

CONDUÇÃO ELÉTRICA EM FILMES AMORFOS DE Ge-METAIS DE
TRANSIÇÃO (Fe,Co,Cr)

José Alzamir Pereira da Costa

Orientador: Michael M. Collver

Tese apresentada ao Instituto de
Física "Gleb Wataghin" da Univer
sidade Estadual de Campinas, pa
ra a obtenção do título de Mestre
em Ciências

Dezembro, 1977

T
C824c
BC/1705/679

UNICAMP
BIBLIOTECA

INDICE

	Pág.
Introdução	1
Capítulo I	
1. Propriedades, Conceito e Teoria.....	3
1.1 - Propriedades	3
1.2 - Caminho Livre Médio	3
1.3 - Estados Localizados	4
1.4 - Densidade de Estados	5
1.5 - Condutividade	5
Capítulo II	
2. Efeitos das Impurezas em Semicondutores Amorfos.....	10
2.1 - Impurezas com Níveis de Energia Rasos	10
2.2 - Impurezas com Níveis de Energia Fundos.....	11
Capítulo III	
3. Experiência.....	13
3.1 - Escolha das amostras.....	13
3.2 - Preparação das amostras	14
3.3 - Composição	17
3.4 - Medidas de Resistividade.....	17
3.4.1 - Método	18
3.4.2 - Equipamento	18
Capítulo IV	
4. Resultados	20
4.1 - Concentração de Impurezas	20
4.2 - Resistividade	20
Capítulo V	
5. Discussão e Comentários.....	21
5.1 - Concentração de Impurezas	21
5.2 - Resistividade	22

*

*

*

Introdução

Como sabemos, o rápido desenvolvimento científico e tecnológico no campo da Física do Estado Sólido, mais especificamente, no campo dos sólidos cristalinos, só foi possível devido ao aparecimento da Mecânica Quântica, como também ao fato destes materiais terem estruturas periódicas. Isto simplifica de maneira relevante os cálculos, tornando possível um perfeito entendimento de suas propriedades, favorecendo diversas aplicações e consequentemente maiores possibilidades tecnológicas.

No campo dos sólidos não-cristalinos ou amorfos, encontramos uma grande barreira para um perfeito entendimento, pois a complexidade matemática ocasionada pela ausência de periodicidade, inibiu o aparecimento de uma teoria adequada para descrevê-los, a qual poderia oferecer subsídios para se entender suas inúmeras propriedades e aplicá-las. Em vista disto, com o uso destes materiais, as aplicações tecnológicas ficam reduzidas, podendo-se citar entre algumas, a Xerox, para a qual utilizam-se propriedades de fotocondutividade de certos vidros chalcogênicos. Sabemos no entanto, que o desenvolvimento dos amorfos é de grande importância, pois a preparação de tais materiais é muito simples comparada à dos materiais cristalinos, tornando-se imprescindível a sua utilização, pois esta facilidade de preparação barateará de maneira considerável o custo dos aparelhos baseados nestes materiais.

Nos últimos anos, muitos cientistas conscientes desta importância, aventurando-se neste campo de pesquisa, o que contribuiu para um certo desenvolvimento dos modelos teóricos para explicar várias propriedades comprovadas experimentalmente.

Em nosso trabalho, procuramos determinar o efeito da adição de impurezas nas propriedades elétricas do Germânio Amorfo (α -Ge), do qual sabemos de trabalhos anteriores, que na forma não

crystalina ainda apresenta condutividade típica de semicondutor, sendo além disto, obtido facilmente neste estado, na forma de filme.

Para isto, fizemos medidas de resistividade em função da temperatura, para as diferentes impurezas, bem como diferentes concentrações destas. Com tais medidas, procuramos comprovar modelos e afirmações existentes na literatura, as quais serão esclarecidas no capítulo I. Em seguida sugerimos alguns modelos simples baseados em nossos resultados, os quais poderão auxiliar na formulação de modelos mais elaborados.

Capítulo I

1. Propriedades, Conceitos e Teoria

1.1 - Propriedades

Sabemos hoje, que sólidos amorfos podem se comportar como os demais sólidos e serem Isolantes, Metais, Semicondutores, e até Supercondutores. Experiências feitas no decorrer dos últimos anos concorreram para provar tal fato, embora alguns materiais possam apresentar modificações de propriedades, algumas delas poderão ser semelhantes as do estado cristalino.

No caso do Germânio, que é um semicondutor na forma cristalina, quando no estado amorfo, apresenta uma resistividade com coeficiente de temperatura negativa, o que é típico de semicondutores; no entanto sob certas condições apresenta uma condutividade de tipo Pulos Eletrônicos (condutividade Mott), semelhante à condução por impurezas em semicondutores cristalinos. Este processo, como veremos a seguir, deve-se ao fato de que em tais materiais aparecem estados localizados na região de energia, que corresponde ao intervalo de energia proibido (gap), do mesmo material no estado cristalino.

1.2 - Caminho Livre Médio

Em 1960, houve um significativo progresso no entendimento de alguns fenômenos. Progresso este, que teve início com a explanação das propriedades elétricas dos metais líquidos feita por Ziman. Logo em seguida A. Ioffe e A.R.Regel, sugeriram que as propriedades dos vidros chalcogênicos são originárias de uma ordem local (short-range order), além de afirmarem que os elétrons não poderiam ter um Caminho Livre Médio (L), tal que $KL < 1$, ou $L < a$, onde K é o módulo do vetor de onda e a é a distância interatômica.

Em materiais amorfos podemos ter duas possibilidades para L :

- a. O espalhamento dos elétrons pelos átomos é fraco, tal que o Caminho Livre Médio (L) é grande, onde $KL \gg 1$. Isto acontece em metais líquidos e neste caso ainda temos o vetor de onda \vec{k} , como sendo um bom número quântico.
- b. O potencial atômico é suficientemente forte, de forma que pode causar um forte espalhamento e conseqüentemente um pequeno L . Assim temos $KL \ll 1$, o que é frequente em semicondutores líquidos e em amorfos. Como não podemos ter $KL < 1$, algo deve acontecer neste ponto, ou seja, os estados tornam-se localizados.

1.3 - Estados Localizados

O conceito de estados localizados foi inicialmente apresentado por Anderson (1958) e a ocorrência destes estados torna-se uma propriedade fundamental no caso dos materiais amorfos. Estes estados são tais que, a função de onda que descreve um dado estado é limitada a uma região do espaço, de modo que a probabilidade de se encontrar uma partícula deste estado em outra região do espaço é muito pequena.

Sabemos hoje, que localizações podem decorrer de vários processos, como por exemplo, as que aparecem em cristais moleculares, as quais são originárias da interação elétron-fonon, enquanto nos semicondutores amorfos sem impurezas, os estados localizados são criados pela presença de defeitos e pela ausência de periodicidade (long range order). Desta forma, tal desordem provoca o aparecimento destes estados localizados, os quais tem grande importância na teoria de transporte de cargas elétricas nestes materiais.

Experiências mostraram que impurezas nestes materiais

também podem contribuir com estados localizados, na região de gap de energia, os quais são originados pela presença de ligações in completas (dangling bonds). Com isto, torna-se de grande importância o estudo dos efeitos de tais impurezas, como o foi para os semicondutores cristalinos.

1.4 - Densidade de Estados

Com base em experiências feitas, sabe-se hoje que a densidade de estados para semicondutores amorfos não difere muito da densidade de estados do mesmo material na forma cristalina. Porém, com Gubano (1963) e Banyai (1964) conjecturaram, existe próximo às bandas de valência e de condução, estados localizados. Estes estados podem formar caudas nos extremos das bandas, podendo estas se superpor em alguma região do intervalo de energia, que corresponderia ao Gap de energia do mesmo material quando no estado cristalino.

Induzido por estas idéias, Mott mostrou que se existem estes estados localizados, deve existir uma energia E_c , que separa os estados localizados dos não-localizados, bem como uma energia correspondente E_o na banda de valência, devendo com isto ocorrer um intervalo de energia, no qual a mobilidade é pequena e deve tender a zero com a temperatura. A este intervalo ele chamou de "gap de mobilidade", o qual tem tanta importância para semicondutores amorfos, quanto o gap de energia tem para os cristalinos. Com este modelo esquematizado na Fig. 1, Mott pode explicar como materiais amorfos podem funcionar como semicondutores.

1.5 - Condutividade

Na busca do entendimento das propriedades dos materiais amorfos, obteve-se um certo êxito no caso do comportamento elétrico. Neste, a já conhecida condução por impurezas em cristais, teve um papel importante, pois independente do material hospedeiro ser

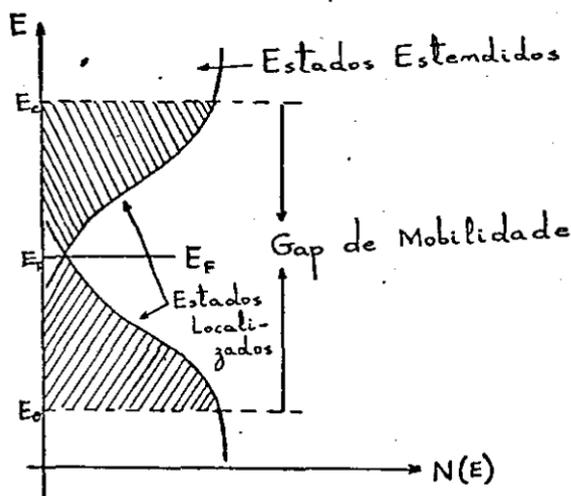


Fig. 1

cristalino ou não, esta condução é um exemplo de movimento de cargas em um campo não-periódico.

No caso particular de semicondutores, segundo a idéia de Mott, deve existir a energia E_c , que separa os estados localizados dos estados estendidos, e assim, de um lado de E_c , o transporte de cargas deve ser como no caso da condução por impurezas em cristais, ou seja, será através de pulos eletrônicos termicamente ativados (hopping), o que faz com que a mobilidade tenda a zero com a temperatura. Enquanto do outro lado, onde os estados são estendidos, poderão haver difusão por outros processos, e assim a mobilidade tende a um valor finito, quando a temperatura tende a zero, e conseqüentemente em E_c , deverá existir uma descontinuidade na mobilidade para o zero da temperatura.

Para a faixa de energia que corresponde aos estados localizados, Mott deduziu que a condutividade varia com a temperatura na forma $\exp. (T_0/T)^{1/4}$. Tal variação mostraremos a seguir, para um melhor esclarecimento:

Seja o processo de condução dependente da mobilidade

dos elétrons, com energia próxima à energia de Fermi. Então, se os estados são localizados devemos supor que a probabilidade de um elétron pular de um estado localizado para outro com diferença energia, \bar{e} da forma:

$$p = \nu_{ph} e^{-2\alpha R - W/KT}$$

onde:

- ν_{ph} = fator que depende do espectro de fonons
 $e^{W/KT}$ = fator de Boltzmann, onde W é a diferença de energia entre os dois estados
 $e^{-2\alpha R}$ = dependência da interseção das funções de onda dos dois estados localizados da forma $e^{-\alpha r}$ e R a distância entre os dois estados de transição.

Seja então, uma esfera de raio R , centrado em um dado estado. Se $N(E)$ é densidade de estados, o número (N) de estados com energia entre W e $(W+\Delta W)$ será:

$$N = \frac{4\pi R^3}{3} N(W) dW$$

Com isto, temos que a diferença média entre as energias dos estados próximos à energia de Fermi, dentro de um raio R é:

$$\Delta W = \frac{1}{N} = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_f)}$$

Assim:

$$p = \nu_{ph} \exp\left(-2R - \frac{3}{4\pi R^3 N(E_f)KT}\right)$$

O mais provável pulo ocorre para R , tal que:

$$\frac{\partial \rho}{\partial R} = 0 \quad \text{ou} \quad -2\alpha + \frac{9}{4\pi R^4 N(E_f) K T} = 0 \quad R = AT^{-1/4} \quad (1)$$

Temos dois casos a considerar:

1. Altas temperaturas - neste caso, podemos ver pela equação 1, que R diminui à medida que T aumenta. Mas como sabemos, o menor valor para R , é a distância d entre os centros, de modo que R só variará com $N(E_f)$.

2. Baixas temperaturas - para estas temos $R \gg d$, variando com a temperatura na forma 2. Com este valor de R , encontramos que:

$$\Delta W = BKT(1/T^{1/4})$$

Logo, a condutividade deverá ser da forma:

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{\Delta W}{KT}\right) \quad \text{ou} \quad \sigma \propto \exp(T^{1/4})$$

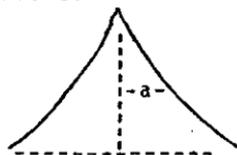
Vários cálculos foram feitos utilizando-se diferentes caminhos e todos chegando a esta condutividade, tipo Mott. Estes cálculos mostraram que a expressão correta para este tipo de condutividade, ou para seu recíproco, a resistividade é:

$$\rho = \rho_0 \exp\left[-\left(T_0/T\right)^{1/4}\right]$$

Onde:

$$T_0 = \frac{16\alpha^3}{KN(E_f)}$$

$$\alpha = \frac{1}{a}$$



K = constante de Boltzmann

$N(E_f)$ = densidade de estado do nível Fermi

α^{-1} = constante de decaimento da função de onda

Capítulo II

2. Efeitos das Impurezas em Semicondutores Amorfos

Tomando-se como exemplo, o estudo de impurezas em semicondutores cristalinos, cujos efeitos tiveram grande importância na utilização destes materiais, tentou-se fazer um estudo similar para os semicondutores amorfos.

Como foi mostrado no capítulo anterior, a resistividade destes materiais varia com a temperatura na forma

$$\rho = \rho_0 \exp \left[\left(T_0/T \right)^{1/4} \right], \text{ onde } T_0 = \frac{16\alpha^3}{KN(E_f)}$$

perar que o efeito de impurezas na resistividade, seja caracterizado por uma mudança no parâmetro T_0 , ou mais precisamente uma alteração na densidade de estados do nível de Fermi, tem como na constante de decaimento α . Várias experiências foram feitas na tentativa de determinar efeitos provocados por impurezas em semicondutores amorfos. Entre eles destacamos a de J.J.Houser, o qual concluiu que estas impurezas estão divididas em duas classes:

- impurezas que provocam mudanças consideráveis na resistividade de semicondutores amorfos são as que na forma cristalina do mesmo semicondutor formam níveis fundos.

- impurezas de níveis rasos, não provocam mudanças na resistividade.

2.1 - Impurezas com Níveis de Energia Rasos

Entre as impurezas estudadas, vamos destacar o Al, que como sabemos, provoca o aparecimento de níveis rasos no gap do Germânio cristalino.

Este material foi colocado como impureza no germânio na forma amorfa e pelas medidas de resistividade para diferentes concentrações, esquematizada na Fig. 2, mostra que não há quase modificação, principalmente em T_0 .

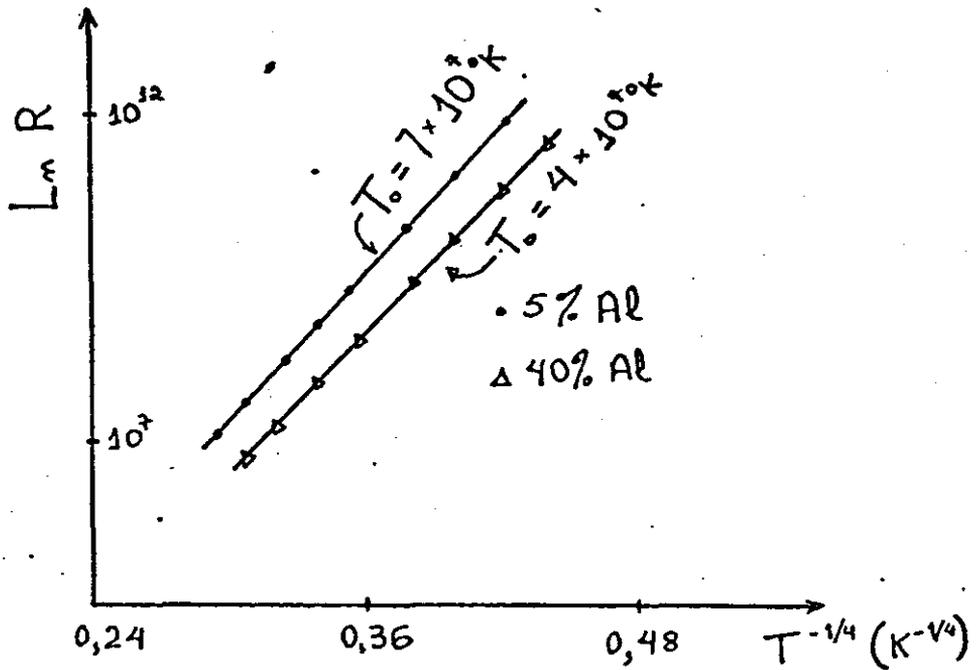


fig. 2

Desde que para 5% de Al, temos um $T_0 = 7 \times 10^7 \text{K}$, e 40%, $4 \times 10^7 \text{K}$, pode-se concluir que tal impureza não contribui com estados localizados para o nível de Fermi.

Outras experiências mostraram que a maioria das impurezas com provocam níveis rasos em um dado material semicondutor, na forma cristalina, quando na amorfa se comportam de maneira semelhante ao Al no Ge.

2.2 - Impurezas com Níveis de Energia Fundos

Ainda no campo do Germânio, sabemos que entre as impurezas que provocam o aparecimento de níveis fundos no gap de energia, encontra-se o Ni. Este então, foi utilizado como impureza no a-Ge, e o resultado (Fig.3) das medidas de resistividade mostram que para um pequena variação de concentração de impurezas, temos uma grande variação em T_0 .

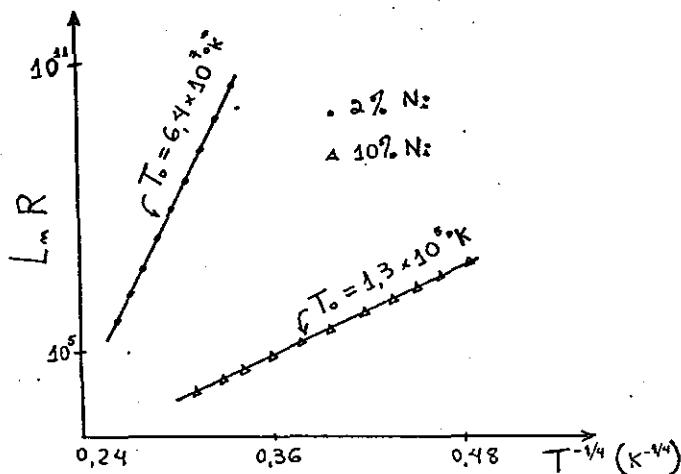


Fig. 3

Para uma concentração de 2% de Ni o valor de T_0 é $6,4 \times 10^7 K$, enquanto para 10% temos um T_0 a ordem de $10^5 K$. Assim há um pequeno acréscimo na quantidade de impurezas, corresponde um decréscimo significativo no valor de T_0 provocado pelo acréscimo correspondente, na densidade de estados do nível de Fermi.

Outras medidas feitas com impurezas que provocam níveis fundos em um dado semiconductor, mostraram que estas se comportam de modo semelhante no Ni. Com isto concluiu-se que tais impurezas contribuem com estados localizados para o nível de Fermi. Além disso, estas medidas mostraram que existe uma concentração crítica abaixo da qual estas impurezas não contribuíam com estes estados próximos ao nível de Fermi, e assim somente acima desta concentração podemos sentir tais mudanças.

Capítulo III

3. Experiência

3.1 - Escolha das Amostras

O material estudado foi escolhido com base em trabalhos anteriores, os quais possibilitaram o esclarecimento necessário para sabermos as possibilidades e a importância de se estudar um dado material. Temos, por exemplo, o que foi visto no capítulo anterior sobre impurezas fundas, os quais contribuem com níveis de energia localizados para o nível de Fermi, causando assim efeitos na condutividade tipo Mott.

Em vista disto, escolhemos o Ferro (Fe), Cobalto (Co) e o Cromo (Cr), que como sabemos formam níveis fundos de Germânio (Ge) cristalino, e além disso, estes níveis tem energias ligeiramente diferentes. Daí, teremos oportunamente de estudar os efeitos de níveis com diferentes energias (Fig.4).

Em relação ao Germânio amorfo (a-Ge), já existem trabalhos mostrando que este apresenta uma condutividade tipo pu los eletrônicos, bem como, pode ser obtido facilmente neste estado, através da deposição de seu vapor em substrato frio (filmes).

Então, para estudarmos estas diferentes possibilidades, fizemos amostras (filmes) de Ge com Fe, e diferentes concentrações deste, bem como amostras de Ge com Cromo e Cobalto.

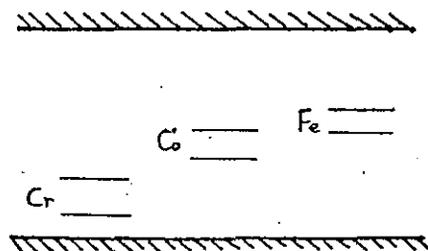


Fig. 4

3.2 - Preparação das Amostras

Uma técnica relativamente fácil de se obter sólidos amorfos, é a de deposição em vácuo (preparação de filmes). Isto permite obter finas camadas do material a ser estudado, depositadas em um substrato, que é escolhido dependendo do que se vai estudar. Estas técnicas são atualmente bastante utilizadas na ciência e tecnologia.

Existem vários métodos de deposição ou preparação de filmes, e entre estes, utilizamos a técnica de evaporação por feixe eletrônico, a qual descrevemos a seguir:

Como sabemos, se aquecemos um sólido a uma temperatura suficientemente alta, ele evapora e neste processo partículas serão lançadas em todas as direções, até encontrarem um obstáculo para se depositarem, sendo este o princípio básico desta técnica.

O sistema que utilizamos, o qual é mostrado na Fig.5 consiste de:

- Campânula: nesta são colocados os materiais a serem evaporados, bem como os substratos e os dispositivos monitores (1).

- Sistema de Vácuo: serve para se obter um bom vácuo na campânula, de modo a diminuir a contaminação.

- (2) Bomba Iônica

- (3) Bomba de sublimação de titânio

- (4) Trap de nitrogênio líquido

- (5) Bomba mecânica com trap de LN

Existem ainda dispositivos monitores, tais como o controlador de temperatura do substrato, e o controlador da taxa de evaporação.

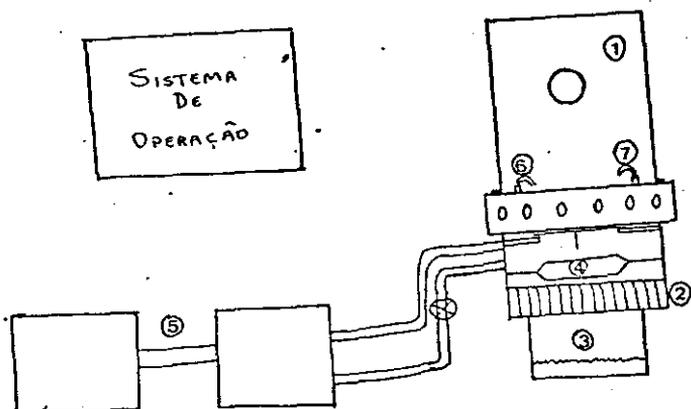


Fig. 5

Com este sistema, fizemos os filmes amorfos de Ge-Metals de transição, utilizando dois feixes de elétrons, sendo o feixe A para evaporar o Ge e o B para os metais de transição.

(Fig.6)

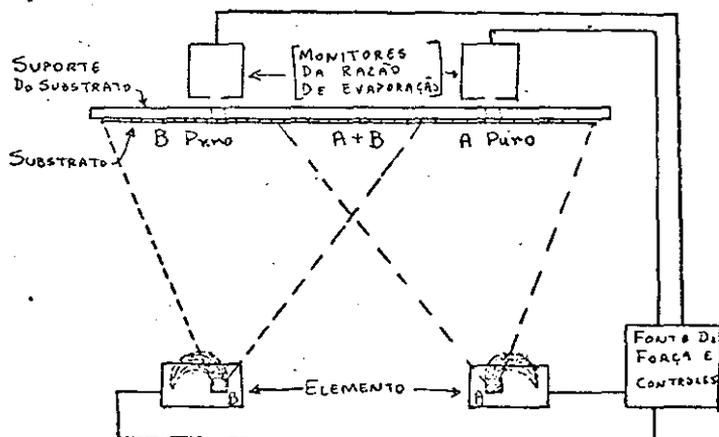


Fig. 6

A pressão na campânula durante a evaporação foi de 2×10^{-7} Torr, enquanto a razão de deposição foi de $100 \text{ \AA}/\text{seg}$ para os metais. Estas são as razões máximas, pois foram medidas nos pontos C e D verticalmente acima de cada fonte, e desde que esta razão deve variar com a distância à fonte, temos diferentes concentrações para diferentes pontos do substrato. E como os pontos onde são colocados os medidores se encontram a uma distância das fontes, menor do que aos outros pontos, temos medidas máximas nos medidores.

O substrato utilizado é de alumínio (Al_3O_2) e sua temperatura durante a deposição foi mantida a aproximadamente 300°K . Esta temperatura não varia muito durante o processo, e para isto, fizemos o seguinte: o substrato ficou coberto até que as temperaturas produzidas pelos feixes, nos respectivos cadinhos, fossem suficientes para começar a evaporação. Até esta temperatura, existe uma irradiação de energia térmica, aumentando assim a temperatura do substrato, à uma temperatura T_0 . Quando começa a evaporação, o protetor do substrato é retirado, e assim, este começa a ser bombardeado pelas partículas dos materiais evaporados e durante um pequeno intervalo de tempo, sua temperatura eleva-se mais um pouco (25°K), atingindo assim uma temperatura T_2 , permanecendo constante, em seguida.

A medida de tal temperatura é feita, utilizando-se seis termopares, os quais são ligados por trás do substrato, fornecendo-nos o gráfico abaixo.

Escolhemos esta temperatura para o substrato, porque queríamos obter filmes amorfos, e como sabemos, para se obter tal estrutura, o substrato deve ser mantido a uma temperatura relativamente baixa. Podemos explicar isto, de maneira simples, ou seja, quando as partículas se depositam, ocorre um processo de esfriamento brusco, o que impede que haja difusão e conseqüentemente

estas partículas não poderão encontrar as posições que ocupariam na estrutura cristalina.

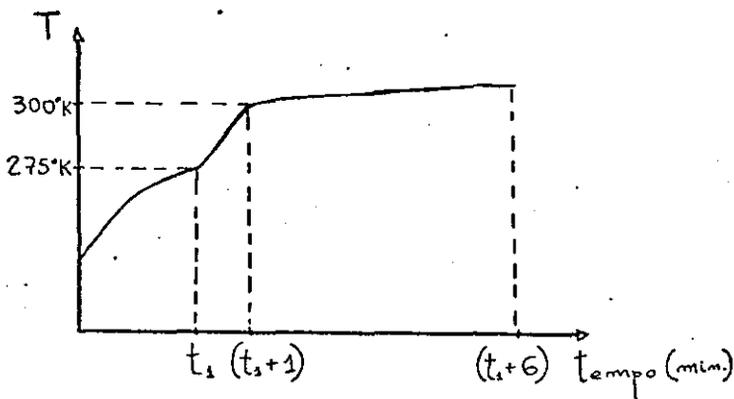


Fig. 7

3.3 - Composição

Como queremos determinar os efeitos de impurezas no germânio amorfo, será de grande importância sabermos com uma certa precisão a percentagem de impurezas em uma dada amostra estudada. Assim fizemos medidas de concentração, utilizando o SEMA - XMA-5B (Scanning Electron Microanalyser), aparelho este, com o qual tornou-se possível pesquisas em diversos campos, fazendo-se análises químicas de pequenos volumes de sólidos sem danificá-los.

3.4 - Medidas de Resistividade

No estudo de semicondutores cristalinos, são feitas medidas Hall, Condutividade, etc., as quais possibilitam caracterizá-los. Porém, no caso de materiais amorfos, surgem certas dificuldades nas medidas de Hall, além da constante de Hall não indicar de maneira coerente o sinal do portador majoritário.

Então, para estes materiais, dá-se preferência a medidas de mobilidade de deriva (Drift), além de medidas de potencial termoelétrico e resistividade.

Neste trabalho, fizemos medidas de resistividade, na tentativa de comprovar o seu comportamento com a temperatura, na forma $\exp -(T_0/T)^{1/4}$, bem como o efeito dos diferentes níveis das impurezas.

Estas medidas foram feitas da seguinte forma:

3.4.1 - Método

O método utilizado para estas medidas foi o chamado, Método das Quatro Pontas, o qual permite eliminar as resistências dos fios. Este consiste em se fazer quatro contatos na amostra, onde nos dois contatos externos aplica-se uma corrente e nos contatos internos mede-se as voltagens.

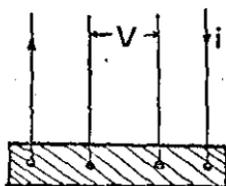


Fig. 8

3.4.2 - Equipamento

Utilizamos em nossa experiência, um criostato, no qual podemos obter temperaturas que vão de aproximadamente 300°K até a temperatura de He líquido. Basta para isto, que seja colocado na sua parte interna, esta substância. O He colocado até um certo nível, permite que tenhamos um gradiente de temperatura na direção perpendicular à sua superfície, o qual é criado pela própria evaporação deste. Então, para variarmos a temperatura das amostras, estas foram colocadas em uma sonda, a qual é introduzi

da no criostato, na parte onde se encontra o He. Assim variamos a temperatura, descendo a sonda gradativamente, em intervalos de aproximadamente 5cm, e em cada posição, espera-se ser atingido o equilíbrio térmico, para então se fazer as medidas de resistividade.

Estas por sua vez, são feitas utilizando-se uma fonte de corrente estabilizada (Keithley), a qual é ligada nos dois contatos externos, de modo a passar pela amostra uma corrente conhecida, e então através de um eletrômetro (Keithley), ligado nos dois contatos internos, medimos a voltagem correspondente.

A temperatura é medida através de um termopar de Ouro Cromel, previamente calibrado e cuja leitura fazemos, utilizando um traçador de gráfico (X-Y), onde temos um valor em μV , o qual é transformado em $^{\circ}\text{K}$, interpolando-se na curva de calibração.

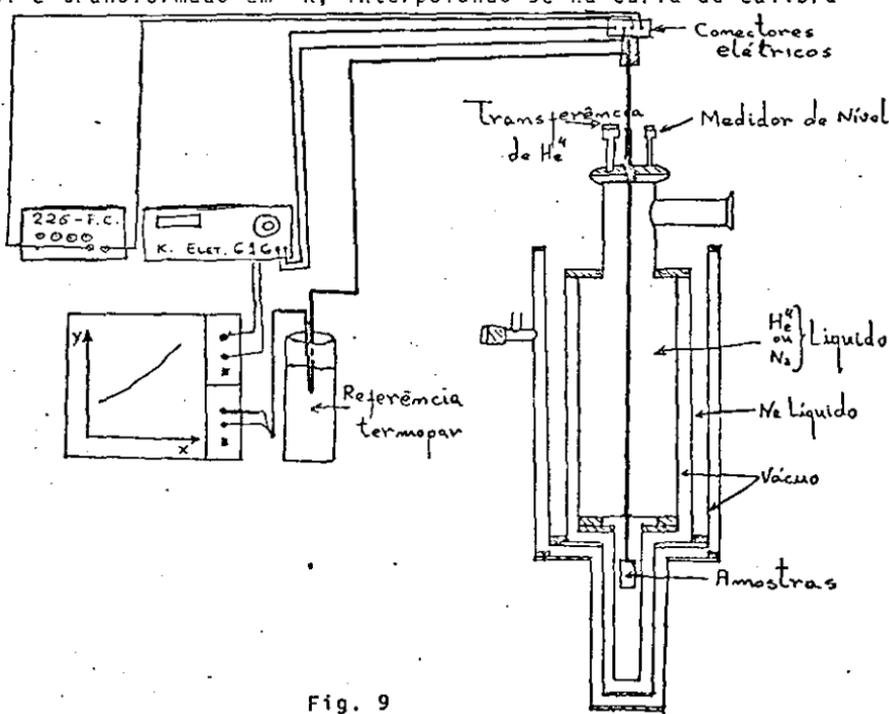


Fig. 9

Capítulo IV

4. Resultados

Neste capítulo faremos a apresentação dos resultados de nossas medidas, sem analisá-las.

4.1 - Concentração de Impurezas

Medimos as concentrações de várias amostras, para as diferentes impurezas, e estas medidas possibilitaram traçar gráficos que permitem sabermos a concentração de uma dada amostra, por interpolação.

Os gráficos assim obtidos estão mostrados nas figuras 10, 11 e 12.

4.2 - Resistividade

As medidas de resistividade em diferentes temperaturas, para as diversas amostras de Ge-Co, Ge-Cr e Ge-Fe, foram colocadas em gráficos de log normal da resistência versus temperatura elevada a $-(1/4)$, e os resultados estão nas figuras 13, 14 e 15.

A partir destes gráficos, foram obtidos valores de T_0 , a partir das diferentes inclinações das curvas obtidas para cada amostra. Com estes valores traçamos um gráfico do log normal de T_0 em função da concentração para as diferentes impurezas, o que é mostrado na Fig. 16.

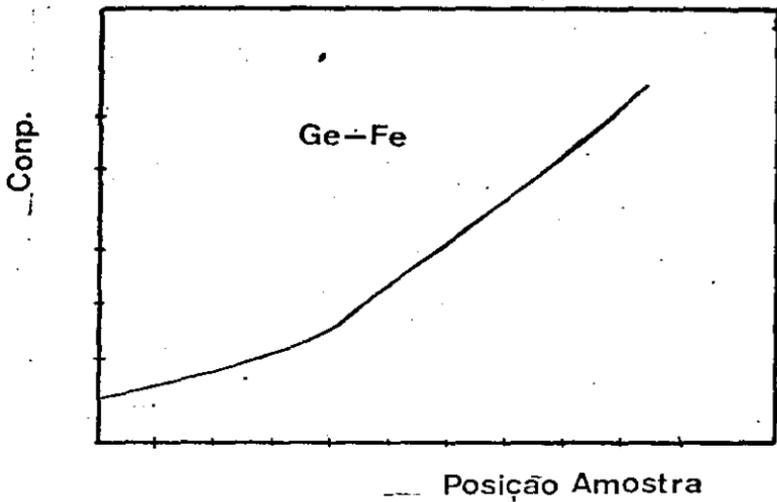


Fig 10

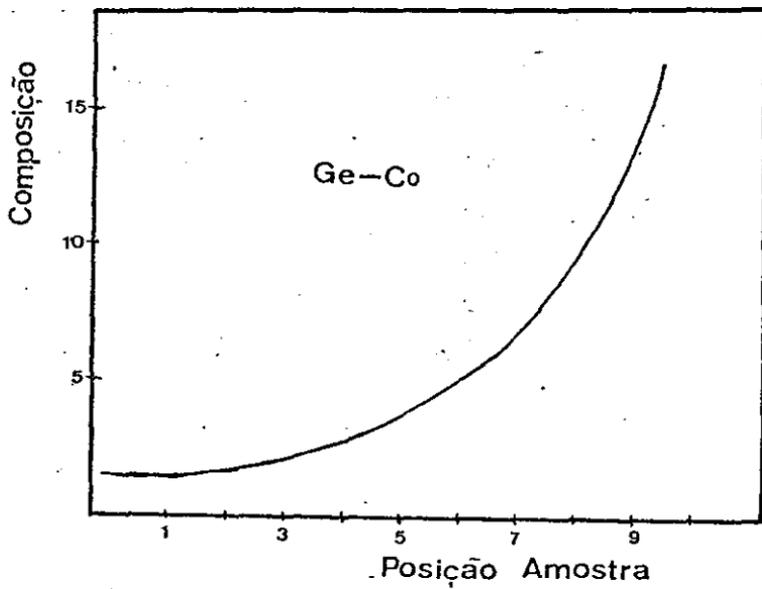


Fig 11

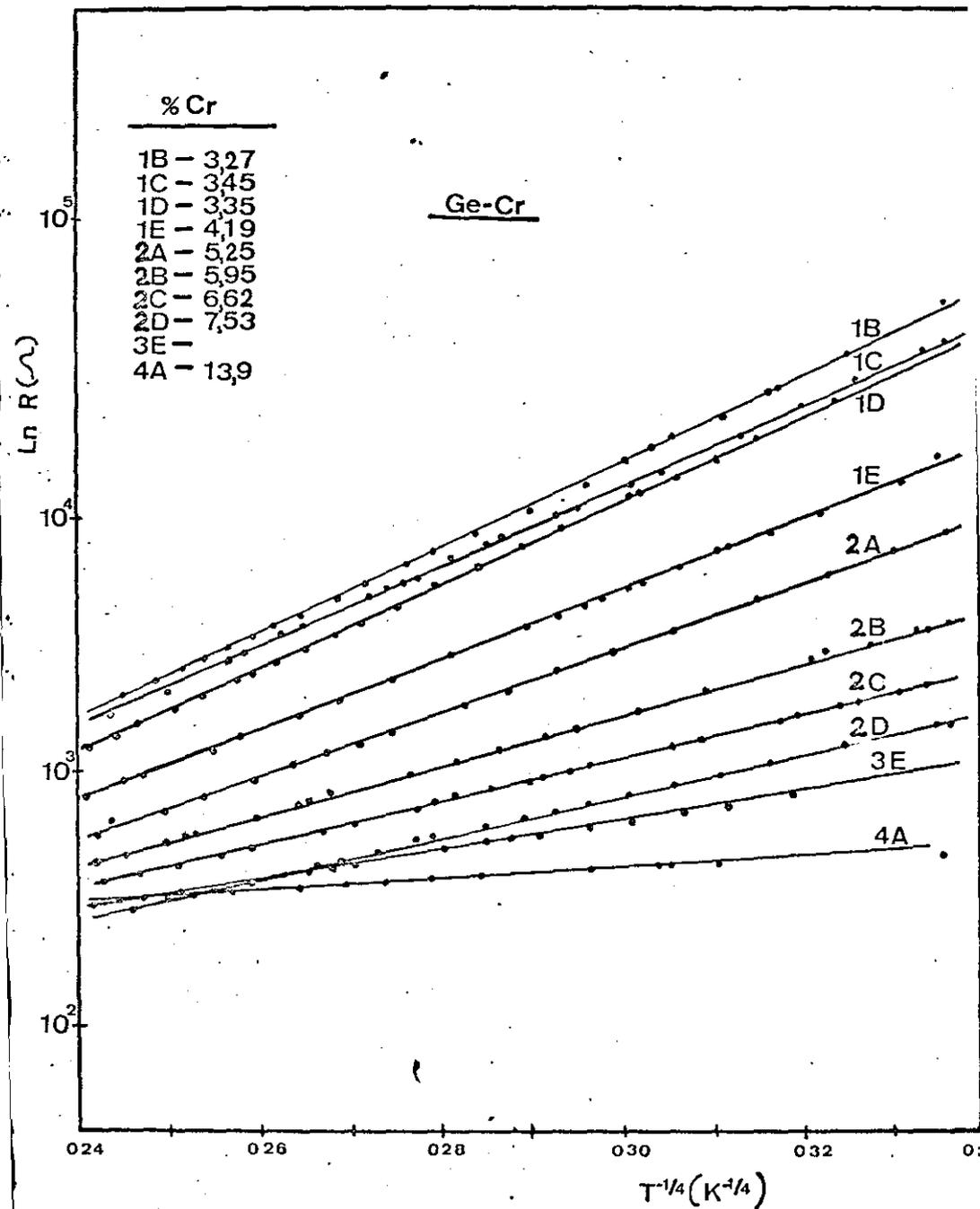


Fig 13

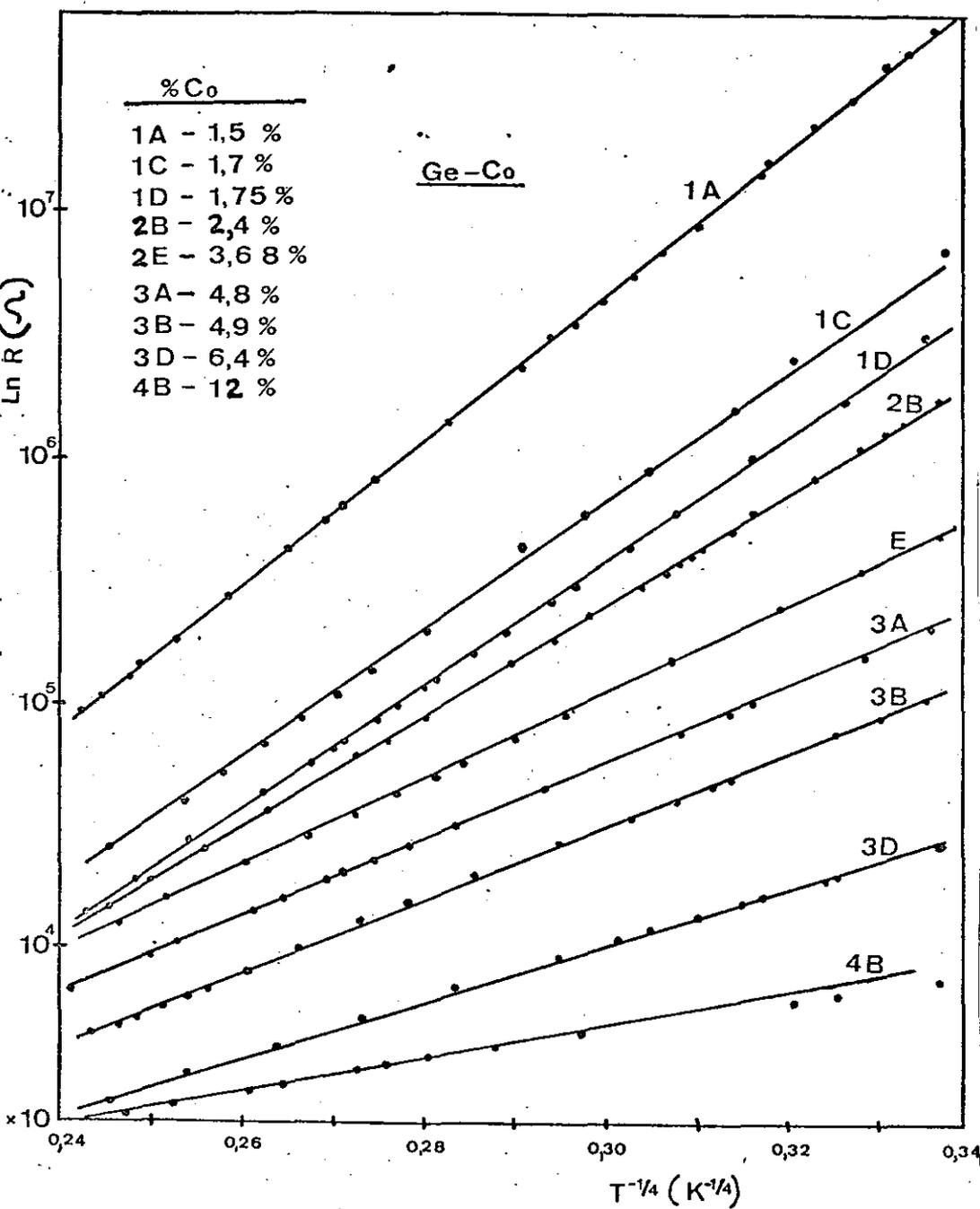


Fig 14

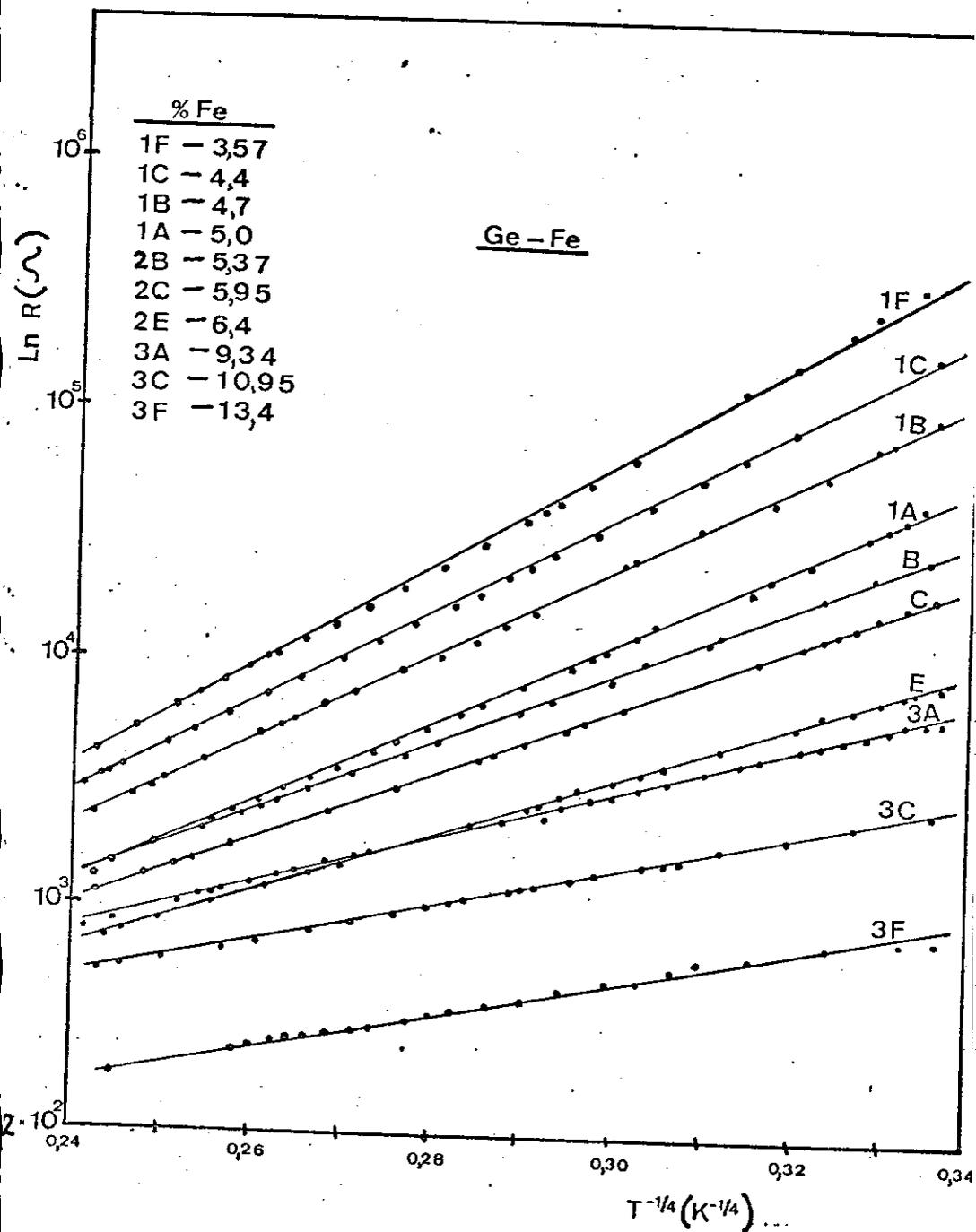


Fig 15

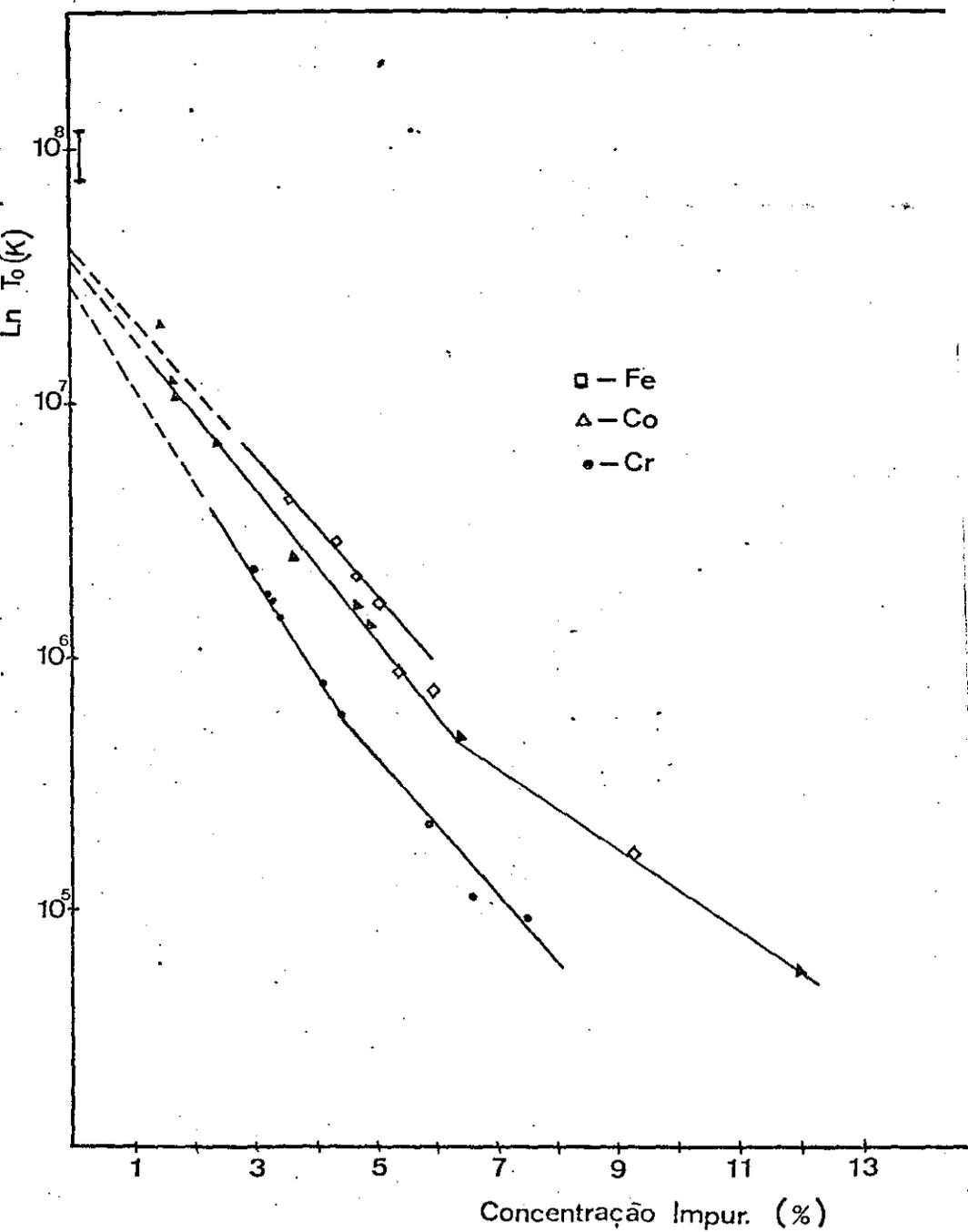


Fig 16

Capítulo V

5. Discussão e Comentários

A partir dos nossos resultados, tiramos algumas conclusões, as quais serão apresentadas e discutidas a seguir, além de que faremos um confronto com os resultados de outros trabalhos.

5.1 - Concentração de Impurezas

Ao longo de nosso trabalho vimos que seria de grande importância, que tivéssemos valores bastante precisos, para as quantidades de impurezas das diversas amostras. Era de se esperar que pudéssemos ter tal precisão, devido ao equipamento utilizado, além de que as amostras deveriam ser homogêneas, e não causariam problemas de penetração, pois têm espessuras superiores a 30.000Å.

Os resultados para os filmes de Ge-Cr, cujas amostras cortadas, conforme esquema da Fig. 17, mostraram que a hipótese de que cada amostra deveria ser, mais ou menos homogênea, pois só esperávamos variação de concentração ao longo. Estas apresentavam um gradiente de concentração, pois tivemos diferentes valores de concentração, para as amostras do tipo 1A, 1A', etc. (Fig.10).

1A	1A'	1B	1B'	1C	1C'	...
1A'	1B	1C	1C'	...		

Fig. 17

Como as amostras do Ge-Co e do Ge-Fe foram cortadas conforme Fig. 18, as medidas fornecidas representam as concentrações dos pontos médios. Desta forma, teremos certos problemas pois em muitas amostras medidas, os contatos foram feitos utilizando-se somente metade da amostra, assim a concentração para uma dada amostra, encontrada através do gráfico 11 e 12, não deverá corresponder com precisão ao T_0 encontrado na medida de resistividade de tal amostra.



Fig. 18

5.2 - Resistividade

Estas medidas apresentadas nas Fig. 13, 14 e 15, mostram claramente que:

a) dentro do intervalo de temperatura de 77°K a 300°K , os filmes para as diferentes impurezas, apresentam resistividade tipo pulso eletrônico (Tipo Mott), para concentrações da ordem de 13%.

b) para concentrações mais elevadas, os resultados fogem um pouco à lei de Mott, ou até mesmo apresentam comportamento

não-semicondutor. Isto deverá ser ocasionado pela formação de $n\bar{u}$ cleos de impurezas, com diâmetros consideráveis.

c) existe um decréscimo na resistividade à medida que aumenta a concentração de impurezas.

d) no gráfico da Fig. 16, aparece um decréscimo de T_0 com o aumento do número de impurezas, para os três elementos utilizados (Ge, Co, Cr).

Sabemos que $T_0 = \frac{16\alpha^3}{KN(E_f)}$ e se T_0 decresce com o aumento de impurezas, podemos dizer que: de alguma forma a constante de decaimento (α) da função de onda, está diminuindo ou então a densidade de estados do nível de Fermi está aumentando sendo que esta última poderá ser ocasionada tanto pela mudança na posição de E_f , como pelo aumento do número de estados em E_f , ocasionados pelas impurezas.

A maioria dos pesquisadores consideram α e E_f fixos havendo somente mudanças em $N(E_f)$. Achamos porém, que isto não poderá ser aplicado em nosso caso, embora possa ser verdade em outros. Podemos justificar isto da seguinte forma:

A maior parte dos filmes que foram medidos anteriormente, tiveram durante sua preparação, o substrato mantido a 77 °K. Desta forma, tais filmes deverão ser mais desordenados que os nossos, os quais foram feitos com substratos a 300 °K, e assim tais filmes também terão maior densidade de estados localizados dentro do gap de mobilidade. Então teremos no modelo da densidade de estados, um parâmetro λ (Fig.19), o qual deverá estar associado ao grau de desordem do material e dá uma idéia à respeito do número de estados dentro do intervalo de estados localizados.

Logo, para os filmes do trabalho de J.J. Hauser, este parâmetro λ deve ser bem maior que para nossos filmes.

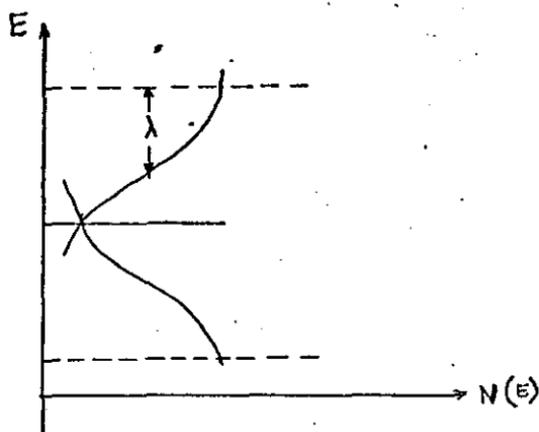


Fig. 19

Assim, para tais filmes de grande densidade de estados localizados dentro do gap de mobilidade, a introdução de estados causada por impurezas, não deverá modificar muito tal densidade, e consequentemente o nível de Fermi E_f não sofrerá alteração. Então inicialmente as impurezas provocarão estados no entorno de certa energia E_i , e com o aumento destas se formará uma banda, que dependendo da largura poderá se superpor ao nível de Fermi E_f , provocando assim um aumento na densidade de estados deste nível. Neste processo α não deverá variar, pois não teremos mudanças consideráveis em parâmetros que lhes estejam relacionados. Tal modelo pode ser esquematizado como segue (Fig.20).

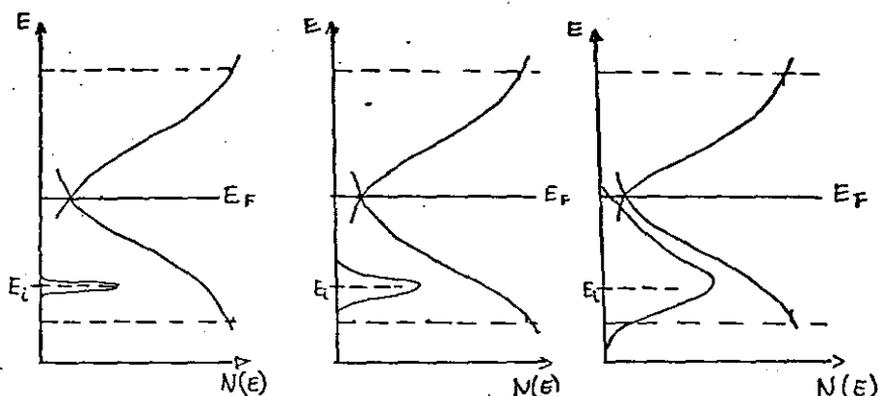


Fig. 20

Com este modelo podemos explicar porque impurezas com níveis rasos não contribuem com níveis localizados para o nível de Fermi, pois deve haver uma relação entre a energia do nível de impureza no estado cristalino e a energia E_i que foi definida no caso do material ser amorfo. Assim o E_i para tais casos deverá estar mais próximo aos extremos do gap de mobilidade, que do centro do mesmo, e assim somente para concentrações muito elevadas é que a banda de impurezas começaria a se superpor ao nível de Fermi, mas, para tais concentrações certamente teremos um comportamento metálico.

Um fato que fortifica nosso modelo é que no gráfico de $\ln T_0$ com a concentração, não temos propriamente retos como como se esperava e sim dois intervalos de concentrações, dentro dos quais podemos considerar retos de diferentes inclinações. Além disto todos os valores medidos até hoje para o T_0 do Ge puros estão dentro do intervalo de $8 \times 10^7 \text{ K}$ a $2 \times 10^8 \text{ K}$, porém

nos nossos resultados, por exemplo, do Ge-Cr, encontramos por extrapolação que T_0 para concentração zero seria da ordem de 3×10^7 , o que implicaria dizer, se considerássemos α constantes, que em nossos filmes a densidade de estados do nível de Fermi é maior que os filmes feitos com substratos a 77°K . Como isto não deve ser verdade, devemos ter em nosso caso uma forte variação de α , provocada por uma mudança em E_F . Para explicar isto podemos dizer o seguinte:

Como falamos anteriormente temos um λ pequeno, ou seja, uma pequena densidade de estados dentro do gap de mobilidade. Assim, níveis de energia provocados por impurezas do tipo Cr, deverão modificar fortemente a distribuição de estados, e conseqüentemente a distribuição de cargas dentro do gap, provocando a mudança de E_F . Tal modelo esquematizado abaixo (Figura 21) poderá explicar de maneira razoável nossos resultados, pois se o aplicarmos para os casos de Ge-Cr, Ge-Fe e Ge-Co, devemos esperar maiores mudanças em E_F , ou mesmo em α , no caso do Cr, que para o Fe e Co, desde que estes últimos produzam níveis bem mais próximos ao centro do gap que o Cr.

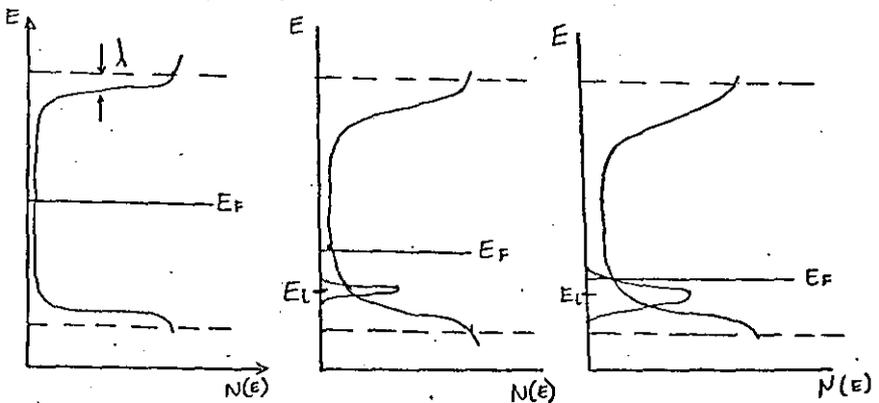


Fig. 21

Isto é realmente notado no gráfico 16, onde os valores extrapolados para T_0 de Ge puro, através das curvas do Ge-Fe e Ge-Co, estão mais próximos aos valores esperados, enquanto para o Ge-Cr a diferença é maior.

e) Ainda para o T_0 , podemos notar que para uma mesma concentração, seus valores para as três diferentes impurezas, estão na seguinte ordem:

$$T_0(\text{Cr}) < T_0(\text{Co}) \approx T_0(\text{Fe})$$

Pelo nosso modelo devemos esperar um decréscimo maior para o α e para o Cr que para o Fe e o Co, enquanto estas últimas provocam aproximadamente a mesma mudança. Com isto é razoável que $\alpha(\text{Cr}) < \alpha(\text{Co}) \approx \alpha(\text{Fe})$. E assim, estes parâmetros guardam a mesma relação que o T_0 . Através do gráfico 16, podemos notar que para concentrações altas, onde as densidades de estados do nível de Fermi, provocadas pelas diferentes impurezas, são aproximadamente as mesmas, ainda temos valores de T_0 na mesma relação. Isto então mostra que os valores de α se mantêm na mesma relação que tinham às baixas concentrações, ou seja:

$$\alpha(\text{Cr}) < \alpha(\text{Co}) < \alpha(\text{Fe})$$

Considerando o caso do germânio cristalino, também dopado com estas impurezas, temos:

$$E_0(\text{Cr}) < E_0(\text{Co}) < E_0(\text{Fe})$$

Usando então, a aproximação hidrogenoide, onde

$$\alpha^{-1} = \frac{e^2}{2KE_0} = a_h, \text{ encontramos:}$$

$$\alpha_c(\text{Cr}) < \alpha_c(\text{Co}) \approx \alpha_c(\text{Fe})$$

Com estes resultados, é razoável supor que estas