [4].

Na presença de uma banda de impurezas, três mecanismos de condução podem estar presentes. São eles: (i) condução por ativação da banda de impurezas para a banda de valência ou condução, (ii) condução na banda de impurezas por saltos (*hopping*) para os primeiros vizinhos (NNH), (iii) condução na banda de impurezas por salto de alcance variável (VRH). Em algumas situações o material não apresenta um regime de condução predominante, o que podemos inferir que o mesmo encontra-se em um processo de transição, por exemplo, da condução por bandas para *hopping*, caracterizando uma condução mista.

Em altas temperaturas os semicondutores intrínsecos (não dopados) apresentam uma condução elétrica devido à promoção de portadores da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). O *gap* de energia entre BC e a BV está relacionado com a temperatura e a densidade de portadores, sejam eles buracos (p) ou elétrons (n) de acordo com a equação [10]

$$n = p = \frac{(2\pi\sqrt{m_s m_b} k_B T)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3} \exp\left(\frac{-E_g}{2k_B T}\right) \quad (9)$$

sendo E_g energia do *gap*, k_B constante de Boltzmann, T a temperatura, m_e e m_b massa do elétron e do buraco respectivamente e $\hbar = h/2\pi$ sendo h a constante de Planck. Devido ao valor de $E_g/2$ a concentração de portadores diminui significativamente quanto menor for a temperatura e, em temperaturas suficientemente pequenas, essa excitação se torna menos significativa que as conduções devido a uma banda de impurezas quando esta for presente.

A excitação térmica provoca a promoção de portadores da BV para a BC, gerando pares elétron/buraco, sendo que a presença de fônons é um fator importante na caracterização elétrica dos semi-isolantes, pois quando as excitações térmicas não são capazes de promover elétrons da BV para BC, a condução passa ocorrer devido à presença de uma faixa estreita de impureza próxima ao nível de Fermi, como veremos adiante. Para estudar os regimes de condução presentes em semi-isolantes é necessário realizar medidas em diferentes faixas de temperaturas, por exemplo: na Figura 23 que representa o logaritmo da resistividade de um semiconductor extrínseco em função do inverso da temperatura (T^{-1}) é possível observar o comportamento geral da resistividade em função da temperatura, no qual A representa uma condução intrínseca e B – D condução extrínseca.

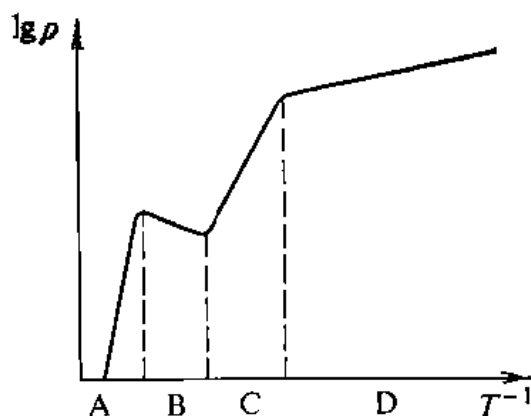


Figura 23 – Esquema da dependência da resistividade de um semicondutor extrínseco em função da temperatura. (A) Condução intrínseca, (B) Saturação da condução por impurezas, (C) Faixa resfriamento, (D) Condução por *hopping* [10].

Em *A – condução intrínseca*, que é uma condução devido a forte dependência de excitação de pares elétron-buraco e interações com fônons (vibração da rede cristalina proveniente de uma excitação térmica) que pode ser observada pela inclinação do gráfico na faixa A.

Em *B – Saturação da condução por impurezas* ocorre quando a energia de ionização das impurezas é muito menor que a E_g , então todas as impurezas são ionizadas e a concentração de portadores na banda é independente da temperatura.

Em *C – Faixa de resfriamento* a resistividade elétrica é dependente da temperatura devido à diminuição rápida de portadores livres na banda.

Em *D – Condução por Hopping* apresenta-se quando a condução é uma contribuição das impurezas sem qualquer contribuição dos portadores da banda, sendo que a condução apresenta uma baixa mobilidade.

Um exemplo de um semicondutor que apresenta as etapas descritas acima é o Germânio (Ge), tipo n, com a concentração de doadores $N_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, como descrita n Tabela 1

Tabela 1– Exemplo do Ge, itens A, B, C e D referem-se aos intervalos denominados na Figura 23.

Item	Faixa de Temperatura (K)
A	$T > 400\text{K}$
B	$50\text{K} < T < 400\text{K}$
C	$7\text{K} < T < 50\text{K}$
D	$T \approx 7\text{K}$

3.3 CONDUÇÃO POR BANDAS

O regime de condução por bandas, por exemplo, em um semicondutor intrínseco, ocorre promoção de elétrons da BV para a BC gerando pares elétron-buraco. E na BC há um grande número estados desocupados para os quais os elétrons que foram excitados da BV para BC possam se transferir. A Figura 24 representa esquematicamente a excitação de portadores da BV para BC.

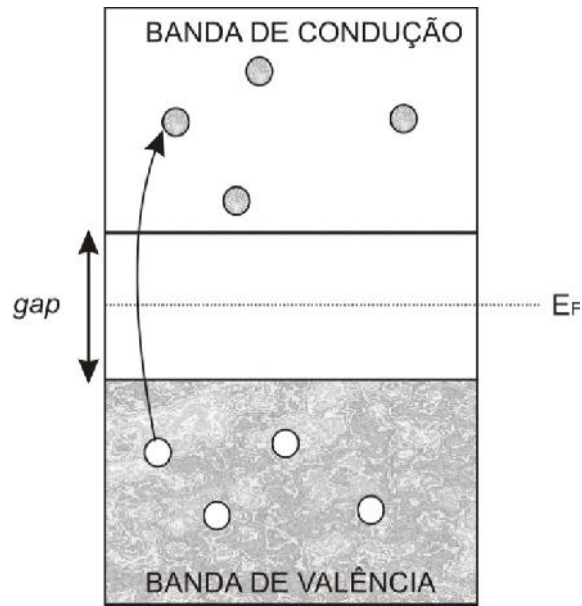


Figura 24 – Excitação de portadores da BV para BC, geração de pares elétron-buraco.

No caso de um material dopado com impurezas doadoras (tipo n), exemplo GaAs com excesso de As, o nível de energia da impureza encontra-se próximo ao fundo da BC e o elétron pode ser ionizado (excitação térmica) para a BC da rede, como está representado na Figura 25.

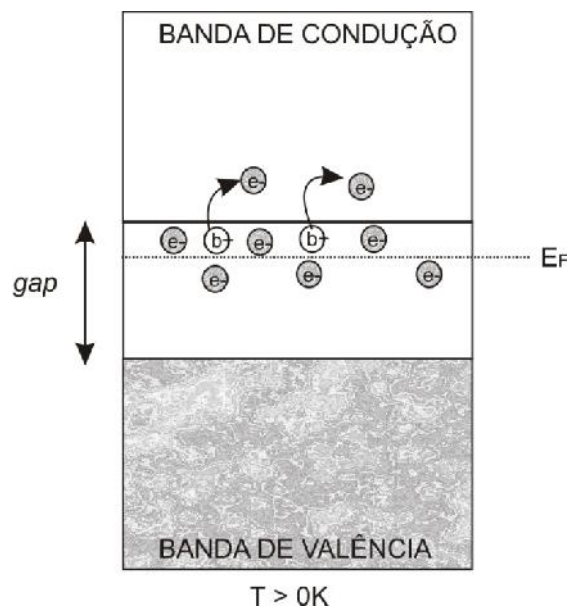


Figura 25 - Excitação de elétrons da banda de impurezas doadoras para BC.

Enquanto que semicondutores dopados com impurezas aceitadoras (tipo p) são capazes de aceitar elétrons provenientes da BV, gerando um buraco na BV. A banda de impurezas aceitadoras localiza-se próximo do topo da BV e os semicondutores que tem o transporte eletrônico definido por buracos são denominados semicondutores tipo p. O esquema de ionização dos elétrons da BV para banda de impurezas esta representada na Figura 26.

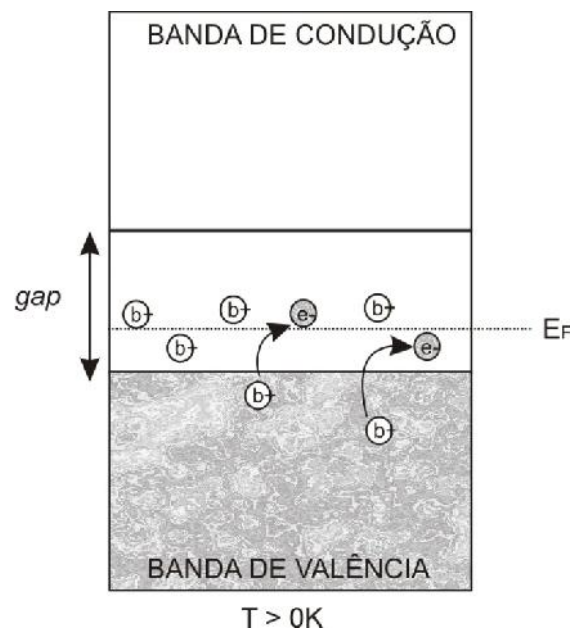


Figura 26 - Excitação de elétrons da BV para banda de impurezas.

Para semicondutores extrínsecos nos quais ocorre a excitação de um elétron da banda de impureza para a BC (tipo n) ou a excitação de portadores da BV para a banda de impurezas (tipo p), o mecanismo de condução por bandas pode ser ilustrado na Figura 27 item I, em uma região de estados estendidos (elétron livre).

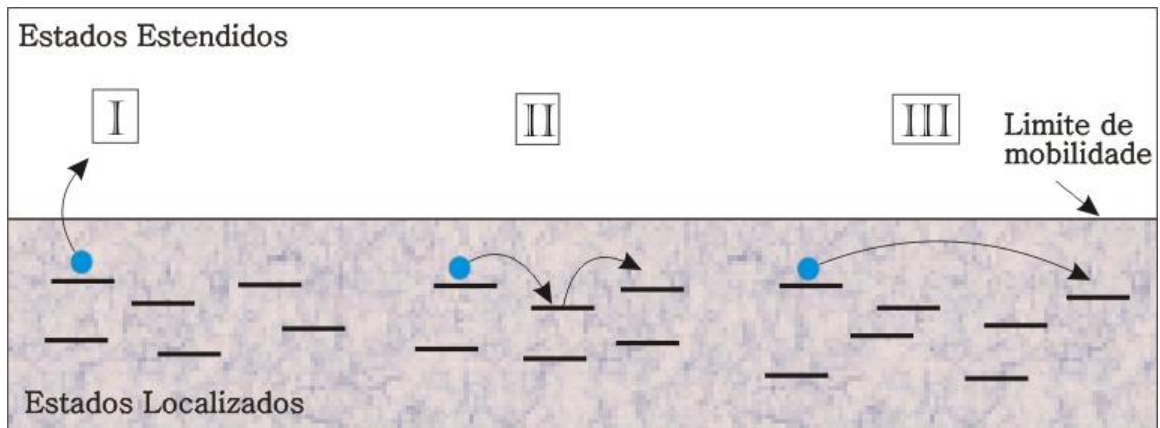


Figura 27 – Mecanismos de condução: (I) portador é excitado acima do limite de mobilidade, (II) portador salta para o vizinho mais próximo (NNH) e (III) o portador salta para o nível mais próximo em energia (VRH).

Para analisar quantitativamente o regime de condução por bandas em função da temperatura é preciso analisar a eq. (10) que representa a resistividade em função da temperatura de um semicondutor extrínseco do tipo n.

$$\rho = \rho_0 \exp \frac{(E_c - E_F)}{k_B T} \quad (10)$$

Sendo ρ a resistividade do material, E_c menor nível de energia da BC, E_F energia de Fermi, k_B constante de Boltzmann e T é a temperatura. Esse modelo de condução por bandas, cuja resistividade ρ na eq. (10) é função de $(k_B T)^{-1}$ é descrita pelo modelo de Arrhenius [11].

Em suma, o regime de condução por bandas ocorre a temperaturas acima de 0K devido à necessidade de excitação de portadores da BV para BC. Aplicando um campo elétrico externo a uma amostra semicondutora com $T > 0K$ é possível realizar uma medida direta da corrente elétrica e, conseqüentemente, calcular a resistência (R) e a resistividade elétrica (ρ).

3.4 CONDUÇÃO POR *HOPPING* – NNH (*NEAREST NEIGHBOR HOPPING*)

A condução por *hopping* ou por impurezas pode ser caracterizada de acordo com a natureza da impureza, seja ela doadora ou aceitadora. Em temperaturas suficientemente baixas a excitação térmica não é suficiente para promover portadores da BV para a banda de impurezas, e desse modo, o regime de condução elétrica ocorre estritamente na banda de impurezas na presença de um campo elétrico externo.

Na Figura 27 item II, observamos o regime de condução por *hopping* de primeiros vizinhos que consiste em uma condução elétrica na qual os portadores abaixo da E_F são excitados para um estado de maior energia acima da E_F , porém inferiores a energia da banda de condução. A energia necessária para o salto é inferior à energia do *gap*.

A condução por *hopping* de primeiros vizinhos também é descrita pelo modelo de Arrhenius [11], na qual a resistividade é função de $(k_B T)^{-1}$.

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right) \quad (11)$$

Na eq. (11), ϵ é uma energia definida para o salto de um elétron de um estado localizado na banda de impurezas para outro estado também localizado mais próximo.

3.5 CONDUÇÃO POR *HOPPING* – VRH (*VARIABLE RANGE HOPPING*)

No regime de condução por *hopping* de alcance variável devemos considerar que só sistemas com estados eletrônicos na energia de Fermi são localizados e a condução é realizada por *hopping* direto, isto é, de um sítio na banda de impurezas para outro também na banda de impurezas (Figura 27 item III). Esses sítios não necessariamente

devem estar próximos espacialmente, mas devem ter estados de energia com valores aproximados. Esse tipo de condução ocorre quando a temperatura é suficientemente pequena ($k_B T < \Delta \epsilon$) e que a taxa de tunelamento e a densidade de estados localizados são altos o suficiente para que o processo de *hopping* direto seja predominante [12].

O cálculo da resistividade de uma amostra que apresenta condução por *hopping* podem ser realizados utilizando um modelo de rede aleatória no qual os portadores estão ligados por resistências elétricas [13].

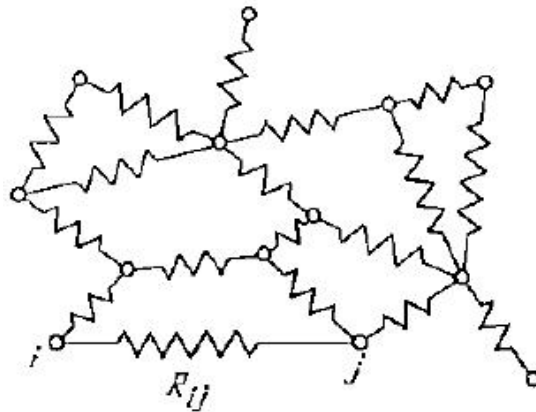


Figura 28 – Rede de resistências elétricas R_{ij} proposta por Miller e Abrahams. [13]

Na Figura 28, observam-se dois sítios eletrônicos (i e j) e a “dificuldade” para um “salto” de um portador no sítio i para j é representado por uma resistência elétrica R_{ij} . A resistividade da amostra é calculada a partir da resistência R_{ij} encontrada por Miller e Abrahams [10]:

$$R_{ij} = R_{ij}^0 \times \exp(\xi_{ij}) \quad (12)$$

$$\xi_{ij} = \frac{2r_{ij}}{a} + \frac{\epsilon_{ij}}{K_B T} \quad (13)$$

O raio de Bohr da função de onda localizada esta representada na eq. (13) por a , enquanto ε_{ij} é a energia requerida para o “salto” do sítio i para j que pode ser calculado pela equação

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} (|\varepsilon_i - \varepsilon_j| + |\varepsilon_i - \varepsilon_F| + |\varepsilon_j - \varepsilon_F|) \quad (14)$$

Na eq. (14), ε_i , ε_j e ε_F representam a energia do nível no sítio i , sítio j e o nível da energia de Fermi respectivamente.

Na eq. (13), podemos analisar a contribuição do expoente da eq. (12), ε_{ij} , em função da temperatura. Em baixas temperaturas, o termo $\varepsilon_{ij}/k_B T$ apresenta uma contribuição maior para a condutividade elétrica na amostra, sendo que ε_{ij} será menor quanto mais próximo estiverem os sítios eletrônicos i e j do nível de Fermi. Enquanto que em altas temperaturas o termo $\varepsilon_{ij}/k_B T$ se torna pouco significativo sendo que a condutividade das amostras é devido a uma superposição de funções de ondas dos sítios i e j .

Para análise de um regime de condução elétrica de *hopping* de alcance variável (VRH) devemos considerar que para baixas temperaturas o fator $\varepsilon_{ij}/k_B T$ deve permitir apenas valores muito baixos de energia que podem contribuir para a condução. Para tanto, os níveis de energia ε_i e ε_j devem ser próximos o nível de Fermi, como ilustrado na Figura 29:

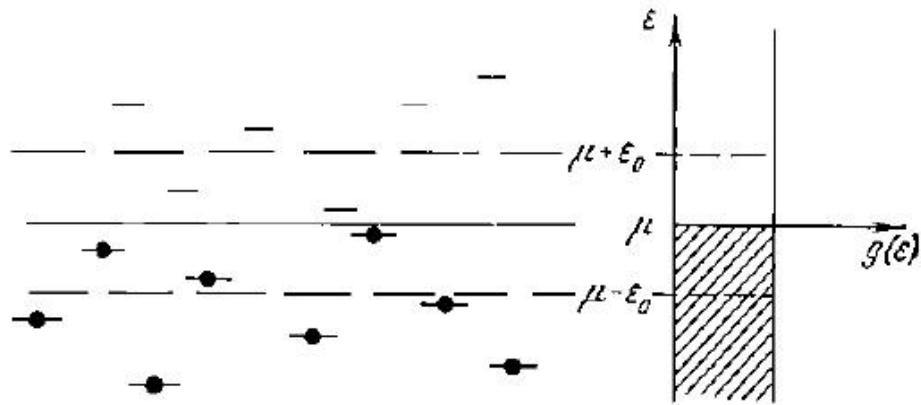


Figura 29 – Banda de impurezas e a distribuição da densidade de estados ocupados [10].

Considerando a distribuição dos estados que contribuem para a condução estão em uma estreita faixa de energia próximos ao nível de Fermi, temos que:

$$|\varepsilon_i - \varepsilon_F| \leq \varepsilon_0 \quad (15)$$

A concentração de portadores é dada por:

$$N(\varepsilon_0) = 2g(\varepsilon_F)\varepsilon_0 \quad (16)$$

Com referência a eq. (12) podemos calcular a resistividade das amostras entre dois estados distintos na banda de impurezas, substituindo $r_{ij} = [N(\varepsilon_0)]^{-1/3}$ a típica separação entre dois estados, e de acordo com a eq. (11) e eq. (13), $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_0$ [10].

$$\rho = \rho_0 \exp \left(\frac{1}{[g(\varepsilon_F)\varepsilon_0]^{1/3} a} + \frac{\varepsilon_0}{k_B T} \right) \quad (17)$$

O primeiro termo do expoente da eq. (17) refere-se à superposição de funções de ondas (*overlap*), como já foi mencionado, e o segundo termo é devido à ativação térmica. Desse modo, há uma competição entre a condução devido ao *overlap* e a ativação térmica e o valor mínimo para ε_0 que está presente nos dois termos é:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_0(T) \equiv \frac{(k_B T)^{3/4}}{[g(\varepsilon_F) a^3]^{1/4}} \quad (18)$$

Substituindo a eq. (18) na eq. (17), obtemos a Lei de Mott para a condução do tipo VRH, como segue abaixo:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4} \quad (19)$$

$$T_0 = \frac{\beta}{g(\mu) a^3 k_B} \quad (20)$$

Por fim, é possível também analisar a estimativa do “salto” baseando na eq. (16) e (18), sabendo que a distância média entre os sítios é de $r_{ij} = [N(\varepsilon_0)]^{-1/3}$.

$$r \approx a \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4} \quad (21)$$

Em suma, o alcance do “salto” é inversamente proporcional à temperatura e, conseqüentemente, quanto menor a temperatura maior será r . No entanto, esse raciocínio está relacionado com o fenômeno quântico de tunelamento, exemplo: uma partícula em um poço com energia inferior (V) menor que a altura do poço (E), classicamente essa partícula seria refletida, no entanto, quanticamente essa partícula pode ser refletida ou transmitida e podemos calcular a probabilidade de que isso ocorra resolvendo um problema de poço quadrático infinito através da Equação de Schrödinger.

De um modo geral apresentamos um esquema que ilustra o comportamento dos portadores na banda de impurezas na Figura 27 item III, sendo que o regime de condução de *Variable Range Hopping* consiste em saltos de alcances variados, sendo que a temperatura exerce forte influência neste processo.

Assim, os temas apresentados nesse capítulo serão importantes para analisarmos e identificarmos os regimes de condução em amostras semi-isolantes que serão tratadas nos capítulos subsequentes.

Capítulo 4

MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo, serão apresentadas as características dos materiais utilizados assim como o desenvolvimento das condições necessárias para realização das medidas, objetivando minimizar os indesejáveis efeitos de ruído nas medidas, através de um processo de automação do sistema de medidas no LSD e por fim será abordada a metodologia de pesquisa adotada.

A caracterização elétrica e a identificação dos diferentes regimes de condução em amostras semi-isolantes, contou com a colaboração do professor Dr. Alfredo Gontijo de Oliveira do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) que forneceu uma amostra de GaAs com temperatura de crescimento $T_g = 215\text{ °C}$ denominada de BH-9816. Essa amostra foi crescida através do método *Molecular Beam Epitaxy* (Epitaxia por feixe molecular) em um equipamento RIBER2300 MBE na face (1 0 0) com espessura de $2,38\ \mu\text{m}$. O processo de

crescimento de amostras por epitaxiais (epi = sobre + taxis = arranjo) consiste em um substrato utilizado como matriz para o material a ser depositado. Na Figura 30, estão representadas as partes de um MBE, como: uma câmara de carregamento, uma câmara de preparação e uma câmara crescimento. As câmaras de carregamento e preparação são conectadas por válvulas de alto vácuo, sendo essa uma condição necessária para que não haja quebra do alto vácuo na câmara de crescimento.

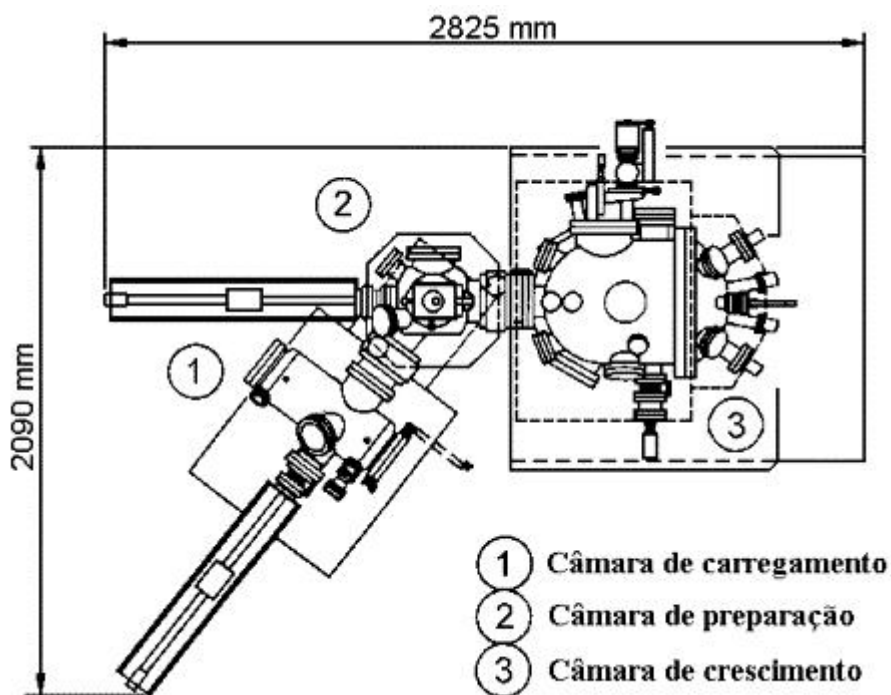


Figura 30 – Esquema de funcionamento de um MBE [14].

A partir da amostra $T_g = 215 \text{ }^\circ\text{C}$ foi realizado o processo de clivagem de seis amostras com dimensões aproximadas de 4x2 mm, para realizar um tratamento térmico adequado nessas amostras com intuito de observar os efeitos provocados na densidade de estados, e conseqüentemente, na energia de ativação ($\Delta\epsilon$).

Antes do recozimento das amostras, foi realizado um procedimento de limpeza das superfícies. Para isso, inseriram-se as amostras em b quer com acetona ($\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$) para remover a sujeira da superfície da amostra. Em seguida foi colocado em um b quer com metanol (CH_3OH) para remover a acetona e finalmente em um b quer com  gua (H_2O) para remover o metanol. Em todos os processos as amostras permaneciam durante cinco minutos imersos em cada líquido.

Com relação ao recozimento das amostras, alguns artigos publicados em revistas científicas especializadas em semicondutores indicam que o processo de recozimento altera significativamente os valores da concentração de portadores a cada incremento de 50°C na temperatura de recozimento no GaAs [2,4,15] Entretanto para pedaços da amostra BH-9816 com temperatura de crescimento (T_g) 215°C , foram realizados recozimentos com temperaturas: $T_a = 350, 400, 450, 500$ e 550°C . Dessa forma, denominaram-se as amostras como, $T_g = 215^\circ\text{C}$ a amostra sem qualquer tratamento térmico, $T_a = 350^\circ\text{C}$, $T_a = 400^\circ\text{C}$, $T_a = 450^\circ\text{C}$, $T_a = 500^\circ\text{C}$ e $T_a = 550^\circ\text{C}$ as amostras com recozimento e temperatura de recozimento de 350, 400, 450, 500 e 550 $^\circ\text{C}$ respectivamente.

Para a realização do tratamento térmico utilizou-se um forno elétrico, modelo FT-1100R da FORTELAB (Indústria de Fornos Elétricos para pesquisa) com temperatura máxima de 1100°C . Para tanto, foi adotado uma rota padrão para os procedimentos de recozimento das amostras. Essa consistia em elevar a temperatura do forno em um intervalo mínimo de tempo até atingir a temperatura de recozimento (T_a) e mantendo essa temperatura constante por um período de 30 minutos e posteriormente um resfriamento rápido.

O controle de temperatura do forno foi realizado através de uma interface serial entre o forno e um computador utilizando um sistema de controle PID (Proporcional Integral e Derivada).

Para realizar o recozimento de acordo com as características de aquecimento e resfriamento, foram feitos testes para estabelecer uma rotina de aquecimento que propiciasse o menor intervalo de tempo possível para que a temperatura de recozimento fosse atingida. Após estes procedimentos foi realizado o recozimento e os gráficos de aquecimento obtido através do software do forno estão apresentados no Anexo I.

Com as amostras devidamente recozidas montaram-se os contatos elétricos para verificar o comportamento da resistividade (ρ) em função da temperatura (T) dessas amostras. Para tanto, foram realizadas soldas de Índio (In) devido a boa compatibilidade com amostras de GaAs permitindo assim um contato ôhmico e também devido a sua temperatura de fusão ($T_f = 156.58^\circ\text{C}$) ser inferior a temperatura de crescimento das amostras. Desse modo, foram feitos dois contatos elétricos nas extremidades das amostras como mostra à Figura 31:

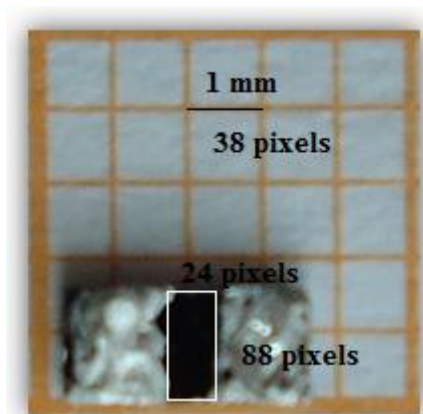


Figura 31- Amostra de GaAs, $T_g=215^\circ\text{C}$ sobre uma folha milimétrica que foi utilizada medir as dimensões da amostra.

Para calcular a resistividade (ρ) de cada amostra foram medidas as dimensões entre os contatos das amostras através de fotografias, no qual foi utilizado um software (Paint) para medir as dimensões das amostras em pixels e com o auxílio da folha milimetrada foi possível encontrar uma relação entre pixels e milímetros e desse modo converter a unidade de pixels para milímetros.

Com a obtenção das dimensões e com a espessura das amostras, $2,38\mu\text{m}$, calculou-se a resistividade (ρ) do material em todo intervalo de temperatura, como exemplificado na eq. (22), abaixo

$$R = \frac{\rho l}{A} \quad (22)$$

Para a aplicação de tensão e leitura de corrente nas amostras, utilizou-se uma fonte Keithley 2400. As conexões entre as amostras e os equipamentos de medições foram feitas com fio esmaltado com diâmetro de $0,26\text{ mm}$ do tipo AWG 30 [16]. Optou-se por escolher o fio com o menor diâmetro disponível no LSD para evitar problemas de natureza mecânica durante as medidas, por exemplo, a geração de folgas entre o fio e a solda proporcionando um ruído suficiente para comprometer as medidas.

A caracterização elétrica foi realizada em duas etapas: baixas temperaturas (20-300K) e altas temperaturas (300-500K). As medições na faixa de altas temperaturas foram realizadas no próprio LSD enquanto que as medições de baixas temperaturas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP-SP). Segue abaixo a descrição dos métodos utilizados para a realização das medições de baixas e altas temperaturas.

4.1 MEDIÇÕES A ALTAS TEMPERATURAS

Para as medições de altas temperaturas foi utilizado o forno FT-1100R da FORTELAB (também utilizado no recozimento) para aquecimento das amostras. Para tanto, foram feitas placas de circuito impresso para facilitar os contatos entre a amostra e o forno e também para servir de porta amostra. Para caracterização elétrica aplicou-se uma tensão de 5V (DC) e foi medido a corrente com uma fonte Keithley 2400. Para realizar as medições de forma segura optou-se por desenvolver um sistema de controle e automação para a fonte Keithley 2400 e do multímetro 2100 (para leitura da temperatura) através do software LabView da National Instruments (programa descrito no Anexo II).

Nessa etapa do processo foi realizada uma nova série de testes com o forno com intuito de encontrar uma taxa de aquecimento na qual a temperatura próxima da amostra acompanhasse a temperatura próxima da resistência do forno, evitando assim gradientes de temperatura no forno. Contudo, obtiveram-se os melhores resultados optando por uma taxa de aquecimento de 1°C/minuto.

Em suma, as amostras foram medidas com uma taxa de aquecimento do forno de 1°C/minuto, de 300K a 500K, aplicando uma tensão de 5V (DC) e obtendo a leitura da corrente (Keithley 2400) e temperatura (multímetro e termopar tipo K).

4.2 MEDIÇÕES A BAIXAS TEMPERATURAS

As medidas a baixas temperaturas (20-300K) foram realizadas na USP, conforme dito anteriormente, utilizou-se um circuito fechado com gás Hélio (He) para resfriamento do criostato. No entanto, esse sistema não permitiu chegar a temperaturas

mais baixas com grande frequência, mesmo que em algumas vezes fosse possível atingir temperaturas de até 10K. Desse modo, reduziu-se a faixa de medida com intuito de garantir que todas as amostras fossem caracterizadas com a mesma faixa de temperatura, isto é, 20K a 300K.

Na USP, para caracterização elétrica aplicamos uma tensão de 5V (DC) com uma fonte Keithley 237 e foi medido a corrente com uma Keithley 2100. Os aparelhos também são controlados por um software construído sobre a plataforma DOS (*Disk Operating System*), tal programa permitia acompanhar a evolução das medidas em tempo real.

Assim, as medidas foram realizadas aplicando uma tensão de 5V (DC) e efetuando a leitura da corrente elétrica por intermédio de um software. As medições foram realizadas esfriando a amostra até 20K e posteriormente aquecendo-as a uma taxa constante de 1°C/min.

Com as medições de baixas (20-320K) e altas temperaturas (320-500K) é possível investigar as propriedades elétricas, e identificar os regimes de condução predominantes em cada faixa de temperatura.

A metodologia para identificar os regimes de condução baseia-se nos modelos teóricos discutidos no Capítulo 3. Para tanto, analisaremos o procedimento de identificação do regime de condução elétrica através do cálculo da energia de ativação diferencial (DAE). A fim de ilustrar os procedimentos para obtenção das energias de ativação diferenciais (DAE) tomaremos como exemplo os passos para utilizados para o regime de condução de alcance variável:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}$$

$$\ln(\rho) = \ln(\rho_0) + \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}$$

$$\ln(\rho) = \ln(\rho_0) + K_B^{1/4} \left(\frac{T_0}{K_B T}\right)^{\frac{1}{4}}$$

$$\frac{d(\ln(\rho))}{d(K_B T)^{-1}} = DAE$$

$$\frac{d(\ln(\rho))}{d(K_B T)^{-1}} = \frac{1}{4} K_B^{1/4} T_0^{1/4} (K_B T)^{3/4}$$

$$\frac{d(\ln(\rho))}{d(K_B T)^{-1}} = \frac{1}{4} K_B T_0^{1/4} T^{3/4} \quad (23)$$

O parâmetro de *hopping* $T_0^{1/4}$ pode ser calculado a partir de uma regressão linear ($Y = A + B \cdot X$) da eq. (24), segue abaixo os procedimentos:

$$\varepsilon_A = \frac{1}{4} K_B T_0^{1/4} T^{3/4}$$

$$\ln(\varepsilon_A) = \ln\left(\frac{1}{4} K_B T_0^{1/4}\right) + \ln(T^{3/4})$$

$$\ln(\varepsilon_A) = Y$$

$$\ln\left(\frac{1}{4} K_B T_0^{1/4}\right) = A \quad (24)$$

$$\ln(T^{3/4}) = B$$

Resolvendo a eq. (24) a fim de encontrarmos $T_0^{1/4}$ em função de A, temos:

$$T_0^{1/4} = \frac{4e^A}{k_B} \quad (25)$$

Para os regimes de VRH é possível a partir do termo $T_0^{1/4}$ que é uma medida indireta obter a densidade de portadores participantes da condução por impurezas. De acordo com Mansfield [17] podemos calcular N_0 com a seguinte expressão:

$$T_0 = \frac{49}{k_B N_0 a^3} \quad (26)$$

$$N_0 = \frac{\beta}{k_B T_0 a^3} \quad (27)$$

Na eq. (28), β é o parâmetro de percolação que assume o valor 49 para o GaAs [4], k_B constante de Boltzman, a é o raio da função de onda que é estimado a 4 Å [18] e N_0 a densidade de estados.

$$N_h = \left(\frac{N_0 e^2}{\kappa} \right)^{3/2} \quad (28)$$

A densidade de estados ativados para condução por *hopping* (N_h) pode ser calculada através da eq.(28), sendo e a carga do elétron e κ a constante dielétrica do meio $\kappa = 12,9 * \epsilon_0$.

Em linhas gerais, por meio da representação gráfica da energia de ativação diferencial (DAE) em função da temperatura é possível identificar os regimes de condução presentes em cada região de temperatura. E, aplicando a escala logarítmica, é possível identificar o regime VRH a partir da inclinação da reta $\log(\text{DAE}) \times \log(K)$ e, por fim, calcular o parâmetro de *hopping* T_0 e a densidade de centros ativos de VRH (N_n).

De modo análogo ao procedimento adotado para o regime de alcance variável é possível calcular a energia de ativação diferencial para os regimes de condução do tipo Arrhenius, *i.e.*, condução por bandas e por primeiros vizinhos (NNH).

$$\frac{d(\ln(\rho))}{d(K_B T)^{-1}} = DAE \quad (29)$$

O método de energia de ativação diferencial foi utilizado para análise das medidas realizadas nas amostras. As curvas experimentais e a análise dessas curvas serão apresentadas no capítulo 5.

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos com as seis amostras de GaAs semi-isolantes e será realizada uma comparação de uma medida realizada em uma das amostras em um criostato comercial e no desenvolvido nesse projeto.

Após a preparação das amostras conforme procedimento descrito no capítulo 4, foram realizadas medições de resistividade elétrica em função da temperatura, cujos resultados são apresentados na Figura 32. Nessa Figura, observa-se que de um modo geral a resistividade diminui com o aumento da temperatura, revelando um comportamento isolante ou semiconductor dessas amostras, conforme mencionado no capítulo 3. Foram utilizadas as dimensões das amostras para o cálculo da resistividade (ver Anexo III).

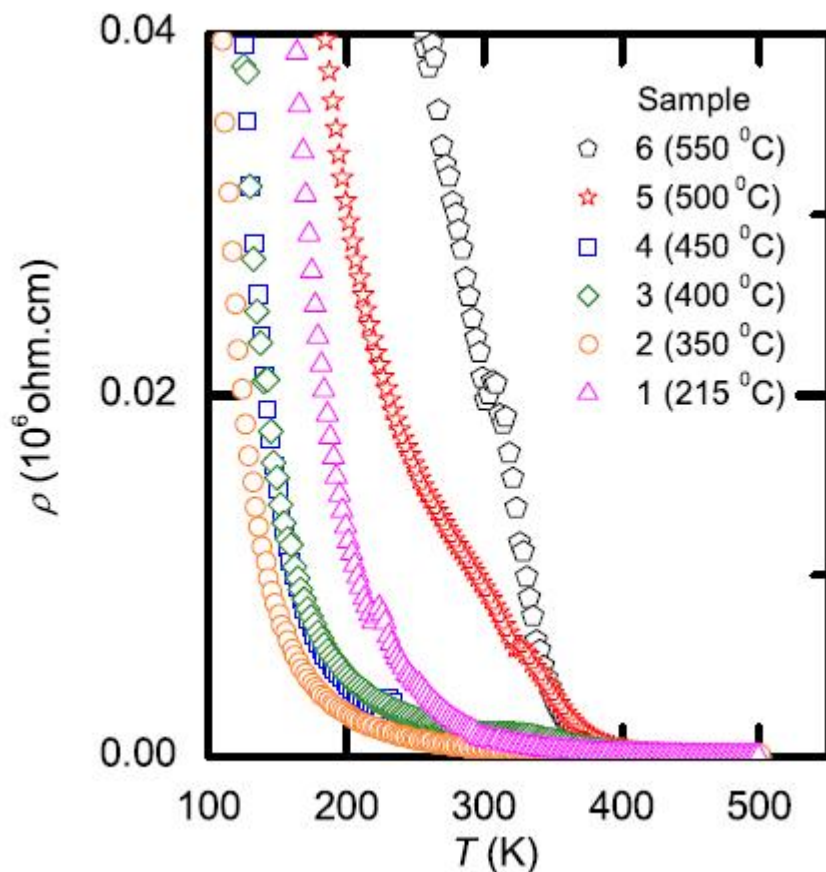


Figura 32 – Resistividade ρ para as amostras 1 a 6 medida na faixa de temperatura de 100–500 K com os respectivos símbolos indicados na figura. Para uma temperatura fixa no gráfico, ρ cresce com a temperatura de recozimento da amostra, conforme indicado. A amostra 1, sem recozimento, não respeita esta regra, pois outros fatores como a presença de interstícios e baixa cristalinidade afetam seu comportamento.

A Figura 32 apresenta a medida da resistividade elétrica ρ em função da temperatura na faixa de 100–500 K para as amostras 1, 2, 3, 4, 5 e 6. Novamente, a amostra 1 é a amostra sem processo de recozimento, isto é, crescida por MBE a $T_g = 215$ °C enquanto que as amostras 2, 3, 4, 5 e 6 sofreram recozimento a temperatura T_a de 350°C, 400°C, 450°C, 500°C e 550°C, respectivamente. Observou-se que a resistividade das amostras a uma temperatura fixa é tanto maior quanto maior for T_a . Este resultado deve-se ao fato de que os defeitos que controlam a estatística de portadores reduzem em processos de recozimento. Dessa forma, os portadores de carga reduzem em concentração proporcionalmente a temperatura T_a e duração deste processo. Para a amostra 1 que não sofreu recozimento outros fatores fazem com que ela não

obedeça a ordem das demais, sendo mais resistiva que as amostras 2, 3 e 4. Dentre eles pode-se enfatizar a pior qualidade cristalográfica e a existência de interstícios de Arsênio que precipitam rapidamente mesmo em baixas temperaturas de recozimento. Estes fatos resultam em uma mobilidade de portadores reduzida.

Com a finalidade de ilustrar a qualidade de medida do criostato do projeto, realizamos uma medida da resistividade em função da temperatura com a amostra 3 ($T_a = 400^\circ\text{C}$). Na Figura 33 é apresentada a resistividade em função da temperatura da amostra 3, medida em diferentes sistemas. Sendo que a curva vermelha varia de 80 a 350K e foi obtida a partir das medições realizadas com um criostato de circuito fechado de He comercial. A curva azul varia de 130 a 350K e foi medida pelo criostato desenvolvido nesse trabalho.

Os resultados obtidos para ambos os criostatos praticamente coincidem para temperaturas acima de 160 K. Abaixo desta temperatura ocorre a formação de defeitos metaestáveis conhecidos como EL2^{*0} [19]. O tempo de formação e de destruição destes defeitos que somente existem no estado de carga neutro aumenta à medida que a temperatura é reduzida abaixo de 160K e, ocorre na faixa de segundos atingindo até mesmo centenas de milhares de segundos em baixíssimas temperaturas (i.e. abaixo de 4 K). Dessa forma, a resistividade da amostra passa a depender do tempo e, portanto, para uma taxa de resfriamento mais lenta ocorre de a amostra ficar mais resistiva, como foi observado para a medição em azul que estava mais próxima de sua temperatura mínima.

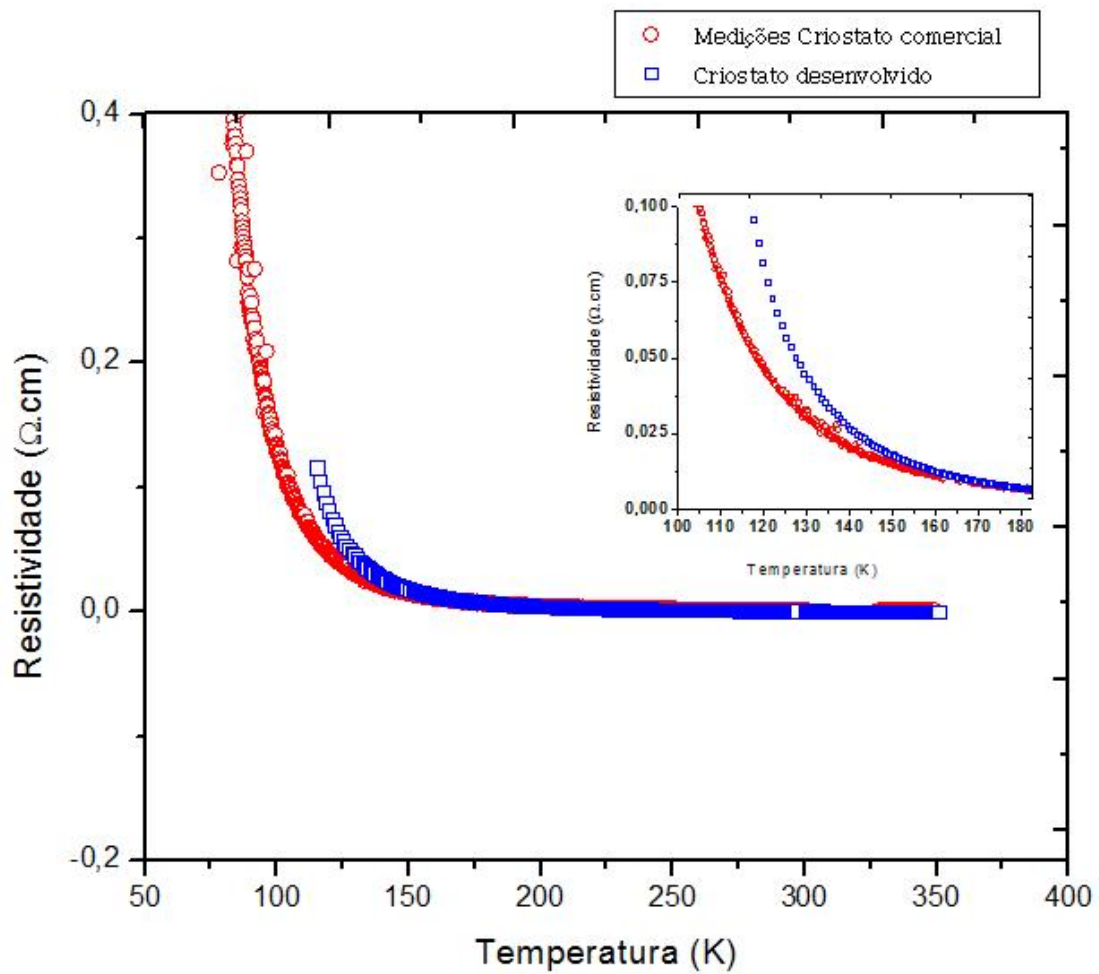


Figura 33 – Amostra BH-9816 Ta = 400°C medida com o criostato projetado e medida com o criostato comercial. O *insert* apresenta um detalhe das medições entre 100 e 180K. Abaixo de 160 K a curva medida com o criostato deste trabalho é mais resistiva devido a formação de defeitos metaestáveis (vide texto).

A partir das curvas de resistividade em função da temperatura calculou-se a energia de ativação diferencial (DAE) de acordo com os procedimentos já mencionados no Capítulo 2 e apresentado a Figura 34 (DAE ($\Delta\varepsilon$) x Temperatura).

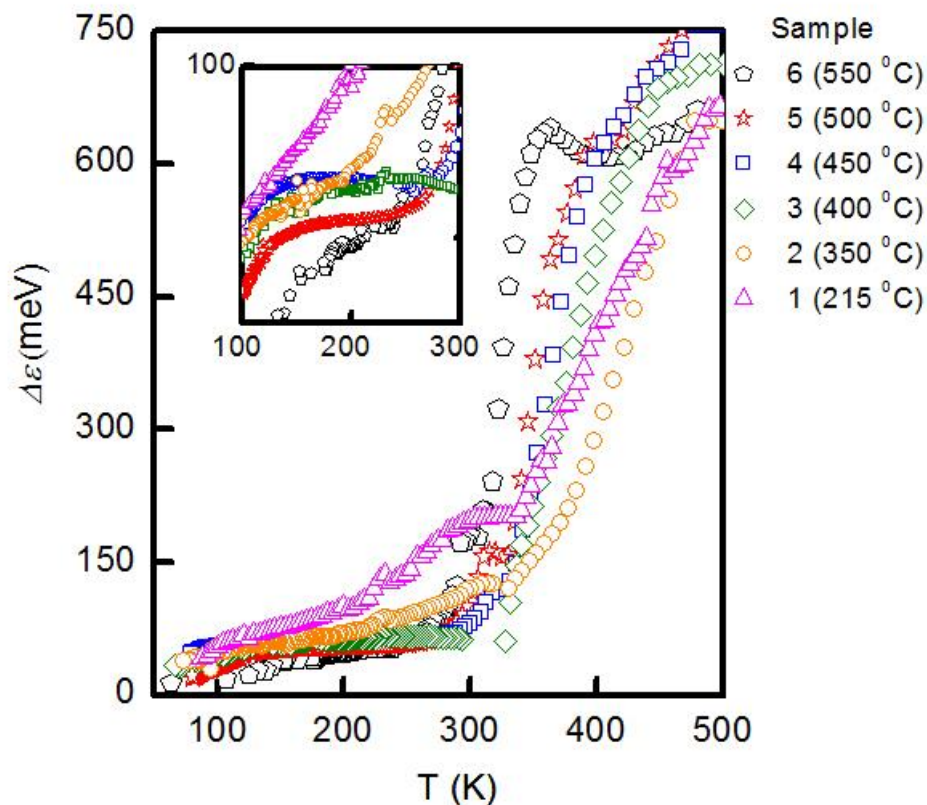


Figura 34 – Energia de Ativação Diferencial $d(\ln\rho)/(d(k_B T))^{-1}$. A dependência com a temperatura permite identificar os três tipos de regimes de condução (bandas, NNH e VRH). A formação de patamares acima de 400 K é associada com a condução em bandas. Entre 350 K e 250 K ocorre condução mista entre portadores nas bandas de condução e valência e a banda de impurezas. Patamares abaixo de 100 meV e 250 K são associados com NNH e, o *insert* apresenta estes patamares para as amostras 3, 4 e 5.

Na Figura 34, observa-se que a energia de ativação aumenta com o aumento da temperatura de recozimento para $T > 400$ K, o que é resultado da destruição dos defeitos As_{Ga} e conseqüente redução da largura da banda de impurezas. Dessa forma, para excitar um portador a partir da banda de impurezas é necessária uma energia tanto maior quanto menor for sua largura ou em outras palavras quanto maior for sua temperatura de recozimento. Para as amostras 3, 4 e 5 é mais evidente a presença do regime de condução por bandas, sendo este representado pelos platôs a altas temperaturas (400 a 500K). Já a amostra 6 apresenta um platô com energia menor o que pode ser explicado pelo fato da temperatura de recozimento ser suficientemente alta para induzir a formação de vacâncias de Ga na estrutura cristalina e, conseqüentemente,

posicionando a energia de Fermi para baixo do meio do gap, isto é, mais próximo da banda de valência pois as vacâncias de gálio são impurezas aceitadoras.

Observa-se também um platô a baixa temperatura entre 130 a 250K (NNH) nas amostras 3, 4 e 5 (ver *insert*). Essa região pode ser ajustada com o método de Arrhenius sendo a energia para condução constante. Essa identificação é possível devido a inclinação da reta (platô, $d(\text{DAE})/dT = 0$), isto é, energia constante e pelo fato desse regime ser predominantemente na banda de impurezas e, conseqüentemente, requer uma energia de ativação menor que o regime de condução por banda.

Por fim, para temperaturas menores que 135 K, a identificação do regime de alcance variável (VRH) para as quais não há mais a formação de platôs a Figura 3 apresenta um gráfico em escala logxlog a DAE em função da temperatura. Ajustes lineares neste gráfico permitem determinar a partir da inclinação o expoente que define a lei de potências da DAE com a temperatura. Para as amostras 1, 2, 3 e 4 podemos identificar que a DAE $\Delta\epsilon \propto T^{(0.75 \pm 0.07)}$ (veja a Tabela 2). Este expoente é característico do regime de VRH do tipo de Mott em três dimensões conforme a eq. (25) apresentada no capítulo 4. Uma vez definida a faixa de temperatura em que se obtém a dependência da DAE com $T^{3/4}$ pode-se realizar ajustes nos dados da Figura 34 com a eq. (24) e obter o parâmetro de *hopping* $T_0^{1/4}$.

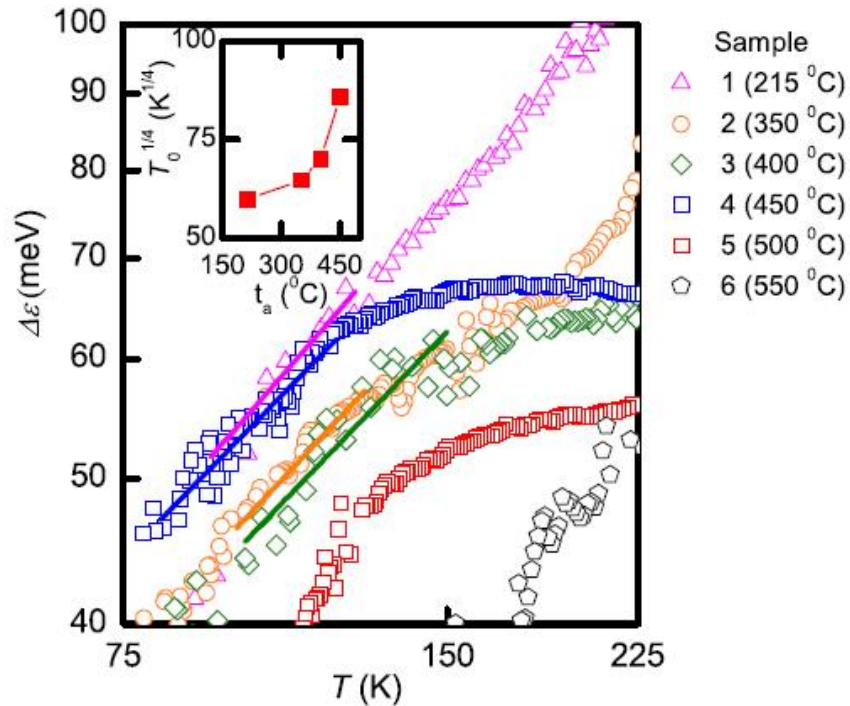


Figura 35 – $\log(\Delta\varepsilon) \times \log(T)$ para temperaturas abaixo de 225 K. Ajustes lineares para as amostras 1, 2, 3 e 4 são indicados por linhas da mesma cor que a dos símbolos que representam as amostras e, uma dependência da energia $\Delta\varepsilon \propto T^{(0.75 \pm 0.07)}$ é obtida. Este resultado indica que o regime de condução do tipo VRH é dominante para essas amostras nas faixas de temperatura correspondentes as linhas retas contínuas.

Na Figura 35, foi realizada uma linearização ($Y = A + B \cdot X$), sendo B a inclinação da curva, e desse modo, foram obtidos os parâmetros A e B, mostrados na Tabela 2:

Tabela 2 – Parâmetros da linearização DAE no regime VRH das amostras GaAs.

Parâmetro	$T_a = 215 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_a = 350 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_a = 400 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_a = 450 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_a = 500 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_a = 550 \text{ }^\circ\text{C}$
A	-2,89	-2,85	-2,82	-2,73	-2,78	-2,94
B	0,82	0,77	0,74	0,74	0,69	0,71

Por fim, podemos calcular o T_0 das amostras analisadas de acordo com a eq.(30)

$$T_0 = \frac{49}{k_B N_0 \alpha^3} \quad (26) \quad (30)$$

Tabela 3 – Valores de $T_0^{1/4}$ das amostras GaAs.

Parâmetro	$T_g = 215 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_a = 350 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_a = 400 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_a = 450 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_a = 500 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_a = 550 \text{ }^\circ\text{C}$
$T_0^{1/4} (\text{K}^{1/4})$	60	65	70	86	-	-

De acordo com a Tabela 3, os valores de T_0 não foram calculados para as amostras 5 e 6, pois não foi possível obter uma inclinação compatível com o modelo da eq. (24), isto é de 0,75 para os seus respectivos gráficos da Figura 35. Uma possível explicação seria a destruição da banda de impurezas para essas amostras tornando os estados de defeitos de antisítio isolados, isto é, com concentração abaixo do limite de percolação. Esta possibilidade é relacionada à temperatura de recozimento ser suficientemente alta para que nas amostras 5 e 6 o tratamento térmico tenha destruído significativamente os As_{Ga} .

A partir dos valores de $T_0^{1/4}$ da Tabela 3 é possível calcular a densidade de estados N_0 e a densidade de centros ativos no regime *Variable Range Hopping*, N_h . A partir da eq. (27) encontrou-se o valor de N_0 e calculou-se o N_h através da eq. (28). Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores N_h das amostras GaAs.

Parâmetro	$T_g = 215 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_a = 350 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_a = 400 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_a = 450 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_a = 500 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_a = 550 \text{ }^\circ\text{C}$
$N_h (\text{cm}^{-3})$	$9,82 \times 10^{20}$	$5,93 \times 10^{20}$	$3,71 \times 10^{20}$	$1,10 \times 10^{20}$	-	-

Da Tabela 4 podemos observar que os resultados para a densidade de centros ativos VRH (N_h) indicam uma diminuição com o aumento da temperatura de recozimento (T_a) devido ao processo de tratamento térmico das amostras destruir os defeitos existentes na estrutura cristalina de GaAs. Este resultado é compatível com a

idéia da destruição da banda de impurezas para $N_h < 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, isto é estabelecendo que a distância média entre centros R estaria próxima do valor do raio de localização da função de onda a , assumindo uma distribuição esférica de centros ativos isto é: $N_h = 3/(4\pi R^3)$. $R_{\text{min}} < 13\text{Å}$.

Com base nos resultados obtidos é possível analisar a relevância em abordar a condução por *hopping* através do parâmetro de *hopping* (T_0) e pela densidade de estados ativos (N_h). A caracterização de amostras semi-isolantes através dos parâmetros mencionados e utilizando a técnica de energia de ativação diferencial (DAE) é possível caracterizar eletricamente e definir as faixas de temperaturas em que cada regime de condução está presente. Assim, não é necessário realizar a medição de efeito Hall da amostra para obter tais objetivos como foi feito em outra publicação [3].

A caracterização de amostras de GaAs com diferentes temperaturas de recozimento é importante do ponto de vista tecnológico para o desenvolvimento de substratos de GaAs o mais isolantes possível. Poder-se-ia utilizar outros materiais mais isolantes como o vidro, por exemplo, mas a compatibilidade da rede cristalográfica do GaAs torna a estrutura crescida mais isenta de defeitos extensos, tensões, dentre outros problemas de uma heteroepitaxia. A necessidade de se tornar o substrato o mais isolante possível tem forte relação com a capacidade de integração de transistores em um mesmo *chip*. Quanto menor um transistor, tanto maior o campo elétrico aplicado para uma mesma tensão. Quanto mais isolante o substrato maior a tensão necessária para que ele sofra ruptura da rigidez dielétrica, tornando-se condutor. Uma das consequências disto é a ocorrência do fenômeno que é conhecido no meio industrial como *sidegating* isto é polarização de um transistor pela tensão aplicada em outro transistor adjacente.

Capítulo 6

CONCLUSÃO

Este trabalho de dissertação apresentou algumas vertentes exploradas durante o programa de mestrado em Materiais para Engenharia, que consiste primeiramente em promover melhorias no Laboratório de Sensores e dispositivos com o desenvolvimento de um criostato e do programa para controle e automação das medições na plataforma LabView, e por fim a realização de medições em uma ampla faixa de temperatura (80-500K).

Iniciou-se o desenvolvimento do criostato através de um criterioso processo de seleção dos materiais utilizados, projeto das dimensões e os conectores que foram utilizados a fim de atender as especificações e as necessidades do Laboratório de Sensores e Dispositivos (LSD). Alguns testes foram realizados para melhorar a qualidade do vácuo que atingiu o melhor resultado em $5 \cdot 10^{-2}$ Torr, e também definir a capacidade de resfriamento com nitrogênio líquido e aquecimento com resistências elétricas do criostato definindo a faixa de operação entre $T_{MIN} = 100K$ e $T_{MAX} = 350K$.

Realizaram-se medições da amostra com $T_a = 400^\circ\text{C}$, no Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP-SP) e também com o criostato do projeto com objetivo de comparar com a medida da mesma amostra que já havia sido realizada com o criostato da USP. A comparação entre os resultados obtidos com os dois criostatos indicou que acima de 160 K são praticamente coincidentes. Abaixo desta temperatura ocorre a formação de um defeito metaestável bastante conhecido para o GaAs e chamado de EL2^{*0} e, a diferença ocorrida entre as medidas deve-se a diferença entre as taxas de resfriamento utilizadas nas medições com os criostatos diferentes.

Além das medidas realizadas para testes do criostato projetado realizamos um conjunto de medições de amostras de GaAs que passaram por recozimento. Foi utilizada a técnica de energia de ativação diferencial e combinado a faixa de temperatura de um criostato com um forno permitindo a caracterização das amostras de 80 K a 500 K. Os resultados dessas medições culminaram com a publicação de um artigo intitulado “*Conduction mechanisms on annealed semi-insulating GaAs samples*” no periódico de circulação internacional *Semiconductor Science and Technology*. Para este trabalho foi realizado uma caracterização elétrica de seis amostras semi-isolantes de GaAs com intuito de estudar as suas propriedades elétricas e, sobretudo, identificar os regimes de condução nelas presentes. Assim, foi possível analisar e identificar os regimes de condução sejam eles do tipo condução por bandas, *hopping* de primeiros vizinhos (NNH) ou então do tipo de Mott (*hopping* de alcance variável).

Em suma, essa dissertação foi realizada com duas propostas distintas, sendo executadas concomitantemente sendo que a primeira consistiu em uma aprendizagem com relação aos regimes de condução em amostras semi-isolantes e as técnicas de utilização de instrumentos de medida e análise de resultados. E a segunda foi o desenvolvimento e montagem de um criostato de baixo custo com a proposta de ser em

pesquisas científicas. As propostas foram atendidas tendo em vista a publicação de um artigo em uma revista científica e também com relação ao equipamento de medida desenvolvido nesse trabalho que poderá ser utilizado em futuras medições elétricas em uma faixa de temperatura de 100 a 350K.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HURLE, D. T. J. Comprehensive thermodynamic analysis of native point defect and dopant solubilities in gallium arsenide. **APPLIED PHYSICS REVIEWS A**, v. 85, n. 10, p. 6957-7022, May 1999.
2. LOOK, D. C. ET AL. Anomalous Hall-effect results in low-temperature molecular-beam-epitaxial GaAs: Hopping in a dense EL2-like band. **Physical Review B**, v. 42, n. 6, p. 3578-3581, Ago 1990.
3. RUBINGER, R. M., ET AL. Variable Range Hopping Conduction in low-temperature Molecular Beam Epitaxy GaAs. **Braz. J. Phys.**, v. 36, n. 2a, p. 252-254, June 2006.
4. RUBINGER, R.M. ET AL. Temperature-dependent activation energy and variable range hopping in semi-insulating GaAs. **Semiconductor Science and Technology**, v. 21, p. 1681-1685, 2006.
5. EKIN, J. W. **Experimental Techniques in Low-Temperature Physics**. 4ed. ed. New York: Oxford University Press, 2006.
6. VENTURA, G.; RISEGARI, L. **The Art of Cryogenics**. [S.l.]: Risegari, 2008.
7. DEGASPERI, F. T. **Contribuições para Análise, Cálculo e Modelagem de Sistemas de Vácuo**. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. Campinas, Universidade Estadual de Campinas. 2006.
8. CALLISTER, W. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ed. ed. São Paulo: LTC, 2002.
9. KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 3ed. ed. New York: John Wiley and Sons, 1968.
10. SHKLOVSKII, B. I.; EFROS, A. L. **Electronic Properties of Doped Semiconductors**. : Springer-Verlag, 1984.
11. SINGH, J. **Physics of Semiconductors and Their Heterostructures**. p.749.
12. AMBEGAOKAR, V.; HALPERIN, B. I.; LANGER, J. S. Hopping Conductivity in Disordered Systems. **Physical Review B**, v. 4, n. 8, p. 2612-2620, Outubro 1971.
13. MILLER, A.; ABRAHAMS, E. Impurity Conduction at Low Concentrations. **Phys. Rev.**, p. 745, 1960.
14. INPE. Disponível em: <<http://www.las.inpe.br/~cesar/Infrared/mbe.htm>>. Acesso em: 02 jan. 2012.

15. LOOK, D. C. ET AL. Donor and acceptor concentrations in molecular beam epitaxial GaAs grown at 300 and 400°C. **Appl. Phys. Lett.**, v. 62, n. 23, p. 3004-3006, Jun 1993.
16. EGENERAL. Disponível em: <<http://www.egeneral.com.br>>. Acesso em: 20 Setembro 2011.
17. MANSFIELD, R. **Hopping transport in solids**. North Holland, Amsterdam: [s.n.], 1991. 349 p.
18. SHIMOGISHI, F. et al. Hopping conduction in GaAs layers grown by molecular-beam epitaxy at low temperatures. **Physical Review B**, Japan, v. 65, Abril 2002.
19. RUBINGER, R. M. et al. Thermally stimulated current spectroscopy on silicon Planar-doped GaAs Samples. **Journal of Applied Physics**, v. 84, p. 3764 - 3769, 1998.
20. RUBINGER R.M., ET AL. Impurity Breakdown in GaAs Samples Grown by Molecular Beam Epitaxy. **Braz. J. Phys.**, v. 29, n. 4, p. 793-796, 1999.
21. LOOK, D.C. ET AL. Recovery of quenched hopping conduction in GaAs layers grown by molecular-beam epitaxy at 200°C. **Physical Review B**, v. 47, n. 3, p. 1441-1443, Jan 1993.
22. NI. National Instruments. Disponível em: <<http://www.national.com>>. Acesso em: 11 abr. 2011.
23. S. M. SZE, KWOK K. NG. **Physics of Semiconductor Devices**. 3th. ed. Hoboken: John Wiley and Sons, 2007.
24. EQUIPMATCHING. Disponível em: <<http://www.equipmatching.com>>. Acesso em: 10 out. 2011.
25. N. F. MOTT. J. Non-Crys. Solids 1,1, 1968.
26. ROZANOV, L. N. **Vacuum Technique**. New York: Taylor & Francis, 2002.
27. **Physika**. Disponível em: <<http://physika.info>>. Acesso em: 05 dez. 2011.
28. ANSEL 'M, A. I. **Introduction to Semiconductor Theory**. Leningrad: , 1962.

ANEXO I

Estão representados nas Figuras 36 – 40, sendo representada em vermelho a temperatura próxima das resistências do forno e em verde a temperatura próximas da amostra.

Tabela 5 – Temperatura (°C) x Tempo (hh:mm)

<i>Cor</i>	<i>Representação</i>
Verde	Próximo da amostra
Azul	Setpoint
Vermelho	Próximo da resistência do forno

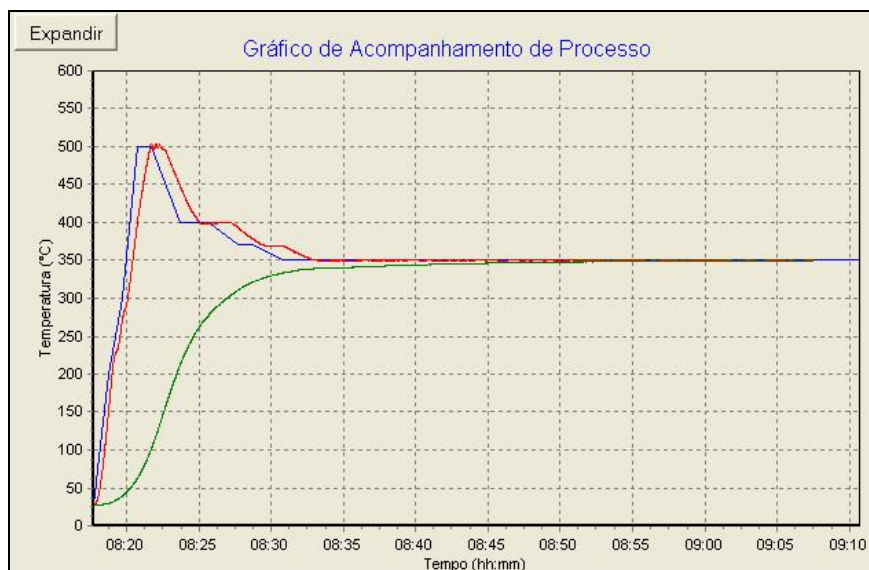


Figura 36 – BH-9816 Ta=350°C.



Figura 37 - BH-9816 Ta=400°C.



Figura 38 - BH-9816 Ta=450°C.

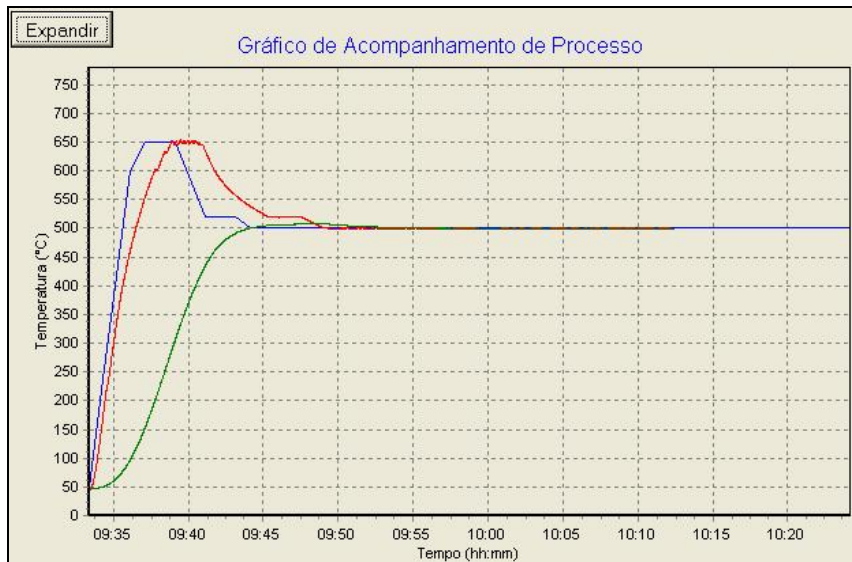


Figura 39 – BH-9816 $T_a=500^{\circ}\text{C}$.

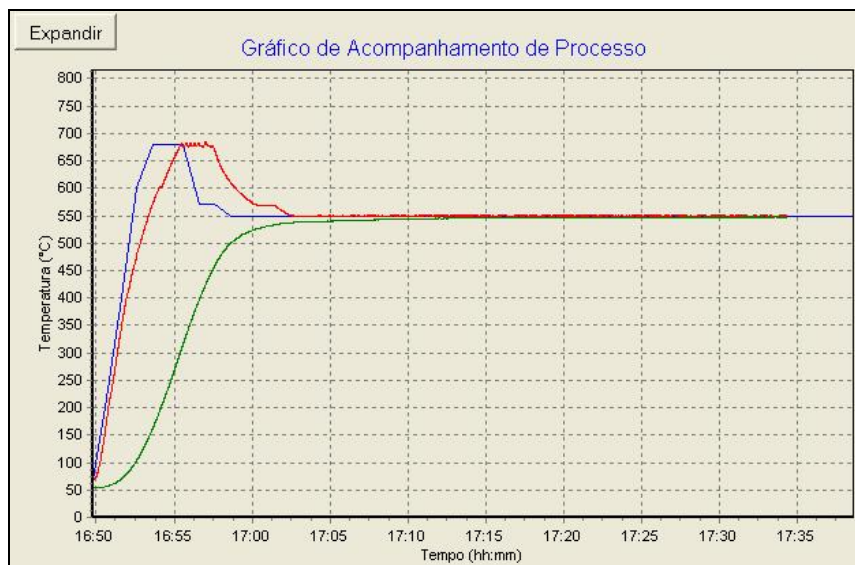


Figura 40 – BH-9816 $T_a=550^{\circ}\text{C}$.

Nas Figuras 36 - 40, observamos que a temperatura próxima da resistência do forno atinge o seu ponto máximo aproximadamente a 150°C acima da temperatura de recozimento desejada com objetivo de aumentar o gradiente de temperatura entre a resistência do forno e a amostra, e desse modo, aumentar a taxa de aquecimento próximo a amostra. De fato, a temperatura próxima da amostra atinge o seu ponto máximo na temperatura de recozimento (T_a) e permanece constante durante 30 minutos

e por fim sofre um resfriamento até a temperatura ambiente. No entanto, nas Figuras 36 - 40 não estão representados os resfriamentos das amostras, pois o software é desativado quando o mesmo conclui a etapa de trinta minutos na temperatura de recozimento (T_g).

ANEXO II

Nesta seção, apresentamos uma síntese do software desenvolvido para controle e automação da fonte Keithley 2400 e multímetro Keithley 2100 para realização das medidas em altas temperaturas na UNIFEI. O software foi desenvolvido em LabView 8.5 e a comunicação com a Keithley 2400 foi realizada através de uma interface GPIB (*General Purpose Interface Bus*) e a Keithley 2100 através de conexão USB (*Universal Serial Bus*). Nesta montagem a Keithley 2400 aplicava uma tensão constante (5V) e efetuava a leitura da corrente, enquanto que, a Keithley 2100 mede a tensão em mV (DC) de um termopar tipo K.

A Keithley 2400 aplica uma tensão constante e efetua a medida de corrente, sendo que o intervalo entre as medidas pode ser ajustado no programa. Após efetuar cada medida, o programa salva os dados em um arquivo sendo que as linhas representam cada medida realizada e as colunas representam a temperatura (°C), tensão (V), corrente (A) e resistência (R) respectivamente, como no exemplo da Tabela 6, abaixo:

Tabela 6 – Dados da medida da amostra BH-9816 Tg=215°C fornecido pela fonte Keithley 2400.

Temperatura (°C)	Tensão (V)	Corrente (A)	Resistência (Ω)
2.898463E+1	4.999768E+0	4.674151E-6	1.069663E+6
2.900147E+1	4.999780E+0	4.671111E-6	1.070362E+6
2.898079E+1	4.999764E+0	4.675162E-6	1.069431E+6
2.898962E+1	4.999774E+0	4.676174E-6	1.069202E+6
2.899754E+1	4.999785E+0	4.681241E-6	1.068047E+6

A Keithley 2100 responsável pela medida da temperatura, também grava os dados em um arquivo, no entanto, este novo arquivo nos fornece os dados da temperatura e da resistividade do material, como na Tabela 7:

Tabela 7 – Dados da medida da amostra BH-9816 Tg=215°C fornecido pela fonte Keithley 2100.

Temperatura (°C)	Resistividade (Ω.cm)
2.898463E+1	7.482976E+2
2.900147E+1	7.487864E+2
2.898079E+1	7.481351E+2
2.898962E+1	7.479748E+2
2.899754E+1	7.471668E+2

O programa também permite outras configurações, como: ajustar a escala de medidas (*RANGE*) ou mantê-la no automático (*AUTO*), optar por medidas de dois fios ou quatro fios, definir uma corrente máxima de segurança (*compliance*) e por fim escolher o intervalo de tempo para realizar cada medida, dentre outras funcionalidades. Para exemplificar, apresentamos abaixo a imagem do layout do programa:

Em linhas gerais, o programa foi fundamental na realização das medidas, pois foi possível realizar medidas a cada três segundos, permitindo assim obter um número suficiente de dados para analisar com bastante rigor o comportamento da resistividade das amostras em função da temperatura. No entanto, o programa não era responsável por controlar a temperatura, ou seja, o mesmo apenas realizava as medidas.

Em resumo, o programa foi desenvolvido a fim de proporcionar uma coleta de dados confiável e a possibilitar a realização de medidas com um curto intervalo de tempo, da ordem de segundos. Além disso, com o auxílio desse software desenvolvido, realizaram-se as medidas em altas temperaturas das amostras de GaAs semi-isolantes analisadas nesta dissertação.

ANEXO III

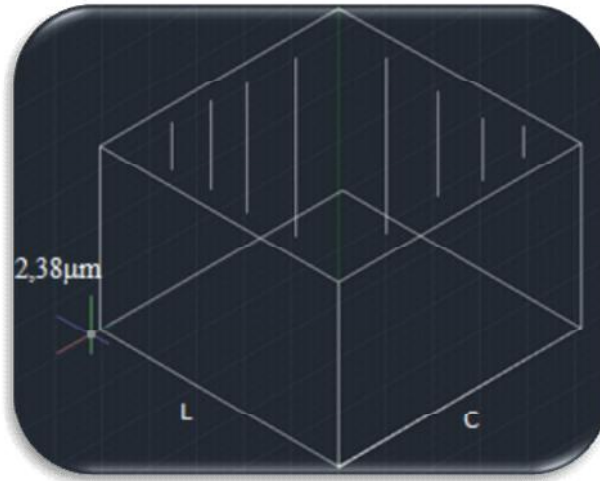


Figura 43 – descrições da largura (L) comprimento (C) e espessura ($2,38 \mu\text{m}$) da amostra de GaAs.

Tabela 8 – Dimensões das amostras GaAs.

Amostras	L (mm)	C (mm)
BH-9816 Tg=215°C	(0,58 ± 0,05)	(1,44 ± 0,05)
BH-9816 Ta=350°C	(0,32 ± 0,05)	(1,98 ± 0,05)
BH-9816 Ta=400°C	(0,65 ± 0,05)	(1,55 ± 0,05)
BH-9816 Ta=450°C	(0,75 ± 0,05)	(1,49 ± 0,05)
BH-9816 Ta=500°C	(0,63 ± 0,05)	(1,11 ± 0,05)
BH-9816 Ta=550°C	(0,59 ± 0,05)	(2,12 ± 0,05)

Tabela 9 – Áreas das amostras.

Amostras	Área (cm ²)
BH-9816 Tg=215°C	(3,43 ± 0,12).10 ⁻⁵
BH-9816 Ta=350°C	(4,71 ± 0,12).10 ⁻⁵
BH-9816 Ta=400°C	(3,69 ± 0,12).10 ⁻⁵
BH-9816 Ta=450°C	(3,55 ± 0,12).10 ⁻⁵
BH-9816 Ta=500°C	(2,64 ± 0,12).10 ⁻⁵
BH-9816 Ta=550°C	(5,05 ± 0,12).10 ⁻⁵

Valor médio \bar{x} : $3,84 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$

Desvio padrão σ : $0,89 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$

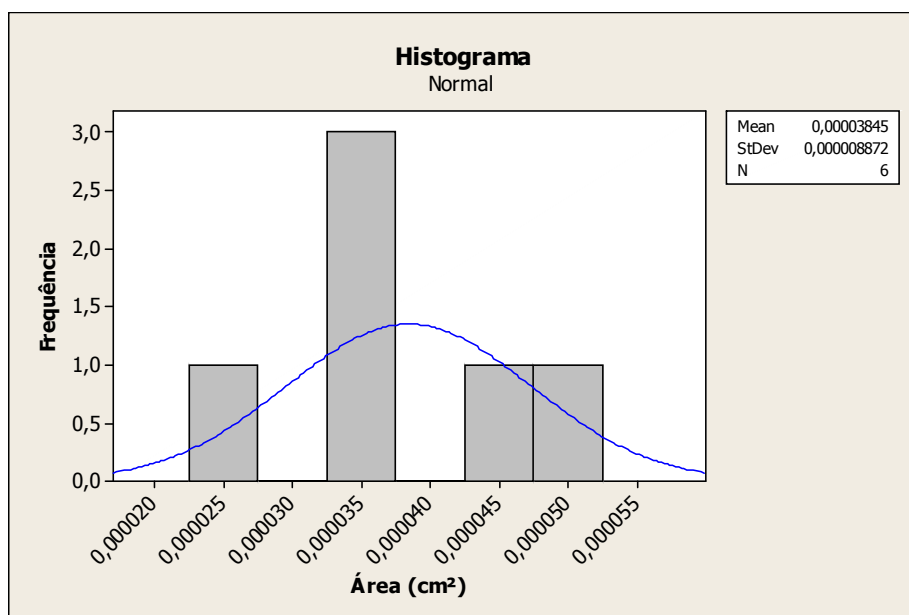


Figura 44 – Estatística das áreas das amostras.