

MEDIDAS DE CONSTANTE DE HALL E RESISTIVIDADE EM  
FUNÇÃO DA TEMPERATURA. APLICAÇÃO NO GaAs DOPADO COM Mn.

Autor: JORGE ROBERTO PIMENTEL.

Orientador: MARCIO D'OLNE CAMPOS.

Tese apresentada ao Insti-  
tuto de Física "Gleb Wataghin"  
para obtenção do título de Mes  
tre em Ciências.

i

A G R A D E C I M E N T O S .

À professora LEONE GOUSKOV, pelo apoio, discussões e orientação inicial recebidas, que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Sergio A.B. Bilac pelo fornecimento das amostras utilizadas e pelas incentivantes discussões e conversas que mantivemos.

Ao professor Marcio D'Olne Campos pela orientação, troca de idéias e discussão final do trabalho.

Aos meus amigos que pelas discussões direta ou indiretamente tenham contribuído para a execução deste trabalho.

Ao Edison, em particular, companheiro sempre solidário, inestimável apoio nos momentos mais críticos.

Ao pessoal técnico e oficinas de apoio, pelas vezes que colaboraram.

Ao Roberwagner, Antonio Augusto e Hélio, pelas vezes que ajudaram durante a preparação das transferências de He.

À FAPESP e à TELEBRÁS pelo suporte financeiro.

*Aos meus pais.*

*À Marcia.*

## S U M Á R I O.

São descritos equipamentos para medidas de efeito Hall e resistividade em função da temperatura, para operar com  $N_2$  líquido e He líquido. Usando o método de Van der Pauw foram feitas medidas de resistividade e efeito Hall em amostras de GaAs, dopadas com diferentes concentrações de Mn, no intervalo de temperaturas de  $300^\circ K$  a  $77^\circ K$ . Os resultados experimentais foram analisados usando-se um modelo de 2 bandas de valência (buracos leves e pesados), degeneradas em  $\vec{k} = 0$ . Determinaram-se as densidades de aceitadores  $N_a$ , e de doadores compensadores  $N_d$ , bem como a energia de ativação  $E_a$ , do nível aceitador associado com o Mn. O coeficiente de distribuição  $k = C_s / C_l$ , mostrou uma tendência à saturação para valores elevados de  $C_l$ . Tais resultados foram comparados com resultados previamente publicados.

As medidas em He líquido, realizadas no intervalo de temperaturas de  $300^\circ K$  a  $5^\circ K$ , com 2 amostras, revelaram condução por banda de impurezas em uma delas e provável condução por "salto" entre impurezas na outra.

## P R E F Á C I O

A obtenção de monocristais de Si e Ge, de grande pureza e perfeição cristalina, ocasionou uma revolução nos materiais semicondutores.

Com o surgimento dos chamados *dispositivos semicondutores*, as impurezas passaram a desempenhar papel de grande importância tecnológica. Sua adição intencional em quantidades controladas, durante o processo de fabricação dos dispositivos, pode dar origem a propriedades e efeitos de interesse. Assim o Si e o Ge tem sido dopados com impurezas profundas, tais como Au, Zn, Hg e Cd, resultando em sensores de temperatura e detectores de fotocondutividade.

O GaAs dopado com  $O_2$  ou Cr, tem sido usado como substrato para circuitos integrados de microondas. O processo de crescimento epitaxial em GaAs está se tornando de grande importância para a criação de estruturas de dispositivos, que não podem ser obtidas por métodos convencionais de difusão.

O correlacionamento das propriedades dos dispositivos com parâmetros tais como a temperatura de crescimento e a taxa de resfriamento, concentração de impurezas e posição de seus níveis energéticos, torna-se de especial interesse.

As informações sobre o número e mobilidade dos portadores, resistividade da amostra, energia do nível de impureza e mecanismo de condução, entre outras, são obtidas medindo-se a resistividade e o efeito Hall em função da temperatura.

O presente trabalho consta de dois objetivos principais:

a) Montagem e operação de um equipamento para medidas de efeito Hall e resistividade em função da temperatura, funcionando entre as temperaturas ambiente e do Hélio líquido. Além do uso em trabalhos de pesquisa, tal aparelhagem visa a caracterização rotineira de materiais obtidos em nosso Instituto.

b) Estudo do Mn como dopante no GaAs, obtido por crescimento epitaxial a partir da fase líquida (L.P.E.). Aplicação de um modelo diferente (2 bandas) no estudo das proprie-

dades de transporte, comparando nossos resultados com os existentes na literatura. Esse estudo complementa um trabalho sobre Luminescência no GaAs dopado com Mn, desenvolvido nesse Instituto pelo Prof. Sergio A.B. Bilac.

# Í N D I C E.

I.	GENERALIDADES SOBRE O GaAs.....	01
II.	EFEITO HALL.....	08
III.	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	18
IV.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS NO N <sub>2</sub> LÍQUIDO.....	28
V.	MEDIDAS NO He LÍQUIDO.....	44
	BIBLIOGRAFIA.....	601

# I - GENERALIDADES SOBRE O GaAs.

## I.1 - Estrutura Cristalina.

Os compostos III-V são formados a partir dos elementos correspondentes da tabela periódica.

A estrutura cristalina de tais compostos é do tipo blenda de zinco. Tal estrutura é semelhante à do diamante (2 estruturas cúbicas de faces centradas interpenetrando-se), com exceção de que os pontos correspondentes aos 2 vizinhos mais próximos são ocupados por elementos diferentes (figura I.1).

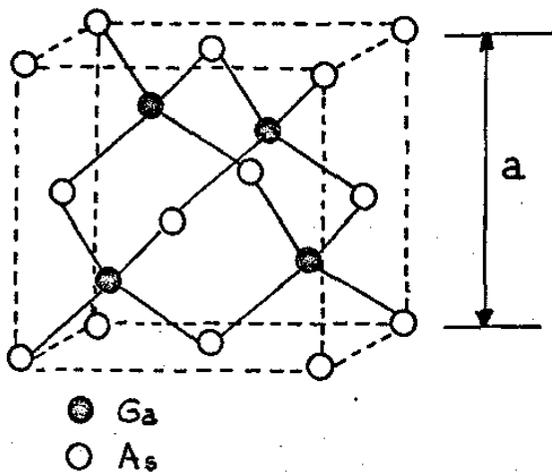


Figura I.1 - Estrutura cristalina do GaAs. Segundo Sze<sup>(I.1)</sup> o parâmetro de rede vale  $a = 5.6534 \text{ \AA}$ .

Discutiremos a seguir alguns aspectos gerais que servem para caracterização de tais compostos.

## I.2 - Estrutura de bandas.

Consideraremos primeiramente a estrutura de bandas, com a finalidade de definir alguns termos característicos aos quais nos referiremos frequentemente em nossa Tese.

O efeito da interação dos elétrons de valência com os íons da rede, foi considerado por Bloch<sup>(I.2)</sup> em seu modelo do elétron quase-livre, introduzindo um potencial periódico do tipo :

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{d}) \tag{I.1}$$

onde  $\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}$

$$\vec{d} = n_1 d_1 \vec{i} + n_2 d_2 \vec{j} + n_3 d_3 \vec{k}$$

e  $n_1, n_2, n_3$  são inteiros

$d_1, d_2, d_3$  correspondem às dimensões da célula unitária do cristal.

A solução da equação de Schroedinger para esse potencial, nos dá uma função de onda do tipo onda plana :

$$\psi(x,y,z) = u_{\vec{k}}(x,y,z) \exp [i(\vec{k} \cdot \vec{r})] \quad (\text{I.2})$$

onde  $u_{\vec{k}}(x,y,z)$  é uma função com periodicidade da rede, e  $\vec{k}$  é o vetor de onda de componentes  $(k_x, k_y, k_z)$ .

A energia  $E_{\vec{k}}$  é expressa por :

$$E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (\text{I.3})$$

respeitadas as condições periódicas de contorno :

$$\begin{aligned} \frac{n_1 \Pi}{d_1} &\leq k_x \leq \frac{n_1 \Pi}{d_1} \\ -\frac{n_2 \Pi}{d_2} &\leq k_y \leq \frac{n_2 \Pi}{d_2} \\ -\frac{n_3 \Pi}{d_3} &\leq k_z \leq \frac{n_3 \Pi}{d_3} \end{aligned} \quad (\text{I.4})$$

Na figura I.2 temos a representação da energia  $E_{\vec{k}}$  contra o vetor de onda  $\vec{k}$ , para um elétron quase-livre, mo-

vendo-se em uma rede linear, monoatômica, de constante  $d$ .

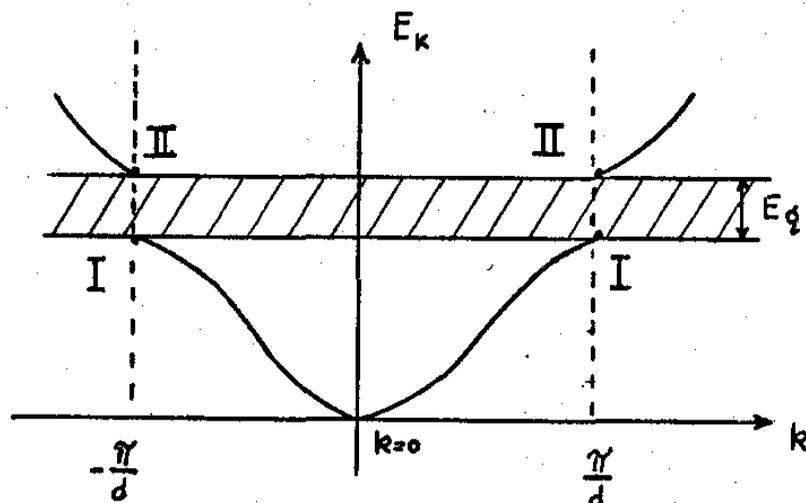


Figura I.2 - Bandas de energia para uma rede linear monoatômica.

Vemos então que a introdução do potencial periódico confinou os níveis de energia dos elétrons de valência a certas regiões de energia (bandas permitidas), separadas por regiões nas quais não existem níveis de energia (bandas proibidas de largura  $E_g$ ).

A largura das bandas está relacionada com o espaçamento entre os átomos da rede e com o tamanho da órbita de um elétron ocupando o mesmo nível em um átomo isolado. O número total de níveis em uma banda é igual a 2 vezes o número correspondente de níveis discretos associados com os átomos isolados, devido às 2 possíveis orientações que podem ter os spins dos elétrons desses átomos.

A última banda que ainda possui elétrons a  $0^\circ\text{K}$  é a chamada banda de valência. A banda imediatamente superior é a de condução.

Os intervalos de valores de  $\vec{k}$ , definidos pelas equações (I.4), delimitam as chamadas Zonas de Brillouin da rede cristalina em questão.

Para uma rede tridimensional com estrutura do tipo blenda de zinco, como o GaAs, a 1.ª zona de Brillouin se apresenta como um octaedro truncado, tal como mostra a figura(I.3), na qual também indicamos os principais pontos de simetria.

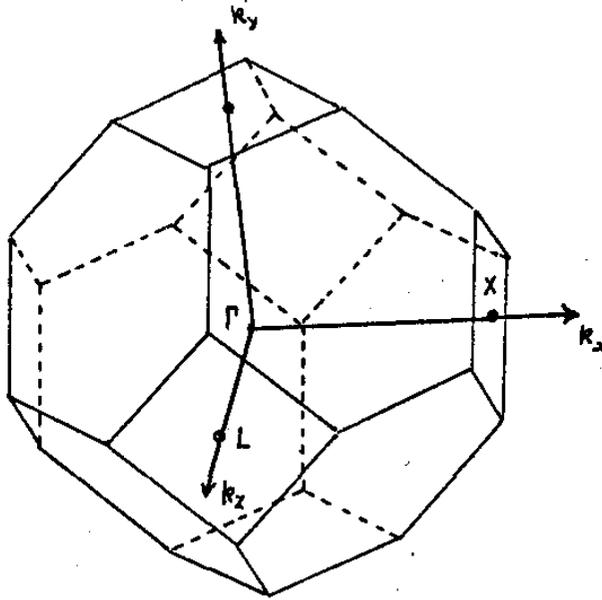


Figura I.3 - 1a. Zona de Brillouin, tridimensional , para o GaAs, com os principais pontos de simetria.

O ponto  $\Gamma$  corresponde ao centro da zona ( $\vec{k} = 0$ ) ; os pontos  $L$  e  $X$  correspondem à intersecção das bordas da zona com os eixos  $[1 1 1]$  e  $[1 0 0]$  respectivamente.

Um esquema da estrutura de banda para o GaAs é mostrado na figura (I.4).

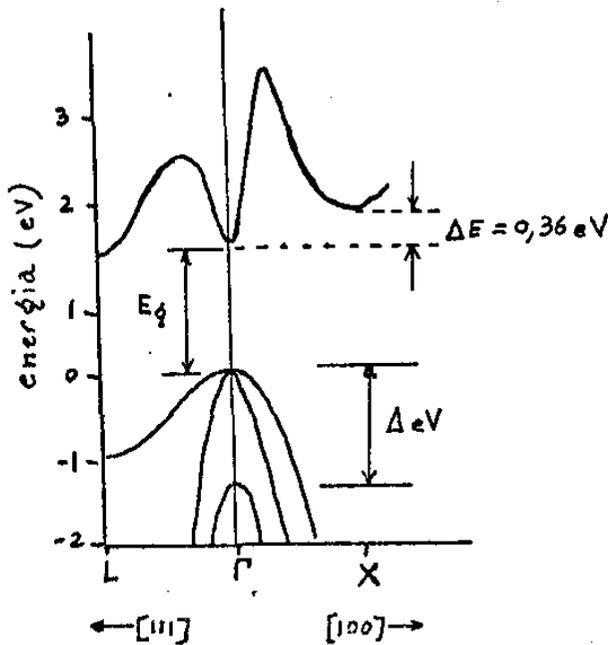


Figura I.4 - Estrutura de bandas para o GaAs.

O GaAs é um semiconductor de transição direta. Apresenta 3 mínimos na banda de condução, localizados nos pontos  $\Gamma$ ,  $X$  e  $L$ . O mínimo absoluto ocorre no ponto  $\Gamma$  ( $\vec{k} = 0$ ).

As bandas de valencia são triplas: banda leve e banda pesada, degeneradas em  $\vec{k} = 0$  e a terceira banda gerada pela interação spin-órbita, distanciada de  $\vec{k} = 0$  por uma energia  $\Delta$  eV = 0,34 eV.

### I.3 - Massa Efetiva.

O portador dentro de um cristal é acelerado em relação à rede cristalina, quando aplicamos um campo elétrico ou magnético, comportando-se como se sua massa fosse igual à uma massa efetiva ( $m^*$ ) definida pelo seguinte tensor:

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E_k}{d_{ki} d_{kj}} \quad (\text{I.5})$$

onde  $i, j$  caracterizam 3 componentes, por exemplo,  $(x, y, z)$ .

Através de experiências de ressonância de ciclotron é possível a determinação do tensor de massa efetiva, sabendo-se que a frequência de ciclotron ( $f$ ) está relacionada com a carga do portador ( $q$ ), sua massa efetiva ( $m^*$ ) e o campo magnético ( $B$ ), através de:

$$f = \frac{2\pi e B}{m^*} \quad (\text{I.6})$$

Em GaAs, as massas efetivas, segundo Madelung<sup>(I.3)</sup>, para buracos leves, pesados e buracos originários da interação spin-órbita, valem respectivamente  $0,12 m_0$ ,  $0,50 m_0$  e  $0,20 m_0$ , onde  $m_0$  é a massa de repouso do elétron-livre.

### I.4 - Impurezas.

Mesmo um cristal puro (sem dopagem intencional) de GaAs, apresenta um número significativo de portadores livres,

que nos cristais puros crescidos rotineiramente é da ordem de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

De um modo geral os portadores livres originam-se à partir de uma "quebra" localizada da periodicidade do cristal, que pode ocorrer intencionalmente ou não.

A adição de certos átomos estranhos ao cristal (impurezas) em concentrações controladas, introduz defeitos, substituindo átomos da rede cristalina (impurezas substitucionais) ou então ocupando posições entre os átomos da rede (impurezas intersticiais).

A situação mais comum acontece quando a impureza possui um número atômico  $Z$  diferente do número atômico  $Z_0$  do material hospede.

Se  $Z > Z_0$  a impureza será doadora e o material hospede será de tipo N ; se  $Z < Z_0$  teremos impurezas aceitadoras e material de tipo P.

Existem muitas exceções à esse tipo mais simples de impureza. No caso do GaAs ocorre que quando ele é dopado, por exemplo, com Cr , Ag , Mn e Fe torna-se de tipo P (aceitador), ao passo que dopando-o com S , Se , e Te , este tornar-se-a de tipo N (doador).

Algumas impurezas, dependendo de sua densidade e do tratamento térmico realizado durante a sua introdução nos cristais, podem tornar o mesmo semicondutor de tipo N ou P. São os chamados dopantes anfotéricos. Assim o Ge , Si e Sn , por exemplo, comportam-se dessa maneira no GaAs (I.4).

Do ponto de vista do modelo de bandas de energia, a inclusão das impurezas provoca o aparecimento de um nível de energia na região proibida, de largura  $E_g$ .

No semicondutor de tipo P, tal nível situa-se próximo da banda de valência, a uma energia  $E_a$  medida à partir de  $\vec{k} = 0$ , conforme o esquema da figura I.5 .

Por ser aceitador, esse nível pode capturar elétrons excitados termicamente das bandas de valência, criando então buracos nessa banda, os quais serão os principais responsáveis pela condução elétrica no material, quando aplicamos, por exemplo, um campo elétrico  $\vec{E}$ .

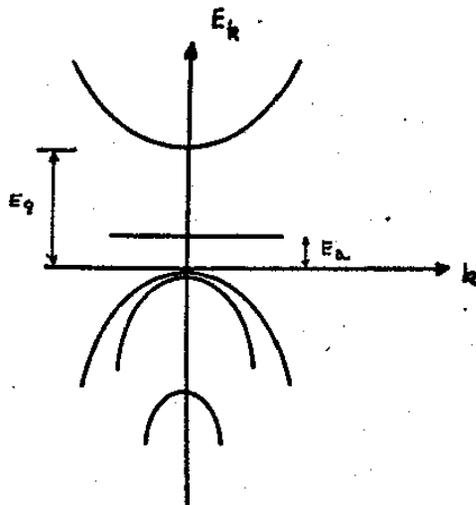


Figura I.5 - Esquema da localização do nível aceitador num semiconductor de tipo P.

## II - EFEITO HALL.

Seja um condutor ao qual se aplica uma corrente cujo vetor densidade é  $\vec{J}$ , imerso em um campo magnético uniforme  $\vec{B}$ , perpendicular a  $\vec{J}$ . Nessas condições verifica-se o aparecimento do campo elétrico de Hall,  $\vec{E}_H$ , na direção perpendicular a  $\vec{J}$  e  $\vec{B}$ .

Tal efeito foi detectado no final do ano de 1879 por E.H.Hall (II.1) usando uma folha de ouro. Foi verificado, também, que o módulo do campo elétrico era proporcional ao produto da densidade de corrente pela componente do campo magnético normal ao plano contendo a corrente e o campo elétrico, isto é,

$$\vec{E}_H = R_H \vec{J} \times \vec{B} \quad (II.1)$$

onde  $R_H$  é a constante de Hall.

### II.1 - Constante, ângulo e mobilidade de Hall.

Consideremos um semiconductor de tipo P, montado conforme esquema da figura II.1.

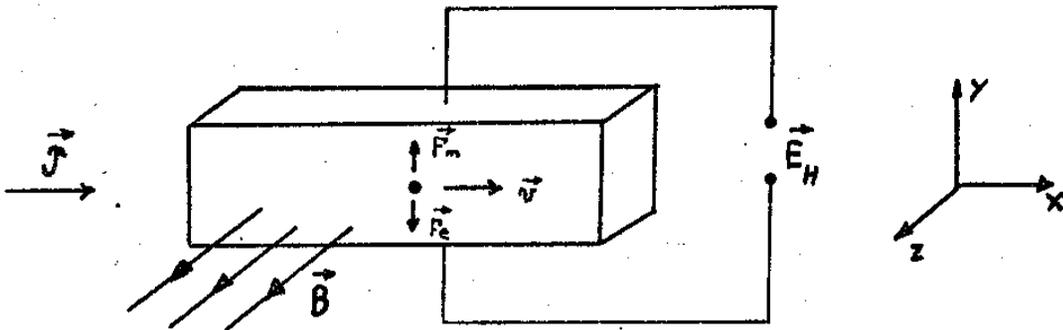


Figura II.1 - Esquema de uma montagem para constatação do efeito Hall em um semiconductor de tipo P.

Supondo que todos os portadores tenham a mesma velocidade  $\vec{v}$  e carga elétrica  $+q$ , e que o valor do campo magnético seja  $\vec{B}$ , sobre os portadores age a Força de Lorentz, dada por :

$$\vec{F}_m = q (\vec{v} \times \vec{B}) \quad (II.2)$$

Os portadores são então desviados em uma direção perpendicular ao plano de  $\vec{v}$  e  $\vec{B}$ , acumulando-se num dos lados da amostra. Surge assim uma força elétrica  $\vec{F}_e = q\vec{E}$ , que se opõe à força magnética de Lorentz,  $\vec{F}_m$ , contrabalançando-a. Como consequência a corrente elétrica  $\vec{i}_x$  passa a fluir normalmente.

A condição para o balanço de forças é :

$$q (\vec{v} \times \vec{B}) = q\vec{E} \quad (\text{II.3})$$

A densidade de corrente  $\vec{J}$  é dada por :

$$\vec{J} = p q \vec{v} \quad (\text{II.4})$$

onde  $p$  = concentração de buracos.

Da equação (II.3), temos que

$$q E_y = q B_z v_x$$

onde a velocidade de deriva  $v_x$  é dada por :

$$v_x = \frac{J_x}{p q} \quad (\text{II.5})$$

Então obtemos

$$E_y = \frac{B_z J_x}{p q}$$

e da equação (II.1)

$$R_H = \frac{1}{p q} \quad (\text{II.6})$$

Assim a constante de Hall é inversamente proporcional à concentração de portadores  $p$ .

A expressão correta para a constante de Hall, entretanto, inclui um fator  $\alpha$ , relacionado com o mecanismo de espalhamento dos portadores de carga :

$$R_H = \alpha \frac{1}{p q} \quad (\text{II.7})$$

O valor de  $\alpha$  está compreendido entre 1 e 2. Para o espalhamento pela rede, por exemplo,  $\alpha = 3\pi/8 = 1,18$ ; para o espalhamento por impurezas ionizadas  $\alpha = 315\pi/512 = 1,93$ .

A condutividade  $\sigma$  do material expressa-se por :

$$\sigma = p q \mu_p \quad (\text{II.8})$$

onde  $\mu_p$  = mobilidade dos buracos.

Define-se uma quantidade  $\mu_H$  com dimensão de mobilidade, a chamada mobilidade de Hall, através de :

$$\mu_H = R_H \sigma \quad (\text{II.9})$$

A mobilidade de Hall está relacionada com o fator  $\alpha$  e com a mobilidade definida em termos da condutividade, por meio da relação :

$$\mu_H = \alpha \mu_p \quad (\text{II.10})$$

A componente do campo elétrico que é paralela à direção da corrente, é dada por :

$$E_x = \frac{J_x}{p q \mu_p} \quad (\text{II.11})$$



O ângulo formado pela direção da corrente com a direção do campo elétrico resultante é o chamado ângulo de Hall.

Do esquema acima temos :

$$\tan \theta_H = \frac{E_y}{E_x} \quad (\text{II.12})$$

Usando as equações (II.1) e (II.8) e lembrando que

$\vec{J} = \sigma \vec{E}$ , resulta

$$\tan \theta_H = B_z \mu_p \quad (\text{II.13})$$

Interessa-nos obter uma condição que nos permita estabelecer um limite de campo magnético, suficientemente fraco para que  $E_y \rightarrow 0$ .

De (II.12) temos que  $\tan \theta_H \rightarrow 0$ , logo  $\theta_H \ll 1$ .

Obtemos então a condição procurada :

$$\mu_p B_z \ll 1 \quad (\text{II.14})$$

Putley (II.4) apresenta o valor de  $\mu_p$  para o GaAs como sendo de  $400 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ , a  $300^\circ\text{K}$ . Isso implica em que  $B \ll 25\text{KG}$ ,

indicando o limite máximo de campo magnético que podemos utilizar em nossas medidas.

## II.2 - Constante de Hall para 2 tipos de portadores.

Consideraremos a existência de uma concentração de buracos leves ( $p_1$ ) e pesados ( $p_2$ ) com valores de mobilidades de condutividade respectivamente  $\mu_1$  e  $\mu_2$ , dentro do material.

Assumiremos que suas massas efetivas sejam escalares e que os portadores tenham a mesma velocidade de deriva  $\vec{v}$ .

A densidade de corrente  $\vec{J}$  resultante, quando se aplica um campo elétrico  $\vec{E}$ , é dada por :

$$\vec{J} = q \vec{E} (p_1 \mu_1 + p_2 \mu_2) \quad (\text{II.15})$$

Considerando-se o campo magnético fraco ( $\mu_p B \ll 1$ ), a constante de Hall será dada por (II.2) :

$$R_H = \frac{\alpha}{q} \frac{p_1 + p_2 \left( \frac{\mu_2}{\mu_1} \right)^2}{\left( p_1 + p_2 \frac{\mu_2}{\mu_1} \right)^2} :$$

ou

$$R_H = R_{H1} \frac{1 + \frac{p_2}{p_1} \left( \frac{\mu_2}{\mu_1} \right)^2}{\left( 1 + \frac{p_2}{p_1} \frac{\mu_2}{\mu_1} \right)^2} \quad (\text{II.16})$$

$$\text{com } R_{H1} = \frac{\alpha}{q p_1}$$

## II.3 - Métodos de medida.

Suponhamos uma amostra de material em forma de barra, conforme a figura II.2 . Estamos interessados na medida da resistividade e do efeito Hall no material.

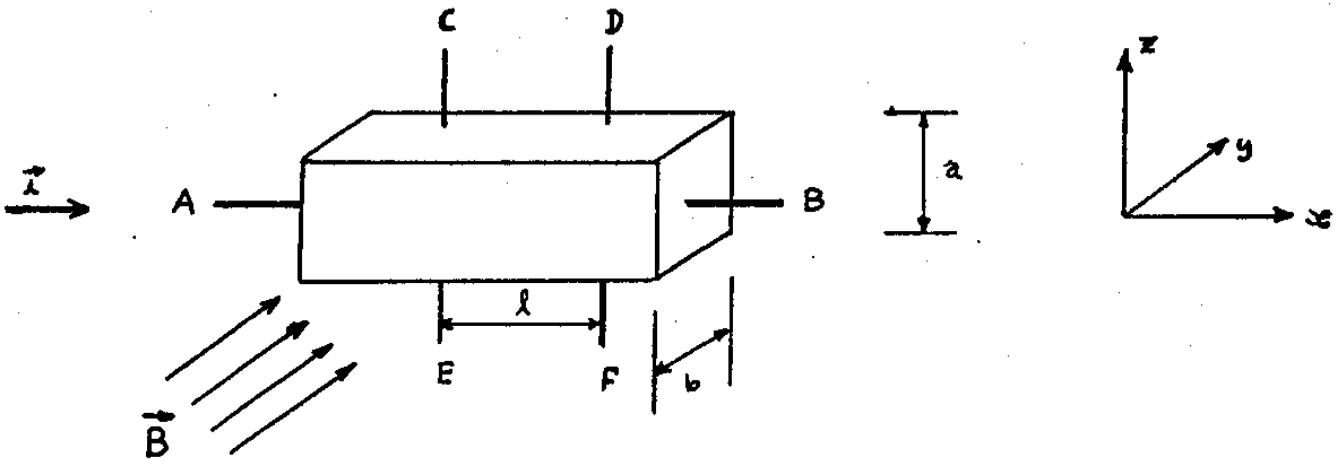


Figura II.2 - Esquema da montagem convencional para medida de resistividade e efeito Hall.

Medindo a tensão  $V$  entre os contatos C e D ou E e F, a resistividade  $\rho$  ser dada por :

$$\rho = \frac{V}{i} \frac{a \cdot b}{l} \tag{II.17}$$

Aplicando-se um campo magntico  $\vec{B}$  na direo y, aparece o campo de Hall,  $\vec{E}_H$ , na direo z , medido entre os contatos C e E ou D e F :

$$E_H = \frac{V_H}{a} = R_H J_x B_y$$

e portanto  $R_H = \frac{V_H}{J_x B_y a}$

Desse modo a concentrao de portadores  $p$  pode ser determinada atravs de :

$$p = \frac{V_H q b}{B i} \tag{II.18}$$

II.3b - Método de Van der Pauw.

Em 1958, L. J. van der Pauw (II.3) desenvolveu um método que permite a medida da resistividade e do efeito Hall em amostras planas sem geometria definida.

Para tanto, exige-se com relação aos contatos que :

- a) estejam no contorno da amostra ;
- b) sejam pequenos em relação ao tamanho da amostra.

Com relação à amostra, exige-se que :

- a) tenha espessura homogênea ;
- b) sua superfície não tenha buracos isolados.

Define-se a resistência  $R_{AB,CD}$  como o quociente da diferença de potencial entre os contatos D e C ( $V_D - V_C$ ) pela corrente entre os contatos A e B, conforme a figura II.3. Analogamente definimos  $R_{BC,DA}$  e  $R_{AC,DB}$ .

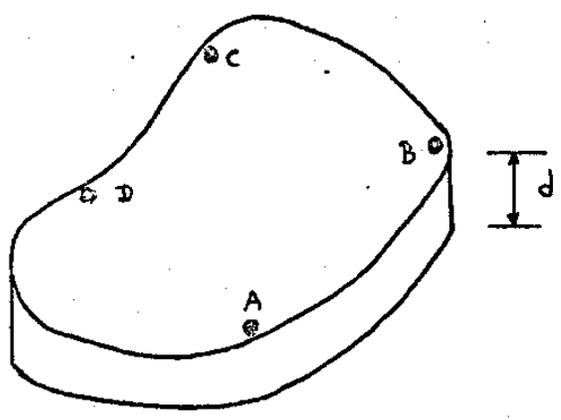


Figura II.3 - Distribuição dos contatos na amostra para o método de Van der Pauw.

Sendo  $d$  a espessura da amostra, a resistividade  $\rho$  é dada por :

$$\rho = \frac{\pi d}{2 \ln 2} (R_{AB,CD} + R_{BC,DA}) f \left( \frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right) \quad (II.19)$$

A função  $f$  satisfaz a relação :

$$f \operatorname{arc} \cosh \left[ \frac{1}{2} \exp \left( \frac{\ln 2}{f} \right) \right] = \frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}$$

Na figura II.4 mostramos a função  $f$  representada como função da razão  $R_{AB,CD} / R_{BC,DA}$ .

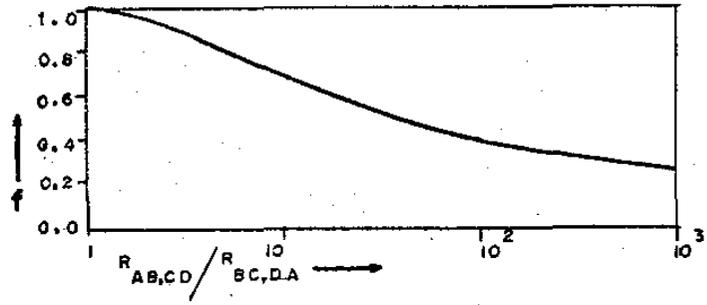


Figura II.4 - Representação de  $f$  em função de  $R_{AB,CD} / R_{BC,DA}$ .

Aplicando um campo magnético  $B$  perpendicular à superfície da amostra, aparecerá a tensão de Hall, ocasionando assim uma mudança na resistência  $R_{AC,BD}$  ( $\Delta R_{AC,BD}$ ) devido ao campo.

A constante de Hall será dada por:

$$R_H = \frac{d \Delta R_{AC,BD}}{B} \quad (II.20)$$

e a mobilidade de Hall pode ser obtida através de

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho} \quad (II.21)$$

Existem fatores de correção para os erros relativos introduzidos pelos contatos se os mesmos não satisfizerem as condições (a) e (b) especificadas anteriormente. É proposta uma geometria para a amostra, em formato de "trevo", que diminua a influência dos contatos nas medidas.

### II.4 - Concentração de portadores em função da temperatura.

A probabilidade de que um estado de energia  $E$ , esteja ocupado por um elétron a uma determinada temperatura  $T$  é dada pela função distribuição de Fermi-Dirac :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp \left[ \frac{E - E_F}{KT} \right]} \quad (II.22)$$

onde  $E_F$  é a energia de Fermi, correspondendo a uma pro

abilidade de ocupação igual à 0,5.

A probabilidade de que exista um buraco em um nível de energia E, a uma dada temperatura T, é obtida por :

$$f_p(E) = 1 - f(E) \tag{II.23}$$

A densidade de estados, por unidade de volume, na banda de valência, é dada por:

$$g_p(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left[ \frac{2m^*}{h^2} \right]^{3/2} (E_V - E)^{1/2} \tag{II.24}$$

onde  $m^*$  é a massa efetiva de densidade de estados para buracos.

Conhecida a probabilidade de ocupação dos estados na banda de valência,  $f_p(E)$ , e a densidade de estados disponíveis nessa banda,  $g_p(E)$ , podemos calcular a concentração dos portadores,  $p$ , através da integral :

$$p = \int_{-\infty}^{E_V} f_p(E) g_p(E) dE \tag{II.25}$$

Na situação em que a concentração de impurezas no semicondutor não é suficiente para que o nível de Fermi se aproxime muito da banda de valência (distribuição não degenerada), a equação (II.23) pode ser escrita da seguinte maneira :

$$f(E) = 1 - \exp -(E_F - E)/kT \tag{II.26}$$

onde o 2º termo do 2º membro corresponde à probabilidade de ocupação,  $f_p(E)$ , de um nível de energia E por um buraco. Usando esse valor, juntamente com o valor da densidade de estados,  $g_p(E)$ , dado por (II.24), podemos calcular o valor da integral (II.25), obtendo a concentração de buracos na banda de valência, em função da temperatura :

$$p = N_v \exp -(E_F - E)/kT \tag{II.27}$$

$$\text{onde } N_v = 2 \left[ \frac{2m^*kT}{h^2} \right]^{3/2} \tag{II.28}$$

é a chamada densidade equivalente de estados na banda de valência.

II.5 - População de buracos em um semiconductor dopado, em função da concentração de impurezas.

Consideremos um semiconductor dopado, não degenerado, parcialmente compensado. Seja  $N_a$  a densidade de aceitadores e  $N_d$  a densidade de doadores, presentes no semiconductor. Seja, ainda,  $N_a > N_d$  (material de tipo P), conforme a figura II.5.

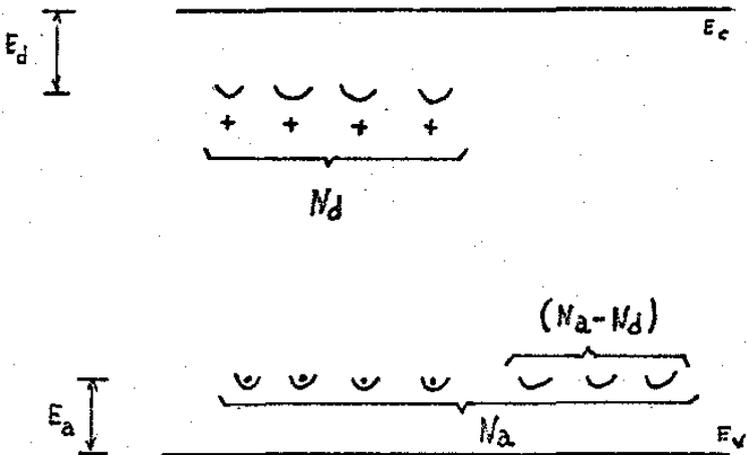


Figura II.5 - Esquema plano de um semiconductor de tipo P, parcialmente compensado.

Uma parte dos aceitadores recebe elétrons dos doadores, de modo que restam  $(N_a - N_d)$  aceitadores que podem receber elétrons, térmicamente excitados da banda de valência, e como consequência gerar nela  $p$  buracos, que serão os principais responsáveis pela condução elétrica no material, quando se aplica um campo elétrico  $\vec{E}$ .

A densidade de aceitadores ionizados,  $N_{ai}$ , é expressa por :

$$N_{ai} = p + N_d = \frac{N_a}{1 + g^{-1} \exp \left\{ \frac{E_v + E_a - E_F}{k T} \right\}} \quad (II.29)$$

onde  $g$  = fator de degenerescência do spin do nível aceitador.

Assim a razão entre a densidade de aceitadores ionizados,  $N_{ai}$ , e a densidade de aceitadores neutros,  $N_{an} = N_a - N_{ai}$ , é dada por :

$$\frac{N_{ai}}{N_{an}} = \frac{1}{g} \exp \left\{ \frac{-E_a + E_F + E_v}{k T} \right\} \quad (II.30)$$

ou

$$\frac{(p+N_d)}{(N_a-N_d-p)} = \frac{1}{g} \exp \left[ \frac{-E_a + E_F + E_v}{kT} \right]$$

que usando o resultado (II.27) se torna :

$$\frac{p(p+N_d)}{(N_a-N_d-p)} = \frac{1}{g} N_v \exp \left[ \frac{-E_a}{kT} \right] \quad (\text{II.31})$$

Examinando as equações da densidade de estados por unidade de volume (II.24) e da densidade equivalente de estados (II.28) na banda de valência, nota-se que os resultados que obtivemos estão relacionados com o valor de uma massa efetiva, associada com a banda que estamos estudando.

Considerando a existência, no semiconductor, de dois tipos de bandas de valência, uma de buracos leves,  $p_1$ , e a outra de buracos pesados,  $p_2$ , a extensão dos resultados anteriores é imediata. Assim a densidade de buracos leves e pesados obedece à seguinte relação :

$$\frac{(p_1+p_2)(p_1+p_2+N_d)}{N_a-N_d-(p_1+p_2)} = \frac{1}{g} (N_{v1}+N_{v2}) \exp \left[ \frac{-E_a}{kT} \right] \quad (\text{II.32})$$

onde as densidades equivalentes de estados nas bandas de buracos leves,  $N_{v1}$ , e pesados  $N_{v2}$ , são dadas por :

$$N_{v1} = 2 \left[ \frac{2 m_1^* kT}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}} \quad (\text{II.33})$$

$$N_{v2} = 2 \left[ \frac{2 m_2^* kT}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}}$$

com  $m_1^*$  e  $m_2^*$  sendo as massas efetivas para os buracos leves e pesados, respectivamente.

### III - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.

#### III.1 - Amostras.

As amostras foram crescidas nos laboratórios da Bell Telephone pelo Prof. Sergio A.B. Bilac, a quem agradeço pelo empréstimo das mesmas, bem como pelas informações sobre a técnica de crescimento utilizada.

#### III.1a - Substrato.

Todas as camadas foram crescidas sobre um substrato de GaAs dopado com Cr, cuja superfície corresponde ao plano {100}.

O GaAs quando dopado com Cr exibe altíssima resistividade, tipicamente da ordem de  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  (III.1) a  $T = 300^\circ\text{K}$ .

O Cr introduz um nível aceitador profundo no cristal, localizado a 838 meV acima da banda de valência, de acordo com medidas recentes de fotoluminescência (III.2), portanto próximo da metade da banda proibida do GaAs, de energia  $E_g = 1,43 \text{ eV}$  a  $300^\circ\text{K}$  (III.3). Esse nível atua como armadilha, capturando portadores livres.

Essas características fazem com que entre os metais de transição, o Cr seja o ideal para a preparação de substratos semi-isolantes, de tipo P, de GaAs.

Em nossas amostras usou-se um substrato fabricado pela Laser Diode Labs, cuja resistividade a  $300^\circ\text{K}$  é de aproximadamente  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ .

A superfície é polida pouco antes do início do crescimento com uma solução de bromo-metanol na proporção de 1:100, até atingir a espessura desejada (cerca de 300  $\mu\text{m}$ ). As dimensões típicas do substrato são de 5mm x 6mm.

#### III.1b - Camadas.

As camadas foram obtidas por epitaxia horizontal a partir da fase líquida, sendo suas espessuras típicas da ordem de 12  $\mu\text{m}$ . O método usado foi o descrito por Panish et al (III.4).

O crescimento foi realizado num reator de tubo de

quartzo no interior do qual existe um bote de grafite (de alta densidade e de grãos finos) de alta pureza. O bote é equipado com uma régua deslizante, também de grafite, que suporta os substratos sobre os quais se faz o crescimento e os movimenta quando necessário. Mantem-se interiormente ao reator uma atmosfera circulante de  $H_2$  purificado por difusão em liga de Pt-Pd, cuja finalidade é evitar a presença de oxigênio durante todo o processo de crescimento (figura III.1).

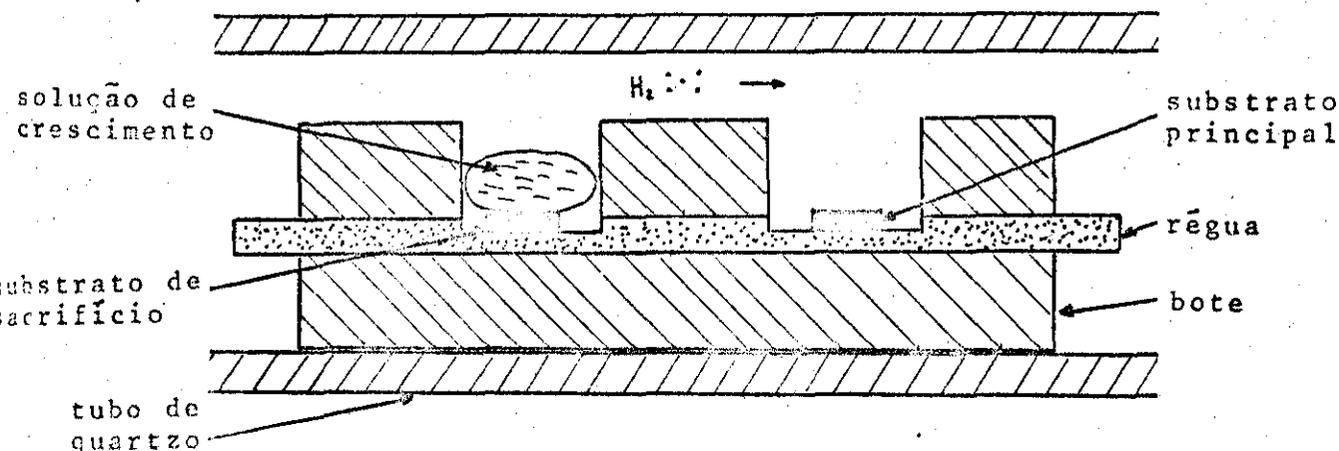


Figura III.1 - Esquema do reator de tubo de quartzo.

### III.1c - Técnica de crescimento.

A solução de crescimento consiste de Ga ultra puro (6N) e GaAs policristalino, nominalmente puro, com uma concentração de impurezas de aproximadamente  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . O GaAs tem a função de saturar a solução com As, na temperatura de crescimento (aproximadamente  $800^\circ\text{C}$ ).

Como dopante é adicionado Mn (4N) em diferentes proporções.

Usando a técnica da régua deslizante podemos trabalhar com dois substratos.

Primeiramente um deles é colocado em contato com a solução de crescimento a uma temperatura de  $805,0^\circ\text{C}$ . Esse substrato, que chamaremos de sacrifício, é usado para estabilizar a parte inferior da solução, isto é, manter sempre o equilíbrio termodinâmico entre as fases sólida e líquida, na temperatura de crescimento. Assim evitamos a super ou sub-saturação do líquido, condição esta que poderia prejudicar o início do

crescimento no substrato principal, afetando o crescimento da camada.

Outro fator que afeta negativamente o crescimento é a razão variável de incorporação de dopante no início do crescimento.

A teoria do crescimento "limitado por difusão" prevê uma concentração grande de dopantes logo no início do crescimento, resultando em uma inomogeneidade de dopagem com a profundidade da camada. Durante o crescimento, a deposição contínua da fase sólida sobre o substrato, provoca uma diminuição da concentração de sólido na interface de crescimento.

Quando é atingida uma razão de crescimento constante, a incorporação de dopante na camada em formação se faz pelo mecanismo semelhante ao de difusão, através da interface, a qual possui sempre uma quantidade de dopante menor que o líquido (III.5).

O substrato de sacrifício é então usado para crescer uma primeira camada, o que é conseguido baixando-se a temperatura de 805,0°C até 802,0°C, a uma razão de 1/4 °C min<sup>-1</sup>.

A seguir a régua é empurrada e colocamos o substrato principal em contato com a solução, onde o crescimento continua, à medida que abaixamos a temperatura. Nessas condições obtemos uma razão de crescimento de 1µm/°C.

Ao se atingir uma temperatura correspondente à espessura desejada (tipicamente 12 µm) o substrato é separado da solução e posteriormente retirado do forno.

### III.2 - Equipamento Experimental.

Para as medidas de resistividade e efeito Hall em função da temperatura, usamos a montagem apresentada na figura III.2.

O criostato "Mèric" utilizado, cujo esquema é apresentado na figura III.3, opera com N<sub>2</sub> líquido, permitindo medidas no intervalo 77°K - 300°K. Apresenta janelas de quartzo para medidas ópticas. Um tubo central liga a câmara de resfriamento do porta-amostra ao exterior, sendo dotado de uma pequena válvula que permite a circulação controlada de N<sub>2</sub> gasoso.

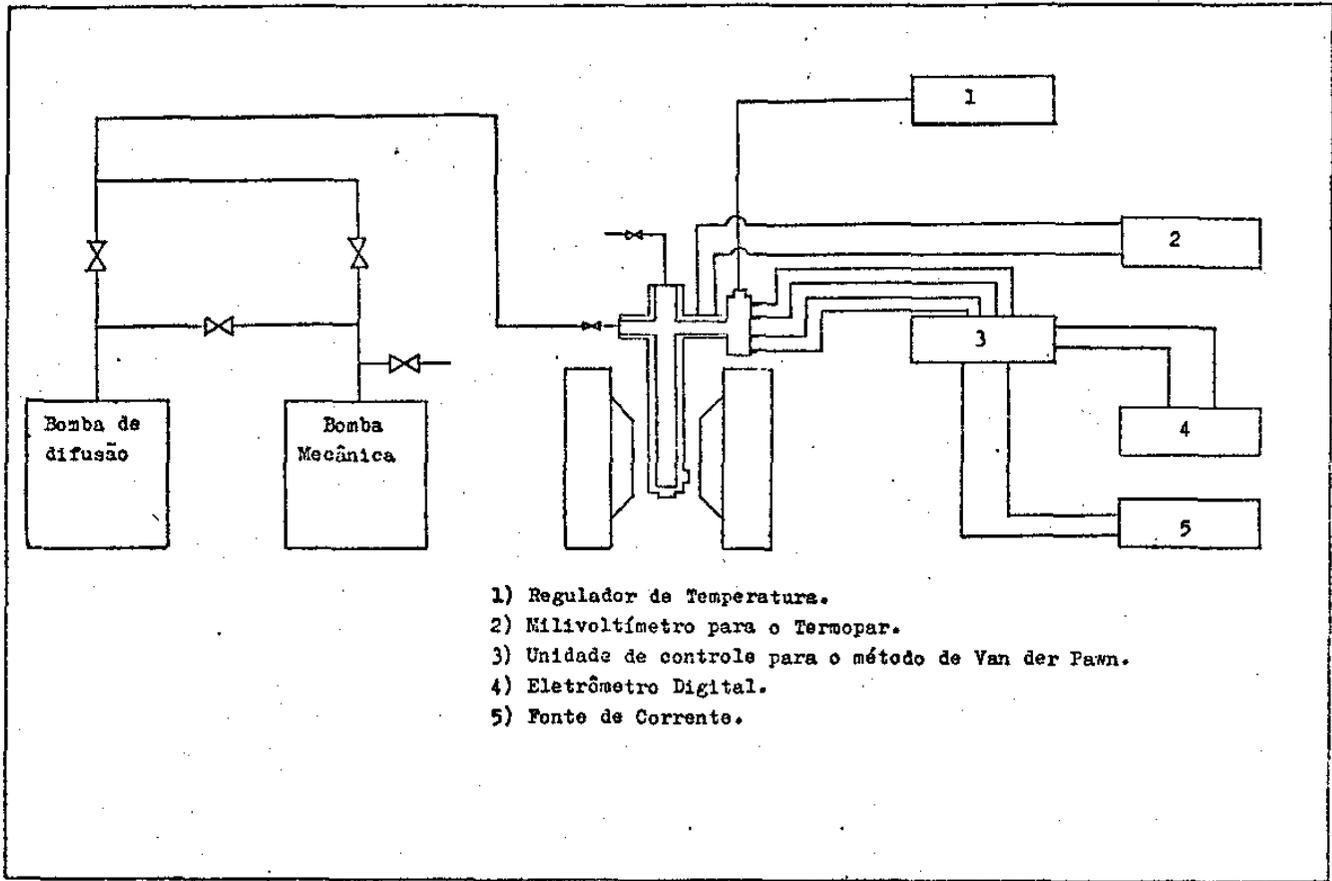


Figura III.2 - Esquema da montagem utilizada para as medidas com N<sub>2</sub> líquido.

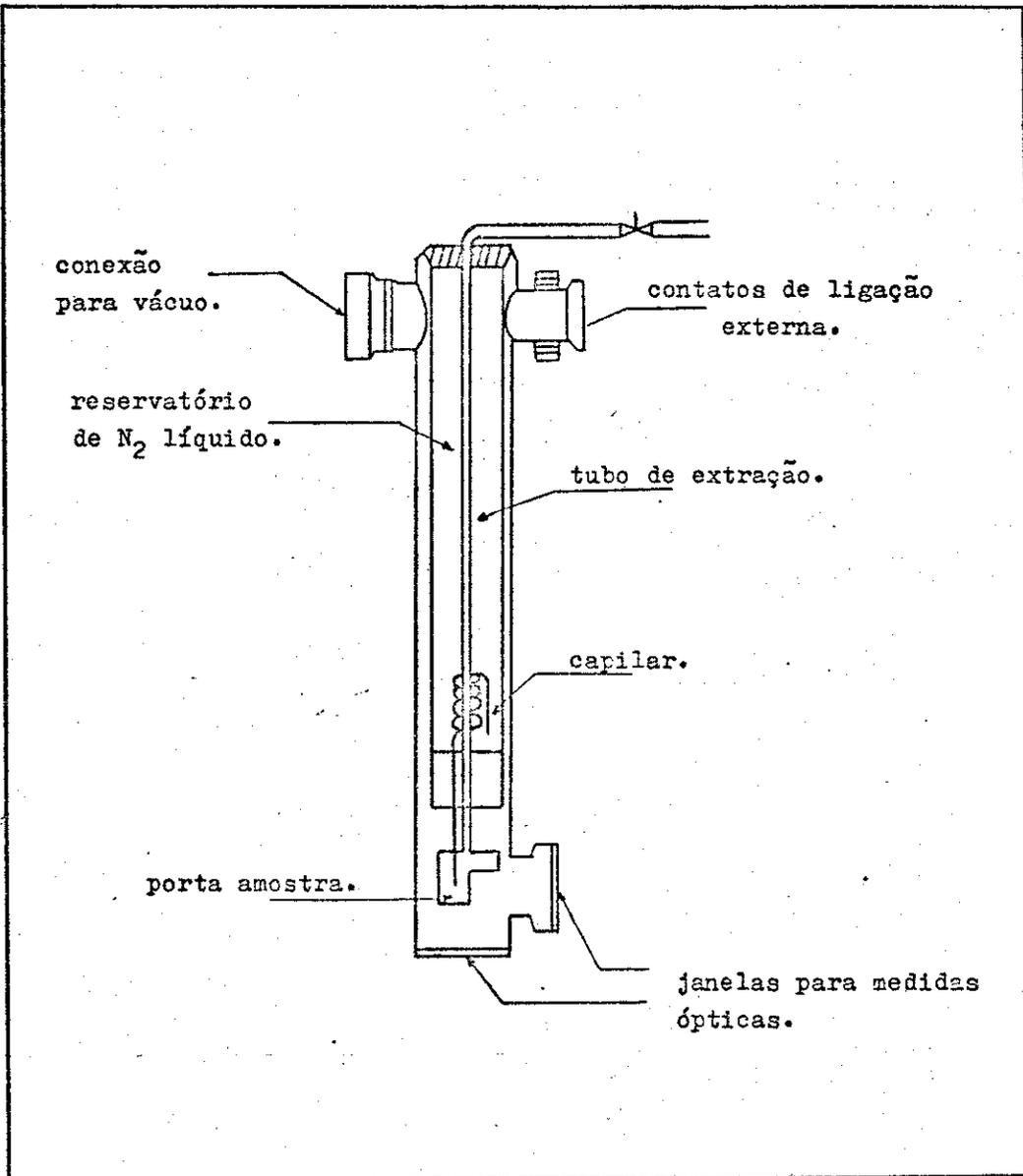


Figura III.3 - Esquema do criostato "MERIC".

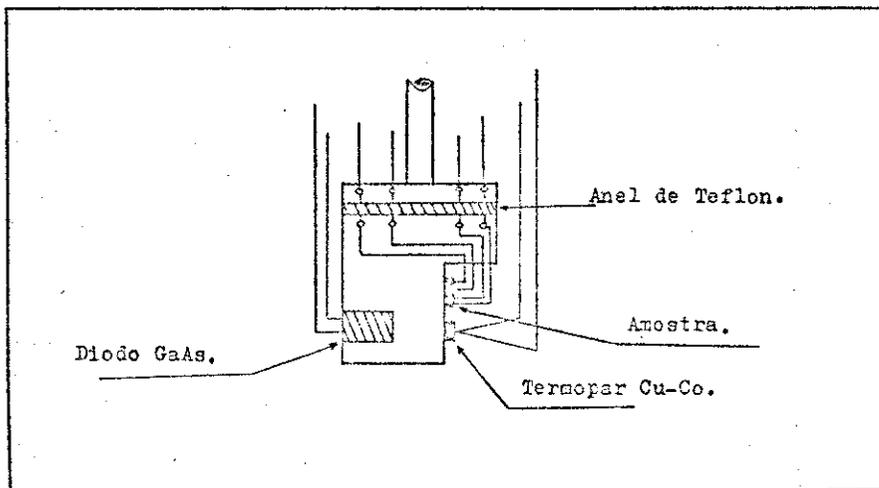


Figura III.4 - Esquema do porta-amostra.

O porta-amostra apresentado na figura III.4 , é feito de cobre e soldado à extremidade do "dedo-frio" do criostato ; possui um diodo de GaAs sensor de temperatura e está ligado a uma resistência de aquecimento.

Os fios de ligação foram soldados em terminais inseridos em um anel de Teflon que envolve a extremidade do "dedo-frio" do criostato. Desse anel também partem os fios instalados permanentemente no criostato e que fazem a ligação com o exterior. Com isso a substituição das amostras é facilitada.

A amostra é instalada juntamente com um termopar, lado a lado, fixados com graxa de silicone.

O termopar tem a função de verificar se a temperatura indicada pelo diodo corresponde à medida da temperatura na região próxima à amostra. Para temperaturas inferiores a 90°K encontramos pouca discrepância entre as duas (cerca de 1°K de diferença). Acima de 90°K havia concordância.

O termopar usado é de cobre-constantan, tendo como ponto de referência o N<sub>2</sub> líquido.

A tensão, correspondente à temperatura medida, é lida com o auxílio de um multímetro eletrônico (PHILIPS PN 2404).

Após a amostra montada e o criostato fechado é baixada a pressão em seu interior, até aproximadamente 10<sup>-4</sup> Torr , utilizando-se um grupo de vácuo com bomba mecânica e de difusão (EDWARDS).

Na região do porta-amostra existe um reservatório de carvão ativado que quando resfriado com N<sub>2</sub> líquido, funciona como "armadilha" para moléculas de gases ainda presentes no interior do criostato, capturando-as por adsorção e baixando mais rapidamente a pressão interna. Comumente atingíamos 10<sup>-5</sup> Torr. Nessa ocasião é fechada a válvula do criostato e desacoplado o sistema de bombeamento. A partir de então podemos trabalhar independentemente.

Para as medidas elétricas construímos uma unidade de comutação para o uso do método de Van der Pauw. Consiste de uma caixa de alumínio com conectores BNC e dotada de uma chave seletora de 3 posições.

As ligações internas foram feitas de modo que, apenas mudando a posição da chave seletora, intercambiávamos os contatos de aplicação da corrente e leitura de tensão, obtendo

os valores de  $R_{AB,CD}$ ,  $R_{BC,DA}$  e  $R_{AC,BD}$  (definidos anteriormente em II.4.2) mais rapidamente.

A corrente é fornecida por uma fonte de corrente constante (KEITHLEY 225) com opções de valores desde 0,1 nA até 100 mA.

As leituras das tensões são efetuadas com um eletrômetro digital (KEITHLEY 616) cuja impedância de entrada é maior do que  $2 \times 10^{14} \Omega$ .

A variação e estabilização da temperatura durante as medidas, é programada externamente com um regulador de temperatura (RD 4300 - L'AIR LIQUIDE) ligado ao diodo de GaAs e à resistênciade aquecimento do porta-amostra.

O campo magnético é fornecido por um sistema eletromagnético (V 7000 - VARIAN) que possibilita um campo de até 10 K Gauss, para um intervalo entre os polos de aproximadamente 8 cm.

### III.3 - Contatos Elétricos.

Consideremos o contato elétrico entre um metal M e um semiconductor SC. Duas situações podem ocorrer: o contato é feito com um metal tendo uma função trabalho menor do que o semiconductor ( $e\phi_M < e\phi_{SC}$ ) ou com um metal de função trabalho maior ( $e\phi_M > e\phi_{SC}$ ).

Na 1ª situação, ilustrada na figura III.5, forma-se uma região de depleção (ou inversão) e uma barreira de potencial  $e(\phi_{SC} - \phi_M)$  que são os responsáveis pelo efeito de retificação existente no contato metal-semiconductor (III.6).

No 2º caso, mostrado na figura III.6, ao invés de uma barreira de potencial, forma-se uma região de acumulação onde a concentração de buracos é maior do que a de aceitadores ionizados, criando uma carga espacial positiva, que origina a diferença de potencial de contato entre as duas substâncias.

Um contato ôhmico (sem efeitos de retificação) é conseguido, aparentemente, apenas quando eliminamos a barreira de potencia ( $e\phi_M = e\phi_{SC}$ ) ou quando tivermos uma camada de acumulação presente ( $e\phi_M > e\phi_{SC}$ ).

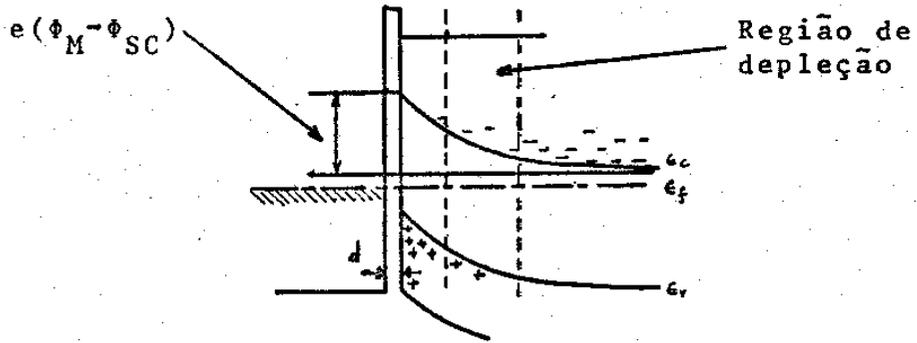


Figura III.5 - Formação da região de depleção.

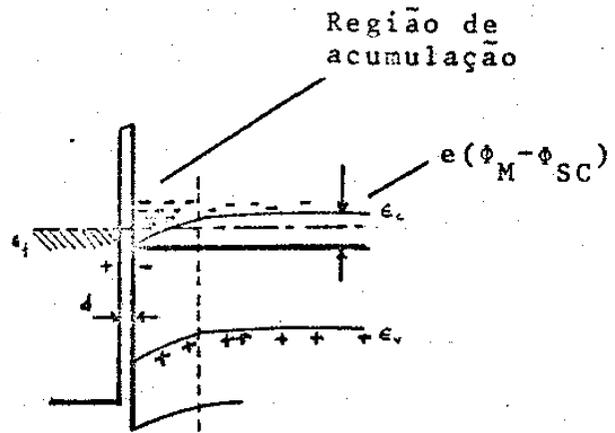


Figura III.6 - Formação da região de acumulação.

A experiência mostra, no entanto, que para o Si, por exemplo, a característica ôhmica é praticamente independente desses parâmetros (III.7).

A introdução dos estados superficiais proposta por Bardeen (III.3), explicou essa discrepância assumindo a existência de estados eletrônicos associados com a superfície, permanecendo na região proibida do semicondutor.

Tais estados podem originar-se de átomos de impurezas, camada de óxidos ou imperfeições estruturais na superfície. Havendo uma considerável densidade desses estados presentes no semicondutor, pode ocorrer a formação de regiões de depleção ou acumulação, melhorando conseqüentemente a característica ôhmica do contato metal-semicondutor.

Nossas amostras, imediatamente antes da colocação dos contatos elétricos, foram limpas com tricloroetileno, acetona, álcool etílico e água deionizada, sendo secas com jatos de mistura verde ( 92% N<sub>2</sub> , 8% H<sub>2</sub> ).

Pequenos pedaços de Índio (6N) foram fundidos em quatro extremidades da amostra, sob atmosfera neutra de mistura verde ; a amostra foi aquecida até cerca de 200°C e mantida nessa temperatura durante 20-30 segundos.

Fios de ligação foram soldados nesses contatos e ligados aos terminais existentes no anel de Teflon.

Um teste de verificação feito à temperatura ambiente e no N<sub>2</sub> líquido, revelou característica ôhmica satisfatória nas amostras, com exceção de uma delas, precisamente a menos dopada com Mn.

#### III.4 - Fontes de erros experimentais.

Se os dois contatos sobre os quais é feita a leitura da tensão ( $V_M$ ) não estiverem na mesma equipotencial, detectaremos uma tensão residual ( $V_R$ ) a qual pode mascarar a tensão de Hall ( $V_H$ ), que aparece quando da aplicação do campo magnético. Para eliminar essa influência, as medidas são tomadas com reversão da direção do campo magnético ( + e - ).

Simbolicamente teremos :

$$V_M^+ = V_R + V_H^+ \quad \text{e} \quad V_M^- = V_R - V_H^-$$

e portanto

$$2AV_H = V_M^+ - V_M^-$$

Os cálculos são feitos, então, usando-se a diferença entre os valores das tensões de Hall medidas.

A presença de gradiente de temperatura na amostra, pode gerar efeitos térmicos indesejáveis em nossas medidas , tais como os efeitos Ettingshausen, Seebeck , Nernst e Righi-Leduc. Para evitar esse tipo de dificuldade, a temperatura de toda a amostra deve permanecer constante. Tivemos o cuidado de manter um perfeito contato térmico entre a amostra e o porta-amostra, além de uma eficiente circulação de vapor de N<sub>2</sub> líquido pelo tubo de extração do criostato, assegurando uma constante refrigeração do porta-amostra. Além disso, a tomada de dados é feita após uma boa estabilização do controlador de temperatura.

A ação de radiação externa, aquecendo a amostra e ocasionando o aparecimento dos efeitos térmicos citados ou mesmo fotogerando portadores, é dificultada pela substituição das janelas de quartzo do criostato por discos de latão, que impedem a incidência direta desse tipo de radiação.

Há também erros intrínsecos ao processo de fabricação tais como a inomogeneidade e irregularidades superficiais da amostra, bem como aqueles devido ao tamanho, posição e não ôhmicidade dos contatos elétricos colocados, todos os quais se refletem no método utilizado.

#### IV - RESULTADOS EXPERIMENTAIS NO N<sub>2</sub> LÍQUIDO.

##### IV.1 - Resultados experimentais.

Os dados experimentais foram obtidos usando-se corrente e campo magnético contínuos. Usamos a técnica da inversão da corrente e do campo magnético. O valor do campo utilizado foi de 0,4 W/m<sup>2</sup>.

As figuras (IV.1) e (IV.2) apresentam respectivamente as variações do logaritmo da constante de Hall (R<sub>H</sub>) e da resistividade (ρ) com o inverso da temperatura absoluta (T).

Até 77°K não notamos a presença de nenhum valor máximo para R<sub>H</sub>, o que em geral caracterizaria uma região de transição entre processos de condução. Note-se que a amostra nº 1 foi medida somente até a temperatura de 95°K. Isso ocorreu devido a problemas de ohmicidade dos contatos elétricos, que são frequentes em amostras de alta resistividade.

As curvas de resistividade não evidenciaram qualquer mudança de inclinação a baixas temperaturas, o que também estaria associado com diferentes mecanismos de condução.

A figura (IV.3) apresenta a variação do logaritmo da mobilidade de Hall (μ<sub>H</sub>) com o logaritmo da temperatura absoluta (T). Os gráficos apresentam máximos situados em torno de 100°K. No intervalo de temperaturas compreendido entre 300°K - 100°K, assumiremos que a mobilidade segue uma lei do tipo :

$$\mu_H = A T^{-n} \tag{IV.1}$$

O valor de n é então obtido do coeficiente angular das curvas da figura (IV.3). Encontramos n compreendido entre 1,5 e 2,0.

##### IV.2 - Discussão dos resultados.

A obtenção da mobilidade em função da temperatura, nos fornece uma maneira de estudar o mecanismo de espalhamento nas amostras.

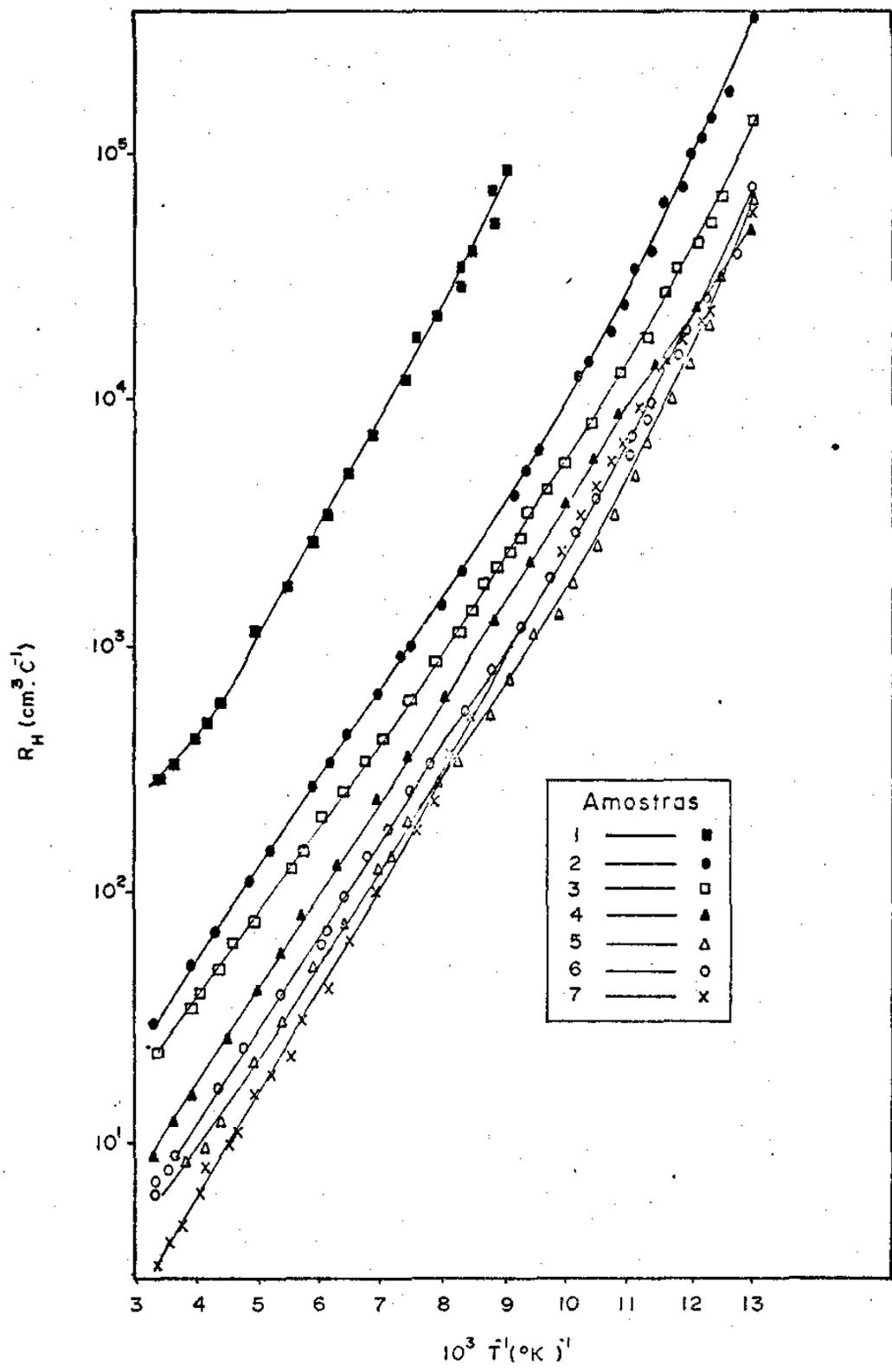


Figura IV.1 - Variação da constante de Hall,  $R_H$ , com o inverso da temperatura.

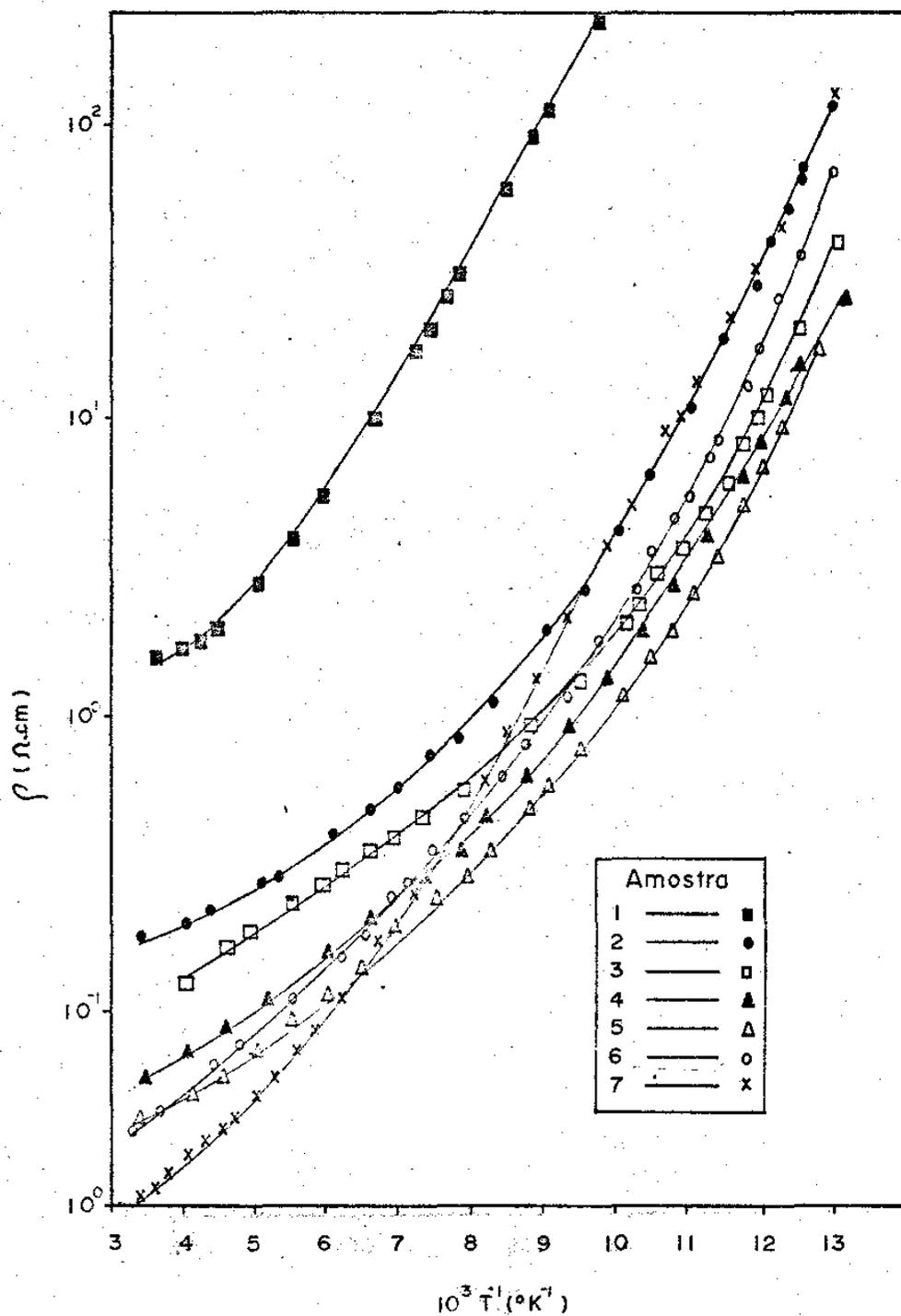


Figura IV.2 - Variação da resistividade,  $\rho$ , com o inverso da temperatura.

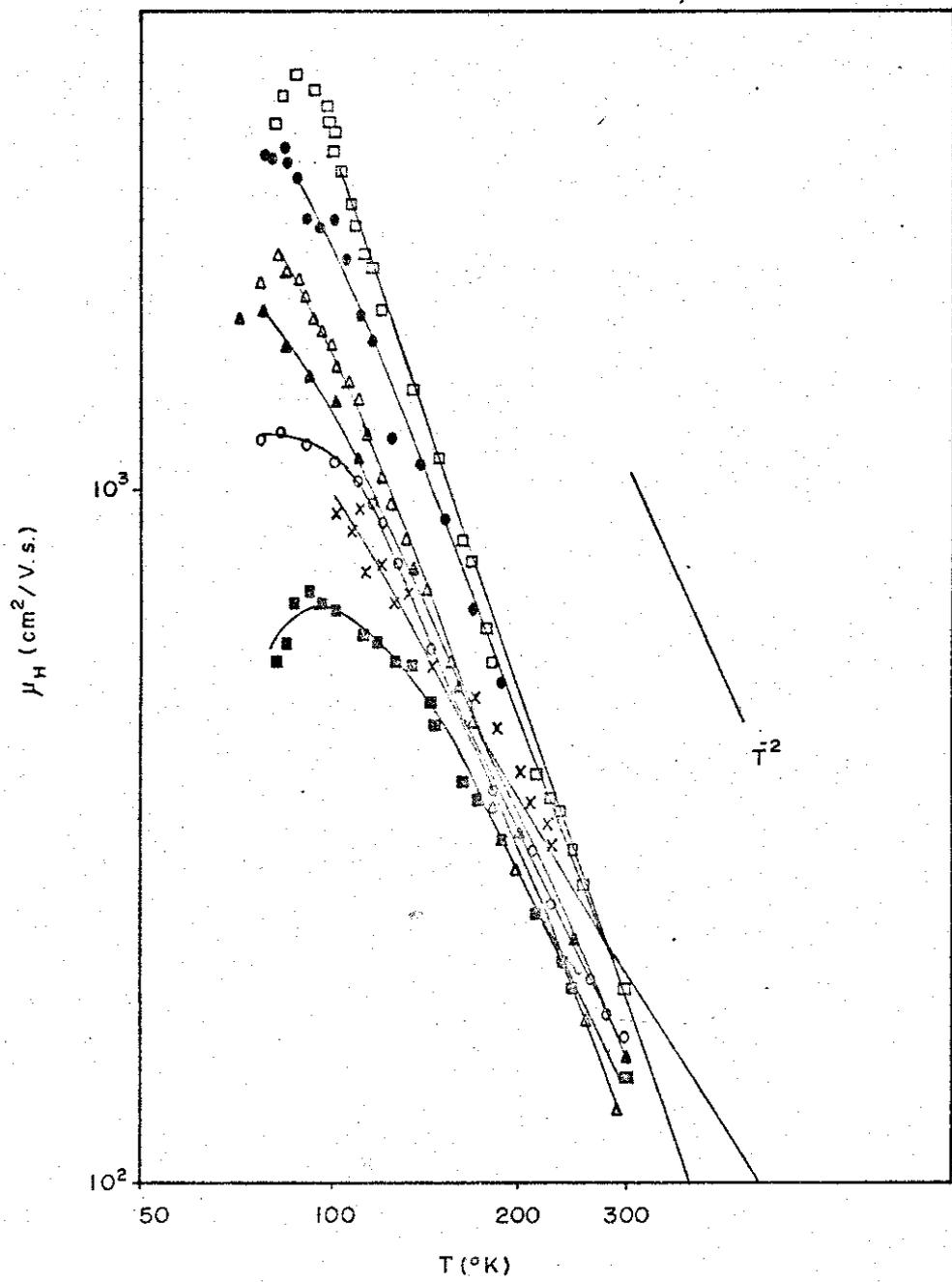


Figura IV.3 - Variação da mobilidade de Hall,  $\mu_H$ , com a temperatura.

Existem 3 tipos básicos de processos de espalhamento que podem ocorrer, caracterizando a mobilidade dos portadores (IV.1) :

- a) pela rede (modos acústico e polar) ;
- b) por impurezas (ionizadas e neutras) ;
- c) por dislocações.

Alguns aspectos da mobilidade dos portadores de carga nos compostos III-V, foram compilados e discutidos por Madelung (IV.2). O mecanismo mais importante é o devido à interação polar dos portadores com as vibrações ópticas da rede, onde a dependência com a massa efetiva é do tipo  $m^*^{-3/2}$ . Ver, por exemplo, Madelung (IV.2) e Ehrenreich (IV.3).

Curvas de mobilidade para alguns tipos de espalhamento em GaAs, foram apresentadas e discutidas por Ehrenreich (IV.3). (À temperaturas baixas, as curvas de mobilidade apresentam um máximo, seguido de uma mudança de inclinação, evidenciando uma transição de mecanismos de espalhamento, passando do tipo polar para o espalhamento por impurezas ionizadas.) Em nossas amostras esse tipo de comportamento foi verificado.

Madelung (IV.3A) apresenta a expressão para a mobilidade dos portadores, para semicondutores não degenerados, proposta por Brooks, Herring e Dingle :

$$\mu = \frac{2^{7/2} K^2 \epsilon_0 (kT)^{3/2}}{N_i \pi^{3/2} q^3 m^*^{1/2} \ln y}$$

$$\text{com } \ln y = \ln(1+b) - \frac{I}{(1+b)}$$

$$b = \frac{6 K \epsilon_0 m^* (kT)^2}{\pi p h^2 q^2}$$

- $N_i$  = concentração de impurezas ionizadas;
- $K$  = constante dielétrica do material;
- $\epsilon_0$  = permissividade do vácuo;
- $m^*$  = massa efetiva do portador;
- $q$  = valor da carga do elétron;
- $p$  = concentração de portadores livres.

A mobilidade é, então, inversamente proporcional à concentração de impurezas ionizadas  $N_i$ . Assim, à medida que a quantidade de Mn presentes nas amostras diminui, deve ocorrer um aumento na mobilidade dos portadores. Na faixa  $77^\circ K < T < 100^\circ K$ , constatamos que os pontos de máximo das curvas de mobilidade deslocam-se para valores maiores, à medida que a quantidade de Mn nas amostras diminui. Tal fato constitui, portanto, uma evidência de que nesse intervalo de temperaturas as impurezas dominam o processo de espalhamento.

Para a região de temperaturas compreendidas entre  $100^\circ K < T < 300^\circ K$ , o comportamento das curvas de mobilidade é característico do espalhamento polar combinado com o espalhamento por impurezas ionizadas, o que resulta em uma variação proporcional à  $T^{-2}$ , como propõe Ehrenreich (IV.3). Esse mesmo comportamento foi verificado em nossas amostras.

*impurezas*

Os resultados do efeito Hall e resistividade, serão analisados usando-se um modelo de duas bandas de valência, degeneradas no ponto  $\Gamma$  ( $K=0$ ) e responsáveis pelos buracos pesados ( $p_1$ ) e leves ( $p_2$ ) no mecanismo de condução.

Assumiremos a existência de um nível de impurezas aceitadoras de energia  $E_a$ , medida à partir do topo das bandas de valência. Tal método já foi aplicado com sucesso em semicondutores com estrutura de banda de valência semelhante ao GaAs, tais como o GaSb e o  $Ga_x In_{1-x} Sb$  (IV.4).

A densidade de buracos leves e pesados obedece à relação (II.32) :

$$\frac{(p_1 + p_2) (p_1 + p_2 + N_d)}{N_a - N_d - (p_1 + p_2)} = \frac{1}{g} (N_{v1} + N_{v2}) \exp(-E_a / kT) \quad (II.32)$$

com as respectivas densidades equivalentes de estados dadas por (II.33) :

$$N_{vi} = 2 \left[ \frac{2\pi kT}{h^2} \right]^{3/2} (m_i^*)^{3/2} ; i = 1,2. \quad (II.33)$$

Adotaremos os valores propostos por Madelung<sup>(IV.2)</sup> para as massas efetivas do GaAs :

$$m_1^* = 0,50 m_0$$

$$m_2^* = 0,12 m_0$$

onde  $m_0$  é a massa de repouso do elétron.

Com isso, das relações (II.33) obtemos:

$$(N_{v1} + N_{v2}) = 1,9 \times 10^{15} T^{3/2} \text{ cm}^{-3} \quad (IV.2)$$

O fator de degenerescência  $g$  está associado com as duas possíveis orientações de spin que podem existir nas duas bandas que estamos considerando. Usaremos o valor  $g = 4$  sugerido por Brown e Blakemore<sup>(IV.5)</sup> para aceitadores profundos no GaAs.

A constante de Hall para campo magnético fraco e 2 tipos de portadores é dada por (II.16) :

$$R_H = R_{H1} \frac{1 + \frac{p_2}{p_1} \frac{\mu_2^2}{\mu_1^2}}{\left[ 1 + \frac{p_2}{p_1} \frac{\mu_2}{\mu_1} \right]^2}$$

onde assumimos que as mobilidades de Hall e deriva são as mesmas, o que é equivalente a adotar  $\alpha = 1$  nas equações (II.10) e (II.16).

Das equações (II.27), temos que :

$$\frac{p_2}{p_1} = \left[ \frac{m_2^*}{m_1^*} \right]^{3/2} \quad (IV.3)$$

A razão entre as mobilidades dos buracos ( $\mu_2/\mu_1$ ) depende do tipo de espalhamento e para o espalhamento polar ela é proporcional a  $(m_2^*/m_1^*)^{-3/2}$  conforme citamos anteriormente.

Com essas considerações, voltando à expressão (II.16)

temos :

$$\frac{1}{R_{H1}q} = p_1 = 2,38 \frac{1}{R_Hq} \quad (\text{IV.4})$$

Usando a razão  $p_2/p_1$  dada por (IV.3)

$$p_2 = 0,28 \frac{1}{R_Hq} \quad (\text{IV.5})$$

Assim,

$$p_1+p_2 = 2,66 \frac{1}{R_Hq} \quad (\text{IV.6})$$

onde  $R_H$  é o valor que obtemos experimentalmente através do efeito Hall.

Portanto a adoção do modelo de 2 bandas, origina um fator multiplicativo na constante de Hall, o qual será levado em consideração nos cálculos que faremos.

Lembrando que a condutividade  $\sigma$  para 2 tipos de portadores é expressa por :

$$\sigma = q (p_1\mu_1 + p_2\mu_2)$$

e que

$$R_H\sigma = \mu_H$$

temos :

$$\mu_1 = 0,21 \mu_H$$

(IV.7)

$$\mu_2 = 1,8 \mu_H$$

onde os fatores multiplicativos nos dão uma idéia da proporção de buracos leves e pesados atuantes na mobilidade de Hall observada experimentalmente.

A título de ilustração, verificamos através das curvas  $1/R_H q T^{-3/2}$  e  $2,66/R_H q T^{-3/2}$  em função do inverso da temperatura, para a amostra nº 01 (figura IV.4), a influência do fator de correção obtido. Convém ressaltar que nas publicações existentes sobre o Mn em GaAs, apenas a contribuição de uma banda de valência é considerada (buracos pesados), implicando na não existência de um fator multiplicativo para o número de portadores.

Quando as temperaturas são baixas, isto é, quando

$$N_d \gg p \quad \text{e} \quad (N_a - N_d) \gg p$$

teremos :

$$\frac{(p_1 + p_2) N_d}{(N_a - N_d)} = \frac{1}{g} (N_{v1} + N_{v2}) \exp(-E_a/kT)$$

ou

$$p = \frac{N_a - N_d}{N_d} \frac{(N_{v1} + N_{v2})}{g} \exp(-E_a/kT) \quad (IV.8)$$

que é uma relação do tipo :

$$p = A T^{-3/2} \exp(-E_a/kT) \quad (IV.9)$$

Assim o coeficiente angular das curvas  $\log pT^{3/2}$  contra  $T^{-1}$ , nos permite calcular a energia  $E_a$  do nível aceitador.

O valor do coeficiente linear pode também ser determinado e com ele obtemos o valor da razão de compensação  $K = N_d/N_a$ .

Com os valores de  $E_a$  e  $K$ , podemos determinar as concentrações de doadores ( $N_d$ ) e aceitadores ( $N_a$ ).

Isso é feito usando-se a relação (II.12) com os valo-

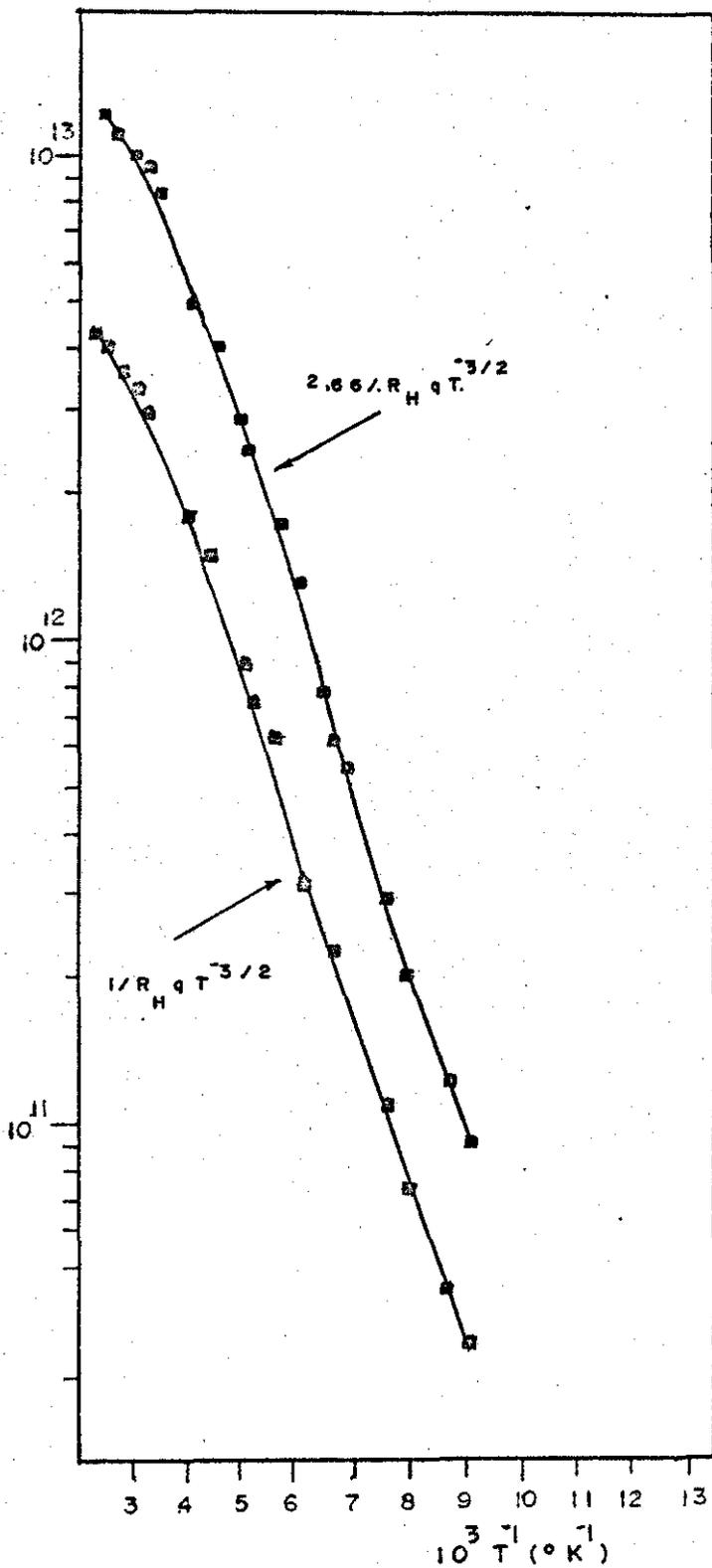


Figura IV.4 - Comparação das curvas de  $1/R_H q T^{-3/2}$  e  $2,66/R_H q T^{-3/2}$ , em função do inverso da temperatura, para a amostra nº 01.

res de  $p$  obtidos à altas temperaturas.

À seguir um programa de computação empregando o método dos mínimos quadrados é aplicado\*. Os valores de  $E_a$ ,  $N_a$  e  $N_d$  são variados até se obter o mais provável valor de cada um desses parâmetros, que concorde com os resultados experimentais. Os dados assim obtidos constam da tabela (IV.1).

Os valores das energias de ativação por nós obtidos são intermediários entre os resultados de Kordos (IV.6) e de Woodbury e Blakemore (IV.7).

As energias de ativação mostraram-se aproximadamente constantes para a maioria das amostras ( $E_a = 79$  meV), não sofrendo influência significativa devido às diferentes quantidades de Mn presentes em cada uma das camadas.

Tal resultado difere do encontrado por Kordos, onde uma diminuição da energia de ativação com o aumento da concentração de Mn nas camadas é verificada.

Entretanto, Debye e Conwell (IV.8) sugeriram que em materiais de tipo P, a energia do nível aceitador  $E_a$  dependa da densidade de doadores ( $N_d$ ), através de uma relação do tipo:

$$E_a(N_d) = E_a(o) - \alpha N_d^{1/3} \quad (IV.10)$$

O resultado das amostras 1 e 2 segue tal modelo, uma vez que  $N_d$  e  $E_a$  são razoavelmente constantes (tabela IV.1). Esperaríamos, porém, uma diminuição do valor de  $E_a$  para as amostras restantes, uma vez que os valores de  $N_d$  aumentam, o que, entretanto, não foi verificado.

Um dado bastante importante para o aprimoramento da técnica de crescimento dos cristais, é o valor do coeficiente de distribuição ( $k$ ), definido como a razão entre a concentração atômica de Mn na fase sólida ( $C_s$ ) e a concentração atômica de Mn na fase líquida ( $C_l$ ).

Calculando o número de moléculas de GaAs existentes em uma unidade de volume e supondo que na fase sólida existam  $N_a$  átomos de Mn no GaAs, obtemos o valor da porcentagem de átomos de Mn presentes, na fase sólida, em cada uma das amostras ( $C_s$ ).

\* agradaço ao Prof. John David Rogers pela colaboração na parte computacional.

Amostra	$p(\text{cm}^{-3}), 300^{\circ}\text{K}$	$\mu_{\text{H}}(\text{cm}^2/\text{V.s}), 300^{\circ}\text{K}$	$N_{\text{a}}(\text{cm}^{-3})$	$N_{\text{d}}(\text{cm}^{-3})$	$K=N_{\text{d}}/N_{\text{a}}$	$E_{\text{a}}(\text{meV})$
1	$7,0 \times 10^{16}$	200	$4,0 \times 10^{17}$	$1,7 \times 10^{17}$	0,43	79
2	$6,2 \times 10^{17}$	190	$3,0 \times 10^{18}$	$1,1 \times 10^{17}$	0,04	79
3	$8,0 \times 10^{17}$	190	$6,2 \times 10^{18}$	$2,5 \times 10^{17}$	0,04	72
4	$2,2 \times 10^{18}$	130	$3,5 \times 10^{19}$	$6,0 \times 10^{17}$	0,02	73
5	$3,3 \times 10^{18}$	130	$7,9 \times 10^{19}$	$6,7 \times 10^{17}$	0,01	76
6	$2,9 \times 10^{18}$	160	$1,0 \times 10^{20}$	$1,0 \times 10^{18}$	0,01	76
7	$5,8 \times 10^{18}$	140	$3,8 \times 10^{20}$	$3,8 \times 10^{18}$	0,01	78

Tabela IV.1 - Resultados de  $p$ ,  $\mu_{\text{H}}$ ,  $N_{\text{a}}$ ,  $N_{\text{d}}$ ,  $k$ , e  $E_{\text{a}}$  para as amostras medidas.

Na fase líquida temos uma determinada quantidade de Ga e várias concentrações diferentes de Mn. Calculando-se o número de átomos de Ga existentes nessa quantidade determinada e o número de átomos de Mn existentes nas diferentes concentrações das amostras, pode-se deduzir a porcentagem de átomos de Mn existentes na fase líquida ( $C_l$ ) - Tabela (IV.2).

A densidade de aceitadores  $N_a$  aumenta com o aumento de  $C_l$ , exibindo uma tendência à saturação para valores altos de  $C_l$ . Tal efeito de saturação pode ser evidenciado através das curvas de efeito Hall (figura IV.1), que praticamente se confundem nas amostras 5,6 e 7. Não pudemos, contudo, determinar a concentração de aceitadores que satura o GaAs na temperatura de crescimento, como fez Kordos, por não termos atingido a saturação (figura IV.5).

Quando  $C_l$  aumenta, o valor de  $N_d$  mantém-se razoavelmente constante para as amostras 1 e 2, crescendo, entretanto, para as amostras restantes. Tal efeito não é notado por Kordos, em cujo trabalho o valor de  $N_d$  mantém-se praticamente constante à medida que a dopagem de Mn aumenta. Esse fato sugere que, em nossas amostras, doadores adicionais são introduzidos nas camadas pelo Mn usado como dopante, o qual não é tão puro quanto o usado por Kordos.

Medidas de fotoluminescência efetuadas à uma temperatura de 20°K por Bilac<sup>(IV.9)</sup> nessas mesmas amostras, revelaram a presença de linhas associadas a Carbono, Silício e Germânio.

A hipótese mais provável é de que essas impurezas tenham sido introduzidas devido ao bote de grafite e ao reator de quartzo utilizados (C e Si), bem como devido à presença de resíduos de Ge, originários de processos de crescimento anteriores.

As energias correspondentes à esses níveis de impurezas aceitadoras estão bem próximas do topo da banda de valência.

Bilac encontrou os valores:

C	24 meV;	
Si	31 meV;	(IV.11)
Ge	38 meV.	

Os resultados de nossas medidas revelaram que as amostras apresentam uma densidade de doadores,  $N_d$ , bastante

Amostra	$N_a$ (cm <sup>-3</sup> )	$N_d$ (cm <sup>-3</sup> )	$C_\ell$ (at.Mn%)	$C_s$ (at.Mn%)	$k=C_s/C_\ell$
1	$4,0 \times 10^{17}$	$1,7 \times 10^{17}$	$6,0 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	0,30
2	$3,0 \times 10^{18}$	$1,1 \times 10^{17}$	$1,8 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^{-2}$	0,78
3	$6,2 \times 10^{18}$	$2,5 \times 10^{17}$	$6,0 \times 10^{-2}$	$2,8 \times 10^{-2}$	0,47
4	$3,5 \times 10^{19}$	$6,0 \times 10^{17}$	$1,2 \times 10^{-1}$	$1,6 \times 10^{-1}$	1,33
5	$7,9 \times 10^{19}$	$6,7 \times 10^{17}$	$2,4 \times 10^{-1}$	$3,6 \times 10^{-1}$	1,50
6	$1,0 \times 10^{20}$	$1,0 \times 10^{18}$	1,2	$4,5 \times 10^{-1}$	0,38
7	$3,8 \times 10^{20}$	$3,8 \times 10^{18}$	3,6	1,7	0,47

Tabela IV.2 - Valores de  $N_a$ ,  $N_d$ ,  $C_\ell$ ,  $C_s$  e  $k$  das amostras medidas.

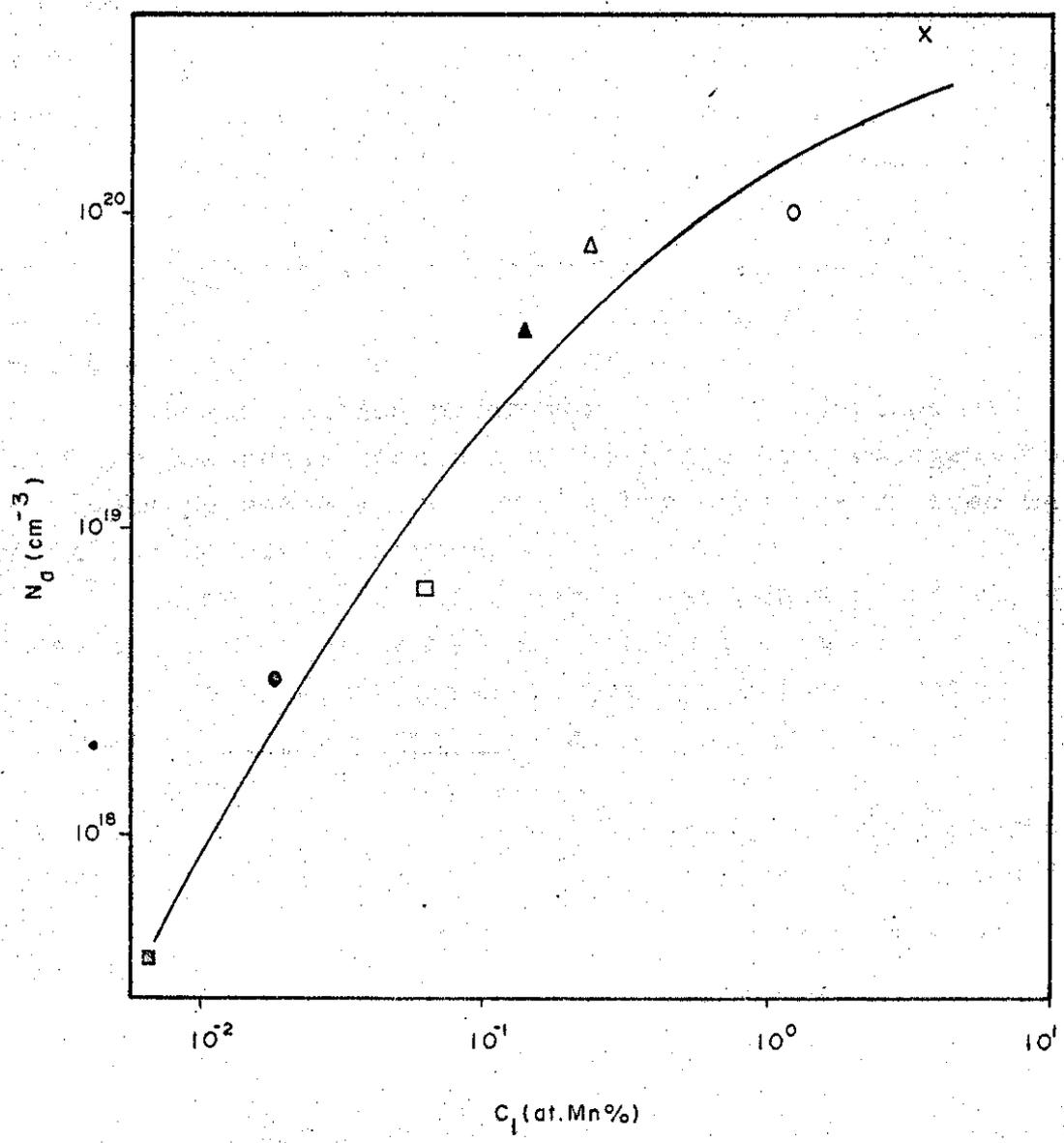


Figura IV.5 - Variação da densidade de aceitadores,  $N_a$ , em função da concentração atômica de Mn na fase líquida ( $C_l$ ).

elevada, variando de  $1,1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  até  $3,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Acreditamos que :

a) A presença de um nível doador, introduzido não intencionalmente durante o crescimento, deve compensar totalmente os níveis aceitadores referidos anteriormente.

b) O nível aceitador de Mn introduzido pela dopagem intencional, seja parcialmente compensado por doadores, também provenientes do nível doador introduzido não intencionalmente durante o crescimento.

Assim os altos valores de  $N_d$  provavelmente estejam relacionados com centros doadores adicionais, introduzidos nas camadas dopadas com Mn.

Esses centros podem ter sido introduzidos nas camadas tanto por impurezas contidas no Mn usado para dopagem, como por mecanismos de compensação, provocados pela perturbação na rede cristalina devido à introdução do Mn.

Esse último efeito parece ser menos provável, uma vez que as evidências experimentais existentes em várias publicações revelam que o Mn é uma impureza bem comportada quanto às suas características de incorporação na rede.

Acreditamos, assim, que a elevada concentração de doadores encontrada por nós, esteja relacionada com a pureza do Mn que utilizamos, 99,99%, menor, por exemplo, do que a utilizada por Kordos, 99,999%, sendo mais suscetível à presença de impurezas doadoras contaminantes.

V - MEDIDAS NO He LÍQUIDO.

V.1 - Montagem experimental.

V.1a - Criostato.

As medidas com He líquido são efetuadas usando-se um criostato "AIR LIQUIDE" (figura V.1), que pode operar no intervalo  $1,5^{\circ}\text{K} - 300^{\circ}\text{K}$ .

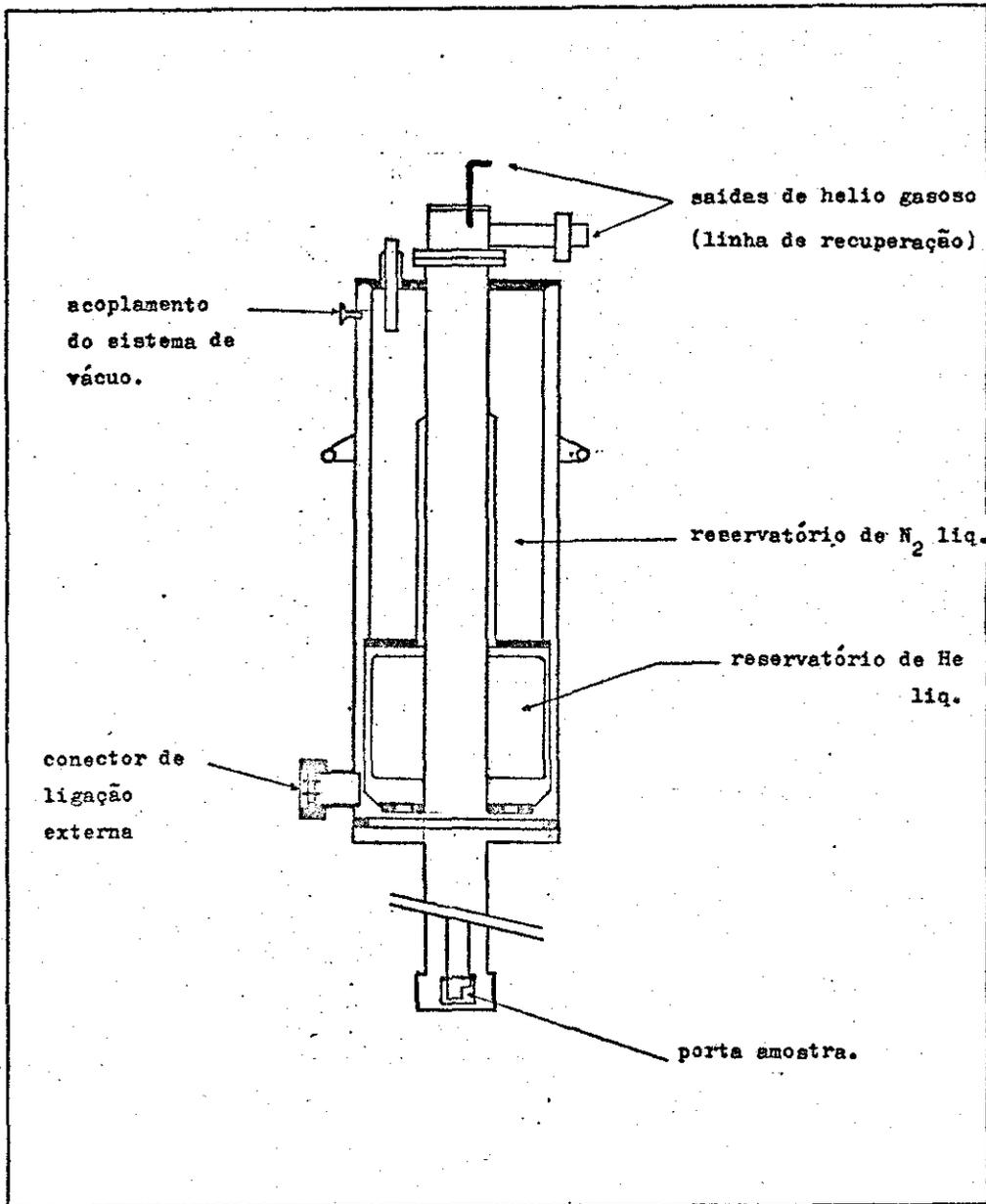


Figura V.1 - Esquema do criostato utilizado.

A colocação de N<sub>2</sub> líquido, para resfriar externamente o reservatório de He líquido, é feita quando a pressão no interior do criostato atinge cerca de 10<sup>-5</sup> Torr.

A cauda do criostato apresenta janelas ópticas de quartzo, as quais foram devidamente vedadas contra a incidência de radiação luminosa externa.

A extremidade do "dedo-frio" é recoberta por uma camada de ouro e instalamos na mesma um anel de Teflon para as ligações externas com a amostra.

As transferências de He líquido são efetuadas tomando-se as precauções habituais.

V.1b - Porta-amostra.

O porta-amostra (figura V.2) é feito de cobre e possui uma capa do mesmo material para a blindagem térmica, provida de uma pequena janela para passagem dos fios de ligação. A função dessa capa é evitar a incidência direta de radiação sobre a amostra, a qual pode aquecê-la e dificultar o controle das temperaturas próximas do He líquido.

As duas peças receberam uma camada eletrodepositada de ouro, com 5 µm de espessura, a qual serviu para melhorar o contato térmico com o "dedo-frio".

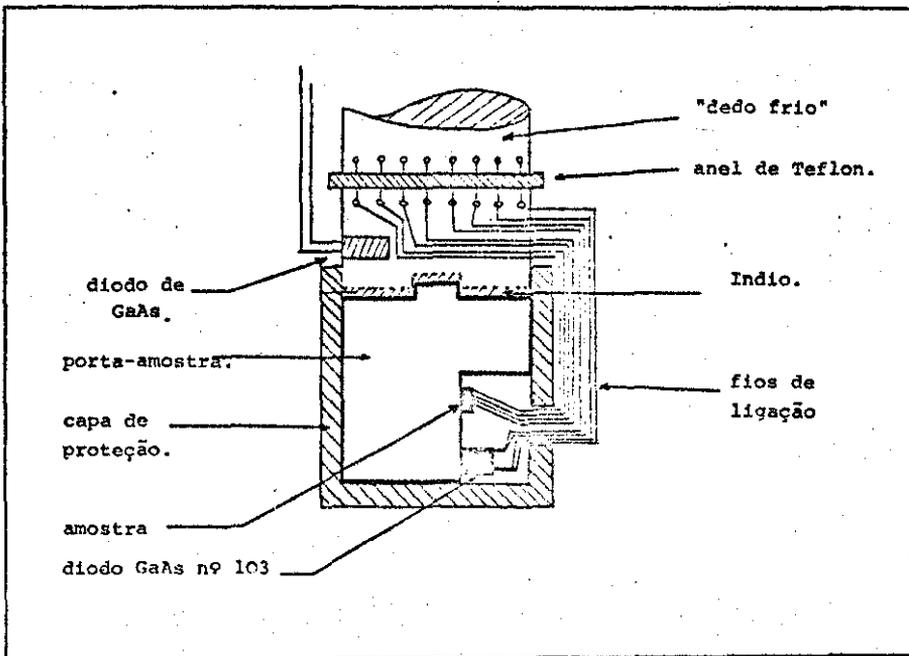


Figura V.2 - Esquema do porta-amostra.

O porta amostra foi fixado com parafusos de cobre e entre ele e o "dedo-frio" foi intercalado um disco feito de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com a função de assegurar um bom contato térmico entre ambos.

Ao lado da amostra foi instalado um diodo de GaAs sensor de temperatura (nº 103), que nos dá uma leitura mais próxima da temperatura da mesma. Ambos foram colados com verniz GE 7031. O controlador de temperatura é comandado por esse diodo, ao invés de usarmos o diodo que existe instalado no "dedo-frio" para esse fim.

V.1c - Equipamentos.

A aparelhagem eletrônica utilizada para essas medidas foi a mesma das experiências com N<sub>2</sub> líquido (vide figura III.2).

A figura V.3 nos apresenta o sistema de controle do fluxo de saída do He gasoso proveniente do criostato.

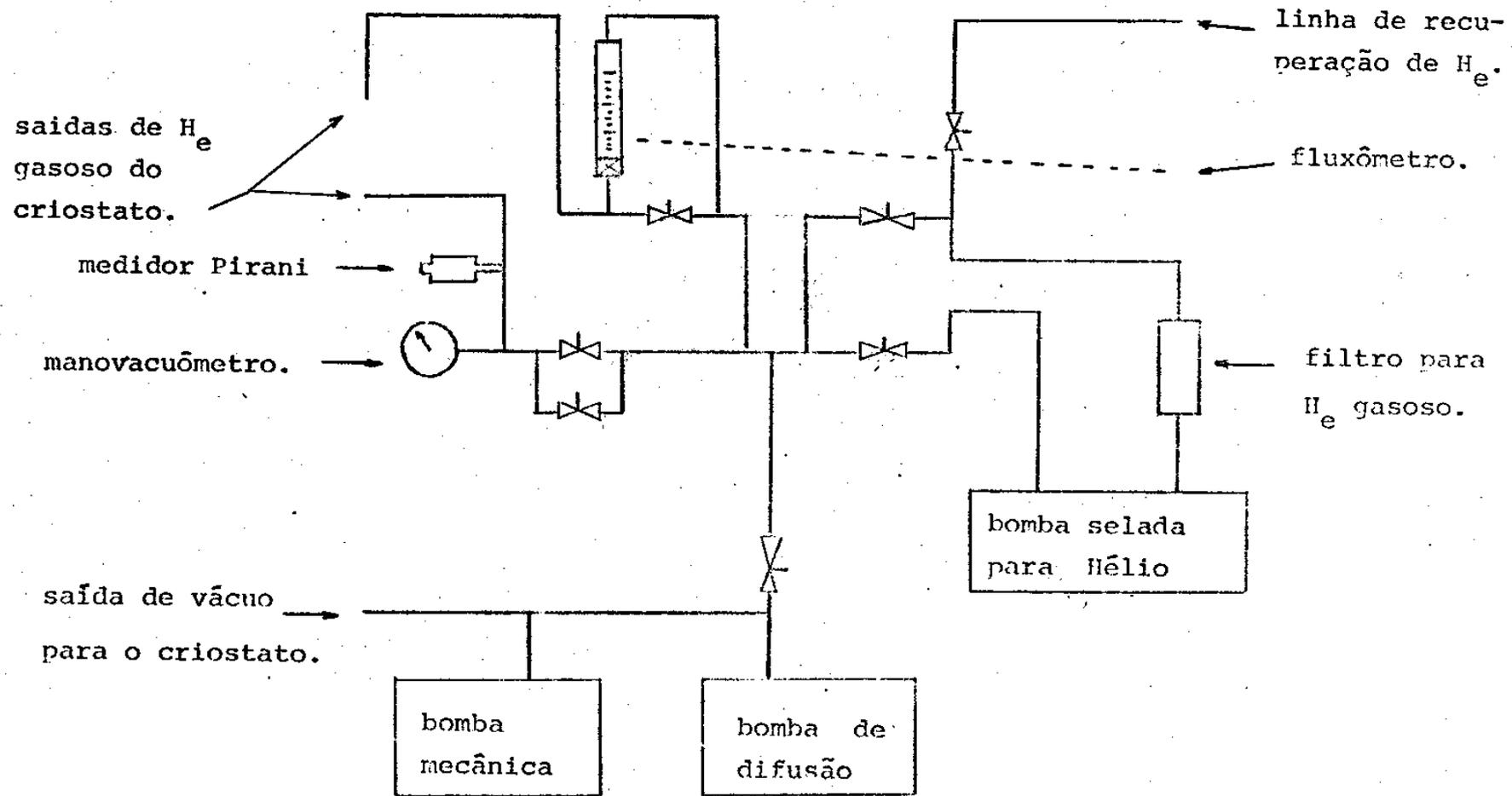
Dispomos de um sistema de válvulas e fluxômetro que nos permite controlar o fluxo de saída do He gasoso, controlando assim a pressão exercida sobre o reservatório de He líquido e conseqüentemente podendo atingir e estabilizar as temperaturas programadas mais rapidamente.

O medidor Pirani tem a função de auxiliar na detecção de eventuais vazamentos na linha de recuperação de He. Ligado a um detector de vazamento marca Edwards, mostrou-se bastante útil durante as fases de teste do sistema.

O manovacuômetro indica a pressão na linha de saída, logo após o criostato. Durante as medidas a pressão é mantida sempre abaixo de 2 Kg/cm<sup>2</sup>.

A bomba de vácuo, selada para He, foi instalada prevendo-se a hipótese de se querer diminuir ainda mais a pressão sobre o He líquido, fazendo com que a temperatura desça para menos do que 4,5°K. Em nossas medidas ela não foi utilizada.

A saída de todo o sistema está ligada a uma linha de recuperação de He que armazena o He gasoso em balões para em seguida liquefazê-lo com o equipamento existente na Central Criogênica de nosso Instituto.



**Figura V.3** - Esquema do sistema de controle de fluxo de He.

V.2 - Contatos elétricos nas amostras.

A obtenção de contatos semicondutor-metal de baixa resistência, depende, entre outros, de fatores como a preparação da superfície, condições de deposição do metal, tratamento térmico após a deposição, densidade de impureza no semicondutor e altura da barreira de potencial.

As técnicas usadas são quase sempre empíricas e sua qualidade é analisada em função dos resultados obtidos.

Contatos com baixa resistência em GaAs tipo P, foram conseguidos por Klohn (V.1) usando Ni, Ag e Au+Zn (4%) como material de contato.

Usando um laser de rubi e empregando Zn como material de contato, Pikhtin (V.2) obteve contatos em GaAs tipo P com características lineares de 77°K até 1000°K. Tais contatos tem a forma de "crateras", cujos diâmetros e profundidades são dependentes dos parâmetros do laser e posição da amostra.

Nossa técnica envolve primeiramente uma sequência de limpeza das amostras, feita momentos antes da colocação dos contatos. Elas são limpas ultrassonicamente com ácido fluorídrico e tricloroetileno ; em seguida são imersas em acetona e álcool metílico, repassadas em água desionizada, sendo secas com jato de mistura verde.

As tentativas iniciais de colocação dos contatos foram feitas adaptando-se a câmara de vácuo de uma evaporadora Edwards, de modo a ser usada apenas para fundir pequenos pedaços de Índio sobre a amostra. Dessa maneira pudemos fazer os contatos em atmosfera limpa e com pressão reduzida (cerca de  $10^{-2}$  Torr).\*

Utilizamos como material de contato, além de Índio puríssimo (6N), Índio levemente dopado com Zn. Com exceção de 2 amostras, não conseguimos bons resultados pois frequentemente um dos contatos soltava-se da superfície da amostra, sendo necessário refazer todo o processo a partir da limpeza.

Isso ocorria por ocasião da soldagem dos fios de ligação, feita utilizando-se um ferro de soldar de baixa potência, cuja ponta é adaptada convenientemente. Um Variac acopla-

\* agradeço ao técnico Paulo Cesar Silva, pelos tratamentos térmicos e evaporações efetuadas.

do permite que se estabilize a temperatura da ponta um pouco acima da temperatura de fusão do Indio, que é cerca de 160°C.

Outra série de tentativas foi feita eletrodepositando uma camada de aproximadamente 5 µm de Indio, nos locais dos contatos, seguida de tratamento térmico em atmosfera neutra, à temperatura de 200°C por 30 segundos. Após isso eram colocados os contatos de Indio nos quais seriam soldados os fios de ligação. Também não obtivemos resultados satisfatórios.

Finalmente preparamos como material de contato uma liga de 98% de Au e 2% de Zn\*. Foi feita a evaporação de um filme com 0,5 µm de espessura nas regiões dos contatos. Em seguida, durante 30 segundos, realizou-se um tratamento térmico na amostra, à temperatura de 450°C, em atmosfera de pressão reduzida (10<sup>-2</sup> Torr).

O passo seguinte foi a colocação de Indio para a fixação dos fios de ligação. Nessa fase verificamos que por ocasião da fusão do Indio, o mesmo retirava o filme de Au depositado na superfície da amostra, inutilizando a evaporação efetuada.

Como resultado final, com exceção das 2 amostras (amostras nº 4 e nº 7) nas quais usamos Indio - 6N, não conseguimos êxito nas tentativas de colocação dos contatos elétricos para as medidas em He líquido. A característica ôhmica desses contatos foi testada a 300°K e a 77°K, com o auxílio de um osciloscópio traçador, mostrando-se excelente e permitindo que medíssemos o efeito Hall e a resistividade dessas amostras em He líquido, principal objetivo experimental dessa etapa de nosso trabalho.

### V.3 - Resultados experimentais.

As curvas das figuras (V.4), (V.5), (V.6), mostram respectivamente as variações da constante de Hall ( $R_H$ ), resistividade ( $\rho$ ) e mobilidade de Hall ( $\mu_H$ ) com a temperatura.

A baixas temperaturas, a constante de Hall atinge um

\* agradeço ao Prof. Nannichi pela sugestão do material e técnica de colocação desses contatos.

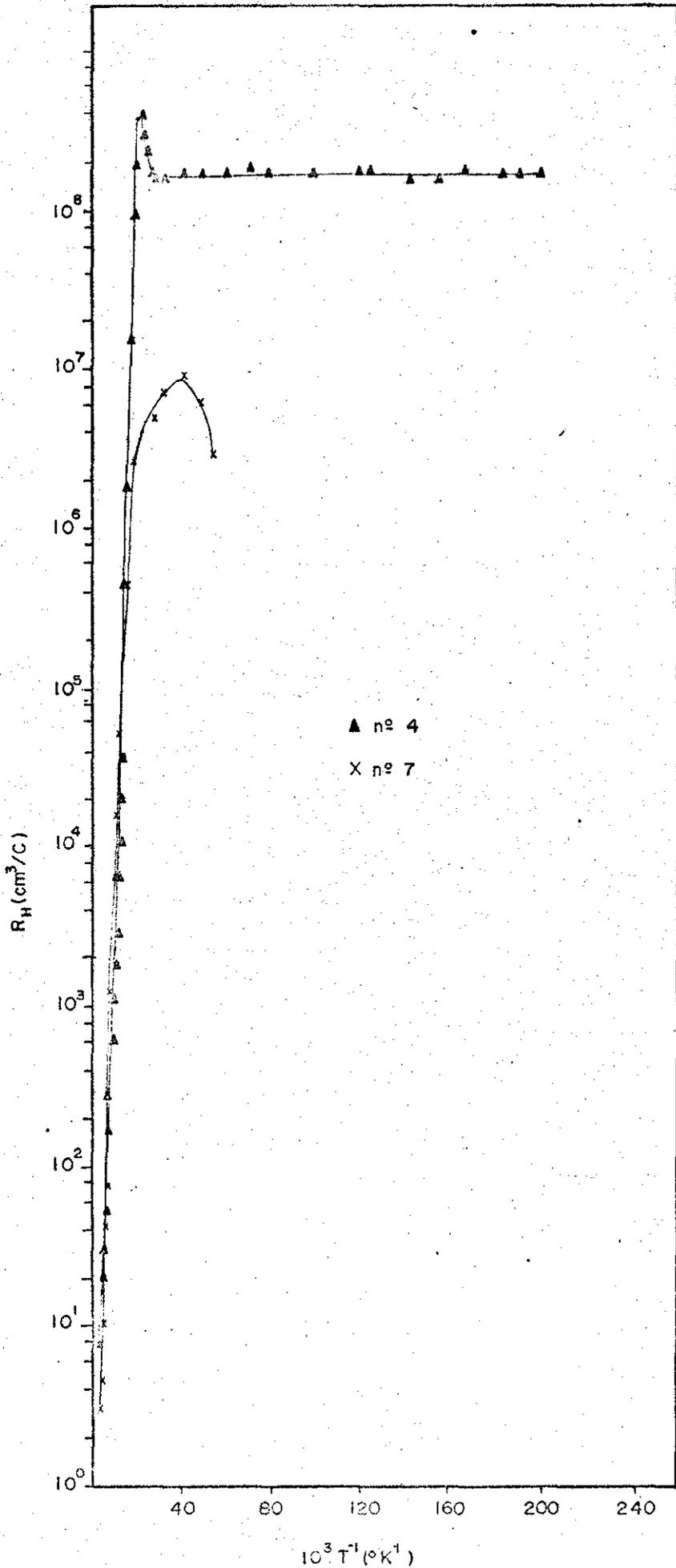


Figura V.4 - Variação da constante de Hall,  $R_H$ , com o inverso da temperatura.

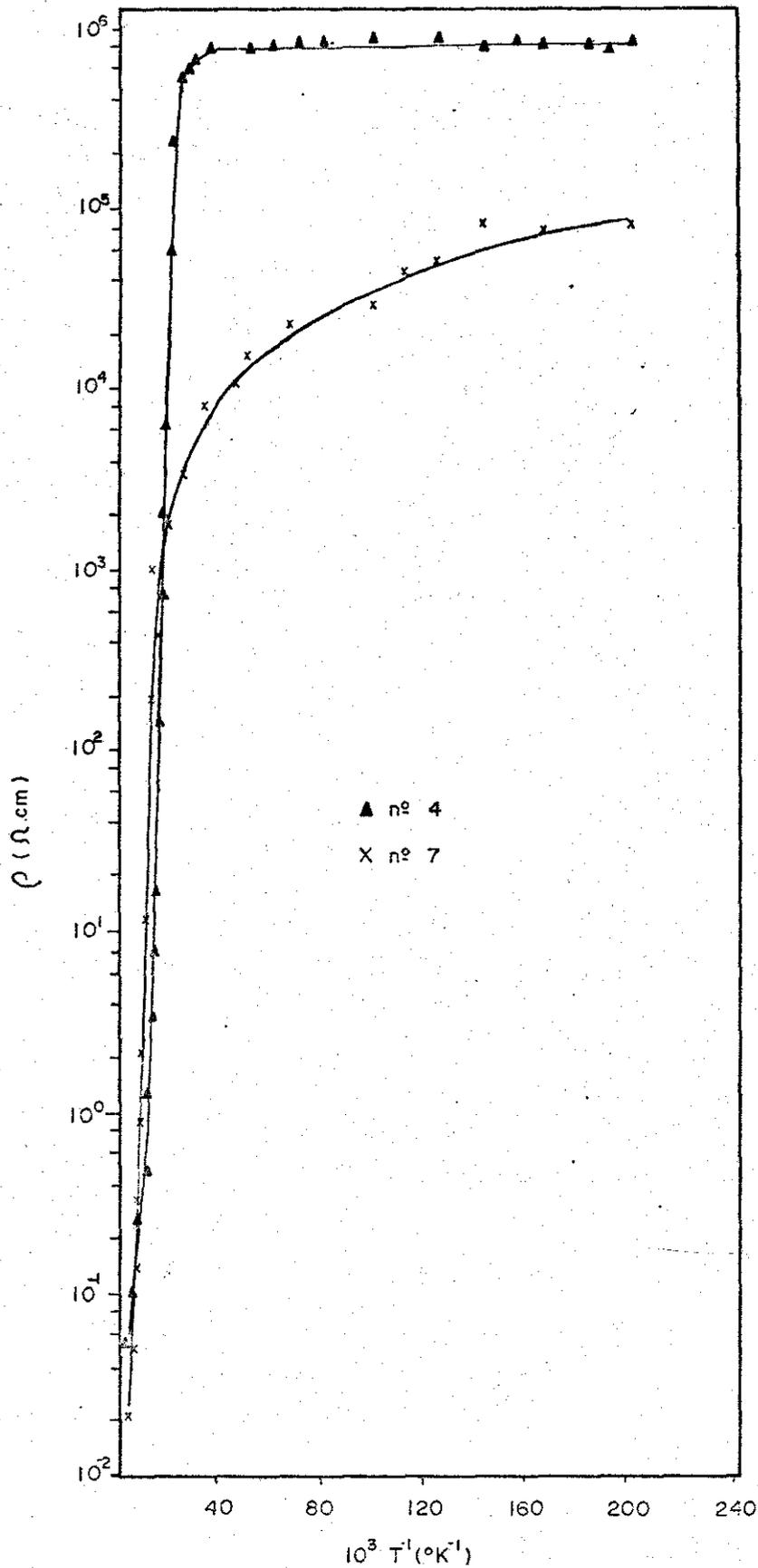


Figura V.5 - Variação da resistividade,  $\rho$ , com o inverso da temperatura.

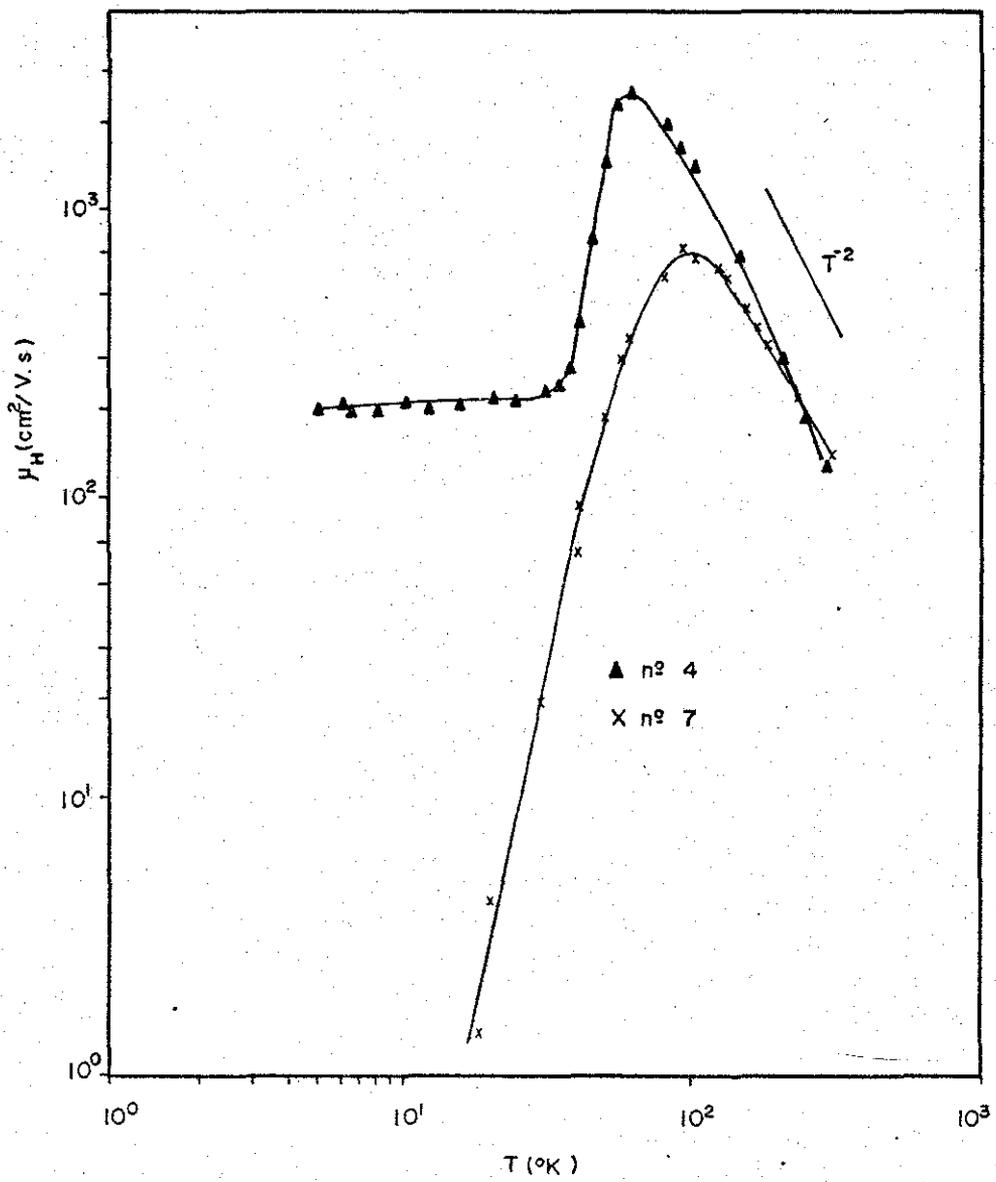


Figura V.6 - Variação da mobilidade de Hall,  $\mu_H$ , com a temperatura.

valor máximo  $R_H^*$  para  $T^*$ . A presença de  $T^*$  caracteriza uma situação de transição entre os mecanismos de condução. Para as temperaturas maiores do que  $T^*$ , a condução se faz predominantemente pelos buracos nas duas bandas de valência (buracos leves e pesados), consideradas e discutidas no capítulo anterior. No intervalo em que as temperaturas são menores do que  $T^*$ , o mecanismo de condução por impurezas predomina sobre o de buracos nas bandas de valência.

Observamos uma diminuição de  $R_H^*$  e  $T^*$  à medida que a razão de compensação  $K = N_d/N_a$  diminua nas amostras. Tal resultado mostra-se coerente, pois à medida que  $K$  diminui, o valor de  $N_a$  aumenta e conseqüentemente  $p = N_a - N_d$  também aumenta. Como a constante de Hall,  $R_H$ , é inversamente proporcional a  $p$ , seu valor deve diminuir quando  $K$  diminui, bem como seu máximo deve ocorrer para temperaturas mais baixas.

Com relação à amostra nº 7, não conseguimos detectar seguramente o sinal do efeito Hall, abaixo de  $T = 18^{\circ}K$ , não verificando, portanto, qualquer efeito do campo magnético sobre os portadores.

A variação da resistividade nos mostra um comportamento acentuadamente exponencial nas altas temperaturas, seguido de uma mudança de inclinação que ocorre para  $\rho^*$ , correspondente ao valor de  $R_H^*$ . Na região de temperaturas mais baixas, o comportamento é exponencial mais moderado (amostra nº 7) ou praticamente plano (amostra nº 4).

As curvas de mobilidade apresentam uma variação do tipo  $T^{-2}$ , até um valor  $\mu_H^*$ . A partir desse ponto as curvas sofrem uma mudança de inclinação acentuada.

Os principais resultados dessa primeira análise estão resumidos na tabela V.1.

Amostra	nº4	nº7
$K = N_d/N_a$	0,03	0,01
$T^* (^{\circ}K)$	44	24
$R_H^* (cm^3/C)$	$3,9 \times 10^8$	$9,0 \times 10^6$
$\rho^* (\Omega.cm)$	$4,7 \times 10^5$	$1,1 \times 10^4$
$\mu_H^* (cm^2/V.s)$	$2,5 \times 10^3$	$7,4 \times 10^2$

Tabela V.1 - Resultados obtidos das curvas de  $R_H$ ,  $\rho$  e  $\mu_H$ .

V.4 - Discussão dos resultados.

Como dissemos anteriormente, no intervalo de temperaturas baixas (abaixo de  $T^*$ ), o mecanismo de condução por impurezas predomina sobre o de buracos nas bandas de valência.

Dois tipos de mecanismos podem ser os responsáveis por esse tipo de transporte :

a) condução por "salto" entre impurezas (hopping);

b) condução através de uma banda de impurezas (condução metálica).

A constante de Hall,  $R_H$ , e a condutividade,  $\sigma$ , para as duas regiões (abaixo e acima de  $T^*$ ) podem ser escritas como:

$$R_H = \frac{1}{q} \frac{P_i \mu_i + P_v \mu_v}{(P_i \mu_i + P_v \mu_v)^2} \tag{V.1}$$

$$\sigma = q(P_i \mu_i + P_v \mu_v) \tag{V.2}$$

onde os sub-índices  $i$  e  $v$  estão associados com a condução pelas impurezas e pela banda de valência, respectivamente.

Os dois mecanismos de condução terão a mesma condutividade  $\sigma^*$  para  $T = T^*$ . Como  $\sigma_v = qP_v \mu_v$  e  $\sigma_i = qP_i \mu_i$ , tal situação pode ser expressa por:

$$P_i \mu_i = P_v \mu_v \tag{V.3}$$

Convém ressaltar que essa condição é a condição de máximo  $R_H$  ( $R_H^*$ ) para a expressão V.1.

Considerando que o número de centros de impureza seja independente da temperatura, no regime de condução por impureza, isto é, que :

$$P_i = N_a - N_d - P_v = N_a - N_d$$

a mobilidade das impurezas,  $\mu_i$ , se escreve :

$$\mu_i = \frac{\sigma^*}{2 \cdot q \cdot p_i} = \frac{1}{2 \rho^* \cdot q (N_a - N_d)} \quad (V.4)$$

Voltaremos a nos referir à mobilidade das impurezas mais adiante.

Várias hipóteses foram sugeridas por alguns autores, na tentativa de distinguir qual dos 2 tipos básicos de mecanismos de condução (salto entre impurezas ou banda de impureza), governa o processo de condução à baixas temperaturas.

Fritzsche<sup>(V.3)</sup> sugeriu que a variação da resistividade com a temperatura, pode ser representada pela expressão :

$$1/\rho = C_1 \exp(-E_1/kT) + C_2 \exp(-E_2/kT) + C_3 \exp(-E_3/kT) \quad (V.5)$$

O 1º termo representa a condutividade da banda de valência, que predomina em altas temperaturas. A energia de ativação é representada por  $E_1$  e a constante  $C_1$  depende muito pouco da temperatura.

O 2º termo representa uma região onde existe a formação de uma banda de impurezas. A constante  $C_2$  é independente da concentração de impurezas. O significado da energia  $E_2$  ainda não está claramente explicado. Valores de  $E_2$  tem sido observados em amostras de tipo P e de tipo N, fracamente compensadas<sup>(V.3)</sup>.

O 3º termo representa a condutividade por salto entre impurezas, com energia de ativação  $E_3$ . Para o caso de condução por banda de impurezas (condução metálica), teremos  $E_3=0$ . A constante  $C_3$  diminui rapidamente quando a concentração de portadores majoritários decresce.

O resultado experimental para a mostra nº 4, nos mostra que  $E_3 = 0$ , pois à partir de  $\rho^*$ , a variação da resistividade em função da temperatura assume um valor constante. Tal fato sugere a presença de uma banda de impurezas atuante no processo de condução.

Para a amostra nº 7, conforme já registramos anteriormente, à partir de  $T = 18^\circ K$  não conseguimos detectar seguramente o sinal do efeito Hall. Tal resultado pode ser explicado assumindo a hipótese de Miller e Abrahams<sup>(V.4)</sup>, segundo a qual

o campo magnético tem um efeito desprezível na condução por "salto" entre impurezas, fazendo com que a tensão de Hall não seja mais detectável.

Portanto, nossos resultados experimentais à baixas temperaturas, revelam comportamento bastante diferente nas 2 amostras medidas. As evidências são de que a condução por banda de impurezas (metálica) se manifesta na amostra nº 4, e de que temos condução por salto entre impurezas (hopping), na amostra nº 7.

À seguir aplicaremos alguns critérios que nos auxiliarão a confirmar tais evidências.

Um primeiro teste consiste em examinar a distância média entre impurezas majoritárias. De acordo com Mott e Twose<sup>(V.5)</sup>, para haver a formação de banda de impurezas, devemos ter :

$$r_M < \lambda a_0 \quad (V.6)$$

$$\text{onde } r_M = \left[ \frac{3}{4\pi N_a} \right]^{\frac{1}{3}} = \text{distância média entre as impurezas aceitadoras.}$$

$$a_0 = \text{raio de Bohr da órbita para o aceitador.}$$

$$\lambda = \text{cte } (1-K)^{\frac{1}{3}} \quad ; \text{ em geral adota-se } \lambda = 3.$$

Calculando as distâncias médias entre as impurezas, encontramos :

$$\text{amostra nº 4, } r_M = 19 \text{ \AA} \quad (N_a = 3,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3})$$

$$\text{amostra nº 7, } r_M = 9 \text{ \AA} \quad (N_a = 3,8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3})$$

(V.7)

Utilizaremos também o resultado de Woodbury e Blakemore<sup>(IV.7)</sup>, que determinaram o raio da órbita de Bohr ( $a_0$ ) para o Mn no GaAs, através de :

$$a_0 = \left( \frac{\hbar^2}{2 m^* E_a} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (V.8)$$

onde  $E_a$  = energia de ativação do aceitador.

$$m^* = 0,50 m_0 .$$

O valor médio da energia de ativação  $E_a$ , em nossas medidas, é de 76 meV. O valor encontrado para o raio da órbita de Bohr do Mn no GaAs foi  $a_0 = 10 \text{ \AA}$ . Combinando esse resultado com o valor de  $\lambda$  adotado ( $\lambda=3$ ), teremos :

$$\lambda a_0 = 30 \text{ \AA} \quad (V.9)$$

Podemos verificar que a condição para a formação de banda de impureza, sugerida por Mott e Twose, isto é que  $r_M < \lambda a_0$  é satisfeita pela amostra nº 4, na qual  $r_M = 19 \text{ \AA}$ .

Um outro teste relaciona a mobilidade limite ( $\mu_L$ ) abaixo da qual o modelo de banda de impureza não é mais válido. Mott e Twose (V.5) propuseram o seguinte valor limite:

$$\mu_L = \frac{q}{6\hbar} \left( \frac{3}{4\pi N_a} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (V.10)$$

Abaixo desse limite, a incerteza na energia do portador espalhado, pode exceder o valor da largura da banda de impureza.

No caso da amostra nº 7, que apresenta evidência experimental de condução por "salto" entre impurezas, calculamos a mobilidade de impurezas usando a equação (V.4) e encontramos  $\mu_i = 7,6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ . O valor obtido para a mobilidade limite foi  $\mu_L = 1,9 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ . Logo a mobilidade das impurezas tem um valor bem abaixo da mobilidade limite, o que implica em condução por "salto", confirmando os resultados experimentais da amostra nº 7.

Das curvas de mobilidade (figura V.6), constatamos o valor maior para a mobilidade da amostra nº 4, que nas baixas temperaturas mantem-se praticamente constante e da ordem de  $200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ . A amostra nº 7 exhibe uma acentuada queda na mobilidade, com a diminuição da temperatura, o que também caracteriza a condução por "salto" entre impurezas, a qual possui mobilidade menor do que a condução através de banda de impureza.

Podemos calcular o valor da concentração de impurezas na qual ocorre a transição do regime de condução por "salto" para o regime de condução por banda de impureza.

Da equação (V.6),

$$\left[ \frac{3}{4\pi N_a} \right]^{1/3} = 3 a_0$$

usando  $a_0 = 10 \text{ \AA}$ , obtemos  $N_a = 8,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Então para  $N_a > 8,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  haverá tendência à formação de banda de impureza. Esse resultado novamente confirma a condução metálica para a amostra nº 4, na qual o valor da densidade de aceitadores é  $N_a = 3,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

Entretanto, para a amostra nº 7, onde temos  $N_a = 3,8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , deveríamos esperar a formação de banda de impureza, segundo esse critério.

Em regime de condução por "salto" entre impurezas, Miller e Abrahams (V.4) propuseram que a resistividade pode ser expressa por:

$$\rho = \rho_0 \exp \left( E_3 / kT \right) \quad (\text{V.11})$$

onde a energia de ativação,  $E_3$ , para baixas compensações ( $K_2$  pequeno), é dada por :

$$E_3 = \frac{q^2}{\epsilon} \left[ \frac{4\pi}{3} N_a \right]^{\frac{1}{3}} (1 - 1,35 K^{\frac{1}{3}}) \quad (\text{V.12})$$

com  $\epsilon$  = constante dielétrica do cristal.

Usando essa expressão, deduzimos o valor teórico da energia de ativação das impurezas, para a amostra nº7. Encontramos  $E_3 \text{ teor.} = 1,4 \text{ meV}$ .

Da curva de  $\ln \rho \times 1/T$ , através da inclinação às mais baixas temperaturas, obtivemos o valor experimental de  $E_3$ . Encontramos  $E_3 \text{ exp.} = 0,9 \text{ meV}$ .

A discrepância verificada entre os valores teórico e experimental de  $E_3$ , também foi constatada em resultados da literatura (V.5) (V.7), onde os valores teóricos sempre resultaram maiores do que os valores experimentais.

Os resultados de nossas análises estão resumidos na tabela V.2.

Amostra	nº4	nº7
$K=N_d/N_a$	0,03	0,01
$N_a$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$3,5 \times 10^{19}$	$3,8 \times 10^{20}$
$E_3$ exp. (meV)	0	0,9
$E_3$ teor. (meV)	---	1,4
$\mu_L/\mu_i$	---	$2,6 \times 10^6$
$r_M$ (Å)	19	9

Tabela V.2 - Resultado dos testes para determinação do tipo de condução à baixas temperaturas.

#### V.5 - Conclusão:

As curvas experimentais e os resultados dos testes efetuados, confirmam o regime de condução por banda de impureza (condução metálica) para baixas temperaturas, na amostra nº4.

Apesar das experiências sugerirem o mecanismo de condução por "salto" entre impurezas (hopping) para a amostra nº7, a alta densidade de aceitadores  $N_a = 3,8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , dificilmente justifica tal processo de condução. A escassez de amostras de dopagens variadas, nessa gama de valores de  $N_a$ , não nos permitiu esclarecer esse ponto. Uma tão alta densidade de aceitadores como a da amostra nº7, poderia provocar alterações na distribuição das impurezas como por exemplo, formação de aglomerados. Este problema fica em aberto e merece atenção futura.

B I B L I O G R A F I A .

- (I.1) - S.M.Sze, "Physics of Semiconductor Devices"  
John Wiley & Sons (1969) - Chap.2.
- (I.2) - F.Bloch , Z.Phys. 52 , 555 (1928).
- (I.3) - O.Madelung, "Physics of III-V Compounds"  
John Wiley & Sons (1964) - Chap.4.
- (I.4) - A.G.Milnes, "Deep Impurities in Semiconductors"  
John Wiley & Sons (1973) - Chap.3.
- (II.1)- E.H.Hall, Amer.J.Math.,2 , 287 (1879).
- (II.2)- R.A.Smith, "Semiconductors"  
Cambridge University Press (1964)-Chap.5.
- (II.3)- L.J.van der Pauw, Philips Res.Repts.,13 ,1-9 (1958).
- (II.4)- E.H.Putley, "The Hall Effect and Semiconductor Physics"  
Dover Publications,Inc. (1960). - Chap.5.
- (III.1)-A.G.Milnes, "Deep Impurities in Semiconductors"  
John Wiley & Sons (1973) - Chap.3.
- (III.2)-H.J.Stocker, M.Schmidt, Journal of Applied Physics,  
47 , 2450 (1976).
- (III.3)-S.M.Sze, "Physics of Semiconductor Devices"  
John Wiley & Sons (1969) - Chap.2.

(III.4)-M.B.Panish, S.Sumski, I.Hayashi, Met.Trans.,2,795 (1971).

(III.5)-H.Kressel, H.Nelson, "Physics of Thin Films"  
Academic Press, 1973, pp120.

(III.6)-J.P.McKelvey, "Solid State and Semiconductor Physics"  
Harper & Row Publishers (1966) - Chap.16.

(III.7)-W.E.Meyerhof, Phys.Rev., 71, 727 (1947).

(III.8)-J.Bardeen, Phys.Rev., 71, 717 (1947).

(IV.1)- R.A.Smith; "Semiconductors"  
Cambridge University Press (1964)-Chap.5.

(IV.2)- O.Madelung, "Physics of III-V Compounds"  
John Wiley & Sons (1964) - Chap.4.

(IV.3)- H.Ehrenreich, Phys.Rev. 120 , 1951 (1960).

(IV.3A)- O.Madelung, "Physics of III-V Compounds"  
John Wiley & Sons (1964) pp 109.

(IV.4)- M.D'Olne Campos, A.Gousskov, L.Gousskov, J.C.Pons,  
J.Appl.Phys., 44, 2642 (1973).

(IV.5)- W.J.Brown, J.S.Blakemore, J.Appl.Phys. 43, 2242 (1972).

(IV.6)- P.Kordos, L.Jansak, V.Benc, Solid State Electron. 18 ,  
223 (1975).

(IV.7)- D.A.Woodbury, J.S.Blakemore, Phys.Rev.B., 8, 3803 (1973).

(IV.8)- P.P.Debye, E.M.Conwell, Phys.Rev.,93, 693 (1954).

(IV.9)- S.A.B.Bilac, "Emissão Excitônica em GaAs Altamente Dopado com Mn". - Tese de Doutorado - UNICAMP (1978).

(V.1)- K.L.Klohn, L.Wandinger, J.Electrochem.Soc., 116, 507 (1969).

(V.2)- A.N.Pikhtin, V.A.Popov, D.A.Yas'kov, Sov.Phys.Semic.,3, 1383, (1970).

(V.3)- H.Fritzsche, K.Lark-Harovetz, Phys.Rev., 113, 999.(1959):

(V.4)- A.Miller, E.Abrahams, Phys.Rev., 120, 745 (1960).

(V.5)- N.Mott, W.D.Twose, Advances in Phys., 10, 107 (1961).

(V.6)- E.W.Williams, Brit.J.Appl.Phys., 18, 253 (1967).

(V.7)- M.D'Olne Campos, L.Gouskov, A.Nguyen Van Mau, Phys.Stat.Sol., 35, 635 (1969),