

Estudo das propriedades elétricas e termoelétricas de Bi_2Te_3 e Sb_2Te_3

Pedro Miguel Madeira da Silva

May 15, 2018

Abstract

Estudamos as propriedades de elétricas e termoelétricas de filmes finos de Bi_2Te_3 (200 nm) e de Sb_2Te_3 (270 nm). Utilizamos a técnica de van der Pauw para executar as nossas medições e delas obtivemos valores de resistividade, de densidade e mobilidade de portadores de carga e os coeficientes de Seebeck. Todas as medições foram feitas à temperatura ambiente e o coeficiente de Seebeck foi obtido para ΔT 's no intervalo [10, 30] °C para o Telureto de Bismuto e [2, 16] °C para o Telureto de Antimónio.

1 Introdução Teórica

Telureto de Bismuto e Telureto de Antimónio são semicondutores de banda proibida estreita quando comparados com o silício, ou seja inferior a 1.11 eV à temperatura ambiente. Ambos são bons materiais termoelétricos, podendo por isso ser utilizados como refrigeradores de estado sólido. São isoladores topológicos, condutores na superfície, mas isoladores no seu interior. Justifica-se com os motivos supramencionados o estudo destes dois materiais.

1.1 Efeito de Hall através da Técnica de van der Pauw

Quando uma partícula de carga elétrica q , fica sobre um campo elétrico \vec{E} , esta sente sobre si uma força $\vec{F} = -q\vec{E}$. Se agora adicionarmos um campo magnético \vec{B} passamos a ter

$$\vec{F} = -q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}), \quad (1)$$

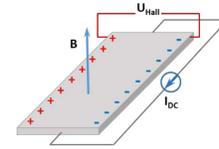


Figure 1: Efeito de Hall

também conhecida por equação de Lorentz e é nela que nos baseamos para explicar o Efeito de Hall.

Imaginemos agora que temos um material condutor ao qual aplicamos uma dada corrente. Sabemos que os elétrons irão se mover no sentido oposto ao da corrente. Se aplicarmos um campo magnético num sentido perpendicular ao da corrente, os elétrons vão sentir uma força perpendicular ao campo magnético e às suas velocidades. Esta força será responsável pela acumulação de elétrons num dos lados do condutor, criando, assim, uma tensão designada por tensão de Hall (V_H) tal como podemos ver na figura 1. A magnitude de V_H é $\frac{IB}{qnd}$, onde I é a corrente, n a densidade de portadores de carga e d a espessura desse mesmo material. A multiplicação de n por d é o valor de densidade de camada de portadores de carga, ou seja:

$$n_s = \frac{IB}{q|V_H|}. \quad (2)$$

A mobilidade de portadores de carga (μ) depende da densidade e resistência de camada (R_s) segundo a relação:

$$\mu = \frac{1}{qn_s R_s}. \quad (3)$$

Adquirimos o valor de R_s por intermédio do método

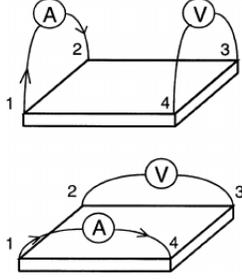


Figure 2: Esquema do método de van der Pauw.

de van der Pauw e deste podemos alcançar o valor de resistividade segundo a equação $\rho = R_s d$.

Vemos na figura 2 o método de van der Pauw e a partir dos valores de I_{12} , V_{43} , I_{14} e V_{23} podemos calcular $R_A = \frac{I_{12}}{V_{43}}$ e $R_B = \frac{I_{14}}{V_{23}}$. Com estes valores e por intermédio da equação (4), podemos calcular o valor de R_s .

$$e^{\left(\frac{-\pi R_A}{R_s}\right)} + e^{\left(\frac{-\pi R_B}{R_s}\right)} = 1 \quad (4)$$

Se aplicarmos a corrente na diagonal e um campo magnético que atravesse o plano horizontal da amostra, a medição do valor de tensão na outra diagonal será o valor da tensão de Hall.

1.2 Efeito de Seebeck

O efeito de Seebeck é o fenómeno através do qual um material com duas extremidades a temperaturas diferentes vê em si criado uma diferença de tensão entre essas duas extremidades. Isto porque os níveis de energia dos eletrões deslocam-se de maneira diferente consoante a temperatura a que estão, havendo assim uma diferença de potencial entre as junções que seguram o material o que cria uma corrente elétrica. As tensões produzidas pelo efeito de Seebeck são pequenas, geralmente da ordem dos microVolts por Kelvin de diferença de temperatura.

Podemos avaliar o feito de Seebeck pelo coeficiente de Seebeck, definido por:

$$S = \frac{\Delta E}{\Delta T}. \quad (5)$$

2 Realização Experimental

2.1 Resistividade

Podemos calcular o valor da resistividades utilizando a técnica de van der Pauw, contudo estaríamos a cair em erro se simplesmente calculássemos o valor de R_A e R_B utilizando apenas duas medidas de corrente e duas de tensão. Nós podemos obter quatro valores de R_A e quatro valores de R_B simplesmente rodando a nossa amostra noventa graus. Fazemos a média desses quatro valores e obtemos o nosso R_A e R_B . Evitamos ultrapassar um valor de corrente superior a $(200R)^{-0.5}$, onde R é uma estimativa da resistência entre dois pontos a uma distância similar à que separa os contactos do método de van der Pauw. Estas estimativas foram: $R_{Sb_2Te_3} = 247.78 \Omega$ e $R_{Bi_2Te_3} = 6.71 \Omega$. Utilizamos valores de corrente $I_{Sb_2Te_3} = 0.55 mA$ e $I_{Bi_2Te_3} = 6 mA$, quantidades inferiores aquelas impostas anteriormente, cujo propósito é impedir uma dissipação de trabalho superior a $5 mW$.

Se numerarmos os vértices tal como na figura 2 podemos ver que os valor de $R_{12,43} = V_{43}/I_{12}$ tem de ser igual a $R_{21,34} = V_{34}/I_{21}$. Utilizando isto e o teorema da reciprocidade ($R_{21,34} + R_{12,43} = R_{43,12} + R_{34,21}$) garantimos que há consistência nos nossos dados experimentais.

2.2 Densidade e Mobilidade dos Portadores de Carga

Para obter os valores de densidade e de mobilidade de portadores de carga, temos de calcular o valor da tensão de Hall, V_H . Contudo obter V_H não é trivial, uma vez que surgem problemas da enorme tensão de offset causada pela não simetria dos contactos, pela forma da amostra e pela não uniformidade da temperatura. Uma maneira simples de controlar estes problemas é recolher os valores de tensão para um campo magnético negativo e um para um campo magnético positivo e calculamos a sua diferença. Mais uma vez rodamos a amostra e obtemos oito valores de tensão dos quais podemos obter quatro valores de diferença entre tensão para campo positivo e negativo. O cál-

culo da densidade de portadores de carga passa a ser:

$$n_S = \left| \frac{8 \times 10^{-8} IB}{q(V_C + V_D + V_E + V_F)} \right| \quad (6)$$

onde os V_i , $i = C, D, E, F$ são as ditas diferenças. O cálculo de mobilidade de portadores de carga mantém-se o mesmo. Podemos a partir do sinal de $V_C + V_D + V_E + V_F$ determinar se o nosso semicondutor é do tipo-n para negativo, ou do tipo-p para positivo. Se tivermos um condutor de tipo-n os nossos portadores de carga são maioritariamente eletrões pelo que chamamos à nossa densidade de portadores de carga n_S , se no entanto tivermos uma material do tipo-p, então, os nossos portadores serão lacunas, daí a densidade se designar por p_S .

Encontramos nesta fase do trabalho dois conjuntos de problemas, que podem ter influenciado fortemente os nossos valores de mobilidade e de densidade de portadores de carga. Devido às dimensões da nossa montagem, não podemos garantir que os nossos valores de campo magnético são os mesmo para as medições de tensão com campo negativo e para com o campo positivo. Ao longo de uma medição não conseguimos obter valores estáveis de tensão. Quando impomos um certo valor de corrente a tensão varia até ficar estável, mas de seguida começa a aumentar linearmente. O que me leva a crer que a fonte de corrente não consegue manter estável a corrente que atravessa o material. Por vezes o valor lido no voltímetro dava saltos grandes o suficiente para nos obrigar a repetir as medições de novo.

2.3 Efeito de Seebeck

Medimos a tensão de Sb_2Te_3 e de Bi_2Te_3 para vários ΔT 's. Para o primeira utilizamos ΔT 's entre 10 °C e os 30 °C e entre 25 °C e 5 °C. Para o Bi_2Te_3 utilizamos o intervalo entre os 2 °C e os 16 °C e voltamos a medir entre os 14 °C e os 2 °C. A partir do gráfico de ΔE em função de ΔT calculamos os valor do coeficiente de Seebeck. Poderíamos, também, simplesmente ter utilizado a equação (5) e fazer a média dos valores.

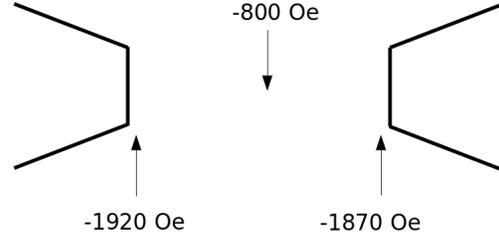


Figure 3: Valores do campo magnético, para três diferentes posições.

3 Análise dos Dados

3.1 Resistividade

Para o Sb_2Te_3 , obtivemos valores bastante coerentes, nos testes de inversão de corrente e nos da teoria de reciprocidade, os valores não desviaram do esperado em mais de 1.7%. Obtivemos $R_A = 120.3\Omega$, $R_B = 225.8\Omega$ e $R_s = 758.4\Omega$ sendo o último valor calculado numericamente a partir da equação (4). Temos por fim $\rho = R_s d = 2.05 \times 10^{-2} \Omega cm$.

Para o Bi_2Te_3 , conseguimos bons resultados nos testes de inversão de corrente, sendo que o maior desvio dos valores experimentais foi de 0.5%. No entanto o teorema de reciprocidade viu um erro de 12% na relação $R_{32,41} + R_{23,14} = R_{14,23} + R_{41,32}$, pelo que é de esperar que o nosso valor de R_B não seja o mais correto e que consequentemente o valor de R_S sofra o mesmo destino. Temos $R_A = 20.16\Omega$, $R_B = 18.93\Omega$, $R_s = 88.55\Omega$ e $\rho = 1.77 \times 10^{-3} \Omega cm$. Os valores de resistência superficial estão consistentes com aqueles obtidos noutras publicações^[5] pelo que os de resistividade também o deverão estar.

3.2 Densidade e Mobilidade dos Portadores de Carga

Aplicamos agora um campo magnético que atravessa as nossas amostras, contudo este não é uniforme, variando da forma descrita na figura 3. Como queremos obter valores de tensão com um campo magnético positivo e um campo magnético negativo,

	Sb_2Te_3	Bi_2Te_3
n_S ou p_S (cm^{-2})	9.6×10^{13}	4.4×10^{15}
n ou p (cm^{-3})	3.55×10^{18}	2.2×10^{20}
μ ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)	85.81	15.89

Table 1: Valores de densidade (superficial e total) e mobilidade de portadores de carga.

temos de ter em mente que os valores de campo vão ser -1920 Oe para tensão com campo negativo e -1870 Oe para a tensão do campo positivo. Este último facto deve-se à amostra ficar encostada às extremidades a quando da medição da tensão. Os valores de I foram $6mA$ para o Telureto de Bismuto, e $0.5mA$ para o Telureto de Antimónio. Os valores de espessura são $200nm$ e $270nm$ respetivamente. Do sumatório dos V_i 's concluímos que o Sb_2Te_3 é do tipo-p e Bi_2Te_3 é do tipo-n. Temos o necessário para calcular os valores de densidade de portadores de carga (superficial e total) e mobilidade de portadores de carga. Obtivemos o valores da tabela 1.

Estes valores estão concordantes com outros valores publicados^[4] respeitando as ordens de grandeza e mantendo o facto de a mobilidade ser superior para o Sb_2Te_3 do que para o Bi_2Te_3 .

3.3 Coeficiente de Seebeck

Obtivemos os gráficos de ΔE em função de ΔT para ambas as amostras, como podemos ver na figura 4. Para os intervalos de tempo utilizados a relação entre tensão e diferença de temperatura é linear, podemos calcular o valor do coeficiente de Seebeck (S) a partir do declive, valores apresentados na tabela 2. Obtivemos coeficientes de Seebeck $S_{Sb_2Te_3} = 20.4 \pm 0.5 \mu VK^{-1}$ e $S_{Bi_2Te_3} = 25.1 \pm 0.3 \mu VK^{-1}$. Os nossos valores para o coeficiente de Seebeck estão coerentes com os valores obtidos pelos nossos colegas, se bem que há publicações com uma ordem de grandeza superior para o Sb_2Te_3 ^[2].

Surge um problema no facto de ambos os valores de tensão serem positivos, indicativo que ambas as amostras são do tipo-p ou do tipo-n se os cabos es-

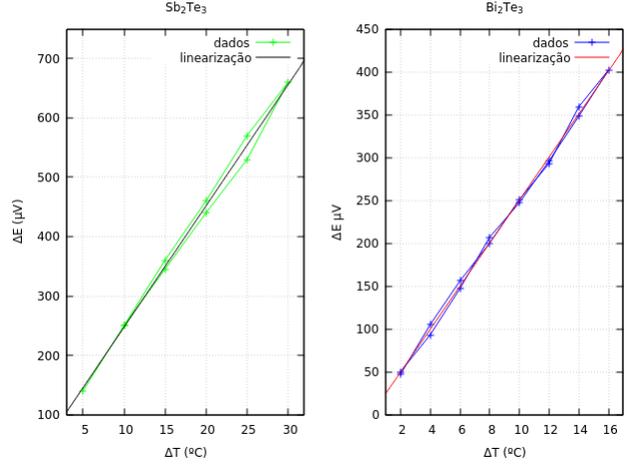


Figure 4: ΔE em função de ΔT para Sb_2Te_3 e Bi_2Te_3

Sb_2Te_3			
m	0.0204	0.0431	b
Δm	0.0005	0.0099	Δb
R^2	0.995	0.0123	Sey
Bi_2Te_3			
m	0.0251	-0.0008	b
Δm	0.0003	0.0028	Δb
R^2	0.998	0.0050	Sey

Table 2: Valores do ajuste linear

tiverem trocados. Mas, pelo que obtivemos anteriormente de $V_C + V_D + V_E + V_F$ constatamos que as amostras são de tipos diferentes. Ou houve uma troca dos cabos que ligavam ao voltímetro numa das medições ou problemas já mencionados: valores de campo magnéticos diferentes nas medições de tensão para campos positivo e negativo e inconsistências dos valores lidos no voltímetro, fizeram-se sentir no nosso dados.

Conclusão

Apesar de algumas dificuldades, conseguimos utilizar o método de van der Pauw para estudar o Sb_2Te_3 e o Bi_2Te_3 e obter resultados coerentes entre si e consistentes com os de outras publicações. Obtivemos $\rho_{Sb_2Te_3} = 2.05 \times 10^{-2} \Omega cm$ e $\rho_{Bi_2Te_3} = 1.77 \times 10^{-3} \Omega cm$ sendo que este último teve uma %erro = 12% no teste do teorema da reciprocidade no cálculo de R_B , valor necessário para obter R_S . Os coeficientes de Seebeck foram ambos positivos, $S_{Bi_2Te_3} = 25.1 \pm 0.3 \mu VK^{-1}$ e $S_{Sb_2Te_3} = 20.4 \pm 0.5 \mu VK^{-1}$, algo indicativo que ambos são semicondutores do tipo-p ou do tipo-n se os cabos tiverem trocados. O entendimento que ambos os materiais são do mesmo tipo vai contra aquilo que obtemos da densidade de portadores de carga, do qual obtivemos $n_S = 4.4 \times 10^{15} cm^{-2}$ para o Bi_2Te_3 e $p_S = 9.6 \times 10^{13} cm^{-2}$ para o Sb_2Te_3 . Isto pode dever-se a problemas que tivemos com a montagem ou a uma troca de cabos. Os valores de portadores de carga total foram $p_{Sb_2Te_3} = 3.55 \times 10^{18} cm^{-3}$ e $n_{Bi_2Te_3} = 2.2 \times 10^{20} cm^{-3}$ e os de mobilidade de portadores de carga foram $\mu_{Sb_2Te_3} = 85.81 cm^2 V^{-1} s^{-1}$ e $\mu_{Bi_2Te_3} = 15.89 cm^2 V^{-1} s^{-1}$.

References

- [1] <https://searchnetworking.techtarget.com/definition/Seebeck-effect>
- [2] <http://dx.doi.org/10.1063/1.342823>

- [3] https://www.researchgate.net/figure/Measurement-of-a-square-conductivity-sample-in-the-Van-der-Pauw-geometry-The-two_fig2_3090303
- [4] <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2013010>
- [5] <https://doi.org/10.1109/EIT.2013.6632707>
- [6] Resistivity and Hall Measurements: van der Pauw, fornecido pelo docente
- [7] <http://dx.doi.org/10.12785/ijfst/040103>
- [8] Electrical Characterization of Thin Solid Films, S. Requena, 12.08.2009
- [9] [doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.321-323.1465](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.321-323.1465)