

Efeito Hall e efeito Seebeck

Laboratórios Avançados II

Mariana Gomes (up201402744)

Departamento de Física e Astronomia da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Resumo

Este trabalho teve como objectivo analisar o efeito Hall e o efeito Seebeck em dois filmes finos, de Bi_2Te_3 e de Sb_2Te_3 . Determinou-se a resistividade, a densidade de folha, a mobilidade de Hall e o coeficiente de Seebeck, obtendo-se os seguintes valores: para a amostra de Bi_2Te_3 $\rho = 2,35124 \times 10^{-5} \Omega cm$, $n_S = 8,91742 \times 10^{15} cm^{-2}$, $\mu = 595,4305 cm^2 V^{-1} s^{-1}$, $S = (-0,02376 \pm 0,00006) mV.K^{-1}$ e para a amostra de Sb_2Te_3 $\rho = 2,85 \times 10^{-2} \Omega cm$, $p_S = 1,68871 \times 10^{15} cm^{-2}$, $\mu = 3,4999 cm^2 V^{-1} s^{-1}$, $S = (0,0163 \pm 0,0002) mV.K^{-1}$. Verificou-se que Bi_2Te_3 é um semiconductor do tipo $-n$ e que Sb_2Te_3 é um semiconductor do tipo $-p$.

Introdução

Efeito de Hall

A caracterização elétrica de um material envolve três níveis de conhecimento: o baseado na resistência R e na condutância G , o baseado na resistividade ρ (ou na condutividade σ) e o baseado na densidade de portadores n e na mobilidade μ .

No início dos anos 1800s, a resistência e a condutância foram tratadas pela primeira vez como grandezas físicas mensuráveis a partir de medições de dois contactos $I-V$. No entanto depressa se chegou à conclusão que a resistência varia com a forma da amostra, não sendo um bom parâmetro de caracterização. No entanto, sendo a resistividade uma propriedade in-

trínseca do material, não varia com a sua forma, o que permitiu a quantificação da capacidade de transporte de corrente de um material.

No entanto, nos anos 1900s, descobriu-se que materiais diferentes podem ter a mesma resistividade, isto é, a resistividade não é um parâmetro fundamental do material como se pensava. Também se descobriu que o mesmo material pode apresentar diferentes valores de resistividade dependendo da forma como foi sintetizado. No caso dos semicondutores, a resistividade não é capaz de explicar tudo o que é observado. Até ao aparecimento da mecânica quântica, nenhuma das teorias desenvolvidas explicava o transporte elétrico. As definições de densidade de portadores e de mobilidade são capazes de lidar com qualquer tipo de medições elétricas, mesmo as mais complexas.

O efeito de Hall consiste na produção de uma diferença potencial que atravessa um condutor elétrico, transversalmente à corrente elétrica aplicada e ao campo magnético aplicado perpendicularmente a essa corrente, Figura 1.

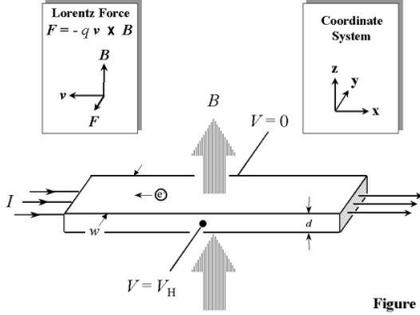


Figure 1

Fig. 1: Esquema representativo do efeito de Hall,[1]

O princípio do efeito de Hall está relacionado com a força de Lorentz, que é a combinação da força elétrica e da força magnética. Quando um eletrão se move ao longo da direção do campo elétrico, perpendicularmente ao campo magnético aplicado, sente uma força magnética $-q\vec{v} \times \vec{B}$ normal a ambas as direções dos campos. A força resultante de Lorentz é dada por

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

onde $q = 1,602 \times 10^{-19} C$ é a carga do eletrão, \vec{E} o campo elétrico, \vec{B} campo magnético e \vec{v} a velocidade do eletrão.

Um semiconductor do *tipo - n* em forma de barra, como na Figura 1, os portadores de carga são predominantemente eletrões com densidade de bulk n . Assume-se uma corrente constante aplicada no sentido do eixo x (da esquerda para a direita), à qual é aplicada um campo magnético na direção z . Os eletrões sujeitos à força de Lorentz afastam-se da direção da corrente em direção ao eixo y negativo, resultando numa acumulação de cargas negativas (eletrões) num dos lados da amostra e numa acumulação de cargas positivas (lacunas ou ausência de eletrões) no outro lado. Esta “queda” de potencial entre os lados da amostra é chamada de tensão de Hall, $V_H = \frac{IB}{qnd}$, onde I é a corrente, B o campo magéctico, d a espessura da amostra do semiconductor, q a carga do eletrão e n a densidade de carga de bulk. Notar que a densidade de carga da folha (“sheet density”) é igual

a $n_S = nd$ e obtém-se a seguinte equação

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

Analogamente, para o caso de um semiconductor do *tipo - p*, a sua densidade de carga da folha é dada por

$$p_S = \frac{IB}{qV_H} \quad (3)$$

sendo a densidade de carga de bulk $p = \frac{p_S}{d}$.

Semicondutores do *tipo - n* apresentam tensões de Hall negativas e semicondutores do *tipo - p* apresentam tensões de Hall positivas.

Técnica de van der Pauw

Na indústria de semicondutores, técnica de van der Pauw é bastante usada para determinar a resistividade de amostras uniformes.

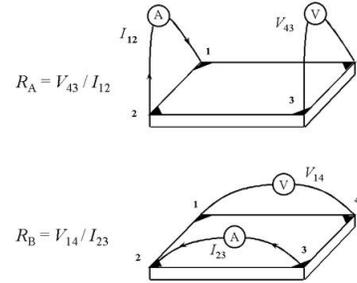


Figure 2

Fig. 2: Esquema de configuração retangular de van der Pauw,[1]

Esta técnica permite determinar as resistências características R_A e R_B , estando estas relacionadas com a resistência da folha (“sheet resistance”) pela equação de van der Pauw

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

A partir da equação tal e medindo R_A e R_B , é possível calcular numericamente R_S .

A resistência de bulk é dada pela seguinte expressão

$$\rho = R_S d \quad (5)$$

A mobilidade de Hall pode ser determinada a partir da equação

$$\mu = \frac{|V_H|}{R_S I B} = \frac{1}{q n_S R_S} \quad (6)$$

Efeito Seebeck

O efeito Seebeck consiste no aparecimento de uma diferença de potencial devido a um gradiente de temperatura ao longo de uma amostra condutora.

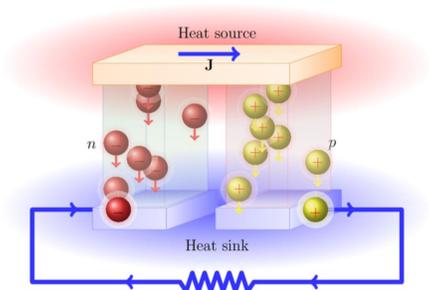


Fig. 3: Esquema do efeito de Seebeck, notar que se a resistência for substituída por um voltímetro o esquema torna-se num circuito típico de um termopar,[2]

O coeficiente de Seebeck é dado pelo rácio entre diferença de potencial e o diferença de temperatura

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (7)$$

O coeficiente de Seebeck em amostras semicondutoras depende principalmente da dopagem, sendo geralmente positivo para materiais do tipo p e negativo para materiais do tipo n . Isto deve-se ao facto de num semicondutor do tipo n , a diferença de potencial estabelecer-se no sentido contrário ao do gradiente térmico dando origem a um coeficiente de Seebeck negativo e num material do tipo p , o gradiente térmico e a diferença de potencial ocorrerem no mesmo sentido originando um coeficiente de Seebeck positivo.

Resultados experimentais

Resistividade

Montagem experimental

Quatro pontos de ligações estão conectados a quatro contactos ôhmicos da amostra, estando rotulados de 1 a 4 no sentido contrário aos ponteiros do relógio, como mostra na Figura 4.

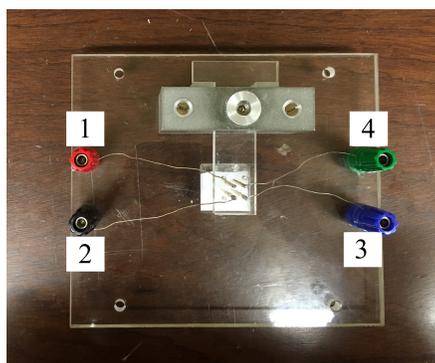


Fig. 4: Esquema dos 4 contactos

Utilizando uma fonte de corrente, aplicou-se corrente de dois pontos e, com um voltímetro, mediu-se a tensão os outros dois pontos, tendo em conta a seguinte nomenclatura:

- I_{12} é a corrente DC positiva que “entra” no contacto 1 e que “sai” no contacto 2. Análogo para os outros casos.
- V_{12} é a tensão DC medida entre os contactos 1 e 2, $V_1 - V_2$. Análogo para os outros casos.

1. Aplicou-se uma corrente I_{21} e mediu-se a tensão V_{34} .
2. Reverteu-se a polaridade da corrente, I_{12} , e mediu-se a tensão V_{43} .
3. Repetiu-se as medições para as tensões V_{41} , V_{14} , V_{12} , V_{21} , V_{23} e V_{32} .
4. Tendo em conta a seguinte nomenclatura, $R_{21,34} = \frac{V_{34}}{I_{21}}$, determinou-se as resistências para todos os casos.

Resultados

Primeiro estudou-se um filme fino de Bi_2Te_3 , com uma espessura $d = 200nm$.

Para a amostra de Bi_2Te_3 , estimou-se com um multímetro a ordem de grandeza da resistência, $R \sim 10^2\Omega$. Para que as unidades de tensão medidas fossem da ordem dos mV (dado a escala do voltímetro usado) foram aplicadas intensidades $I = 10mA$.

Resistências(Ω)	
$R_{21,34}$	$1,52 \times 10^{-5}$
$R_{12,43}$	$1,52 \times 10^{-5}$
$R_{32,41}$	3,6998
$R_{23,14}$	3,7702
$R_{43,12}$	$1,52 \times 10^{-5}$
$R_{34,21}$	$1,52 \times 10^{-5}$
$R_{41,32}$	3,7782
$R_{14,23}$	3,8132

Tab. 1: Valores de resistência para a amostra de Bi_2Te_3

As resistências características são definidas na referência[1] como

$$R_A = \frac{R_{21,34} + R_{12,43} + R_{43,12} + R_{34,21}}{4} \quad (8)$$

$$R_B = \frac{R_{32,41} + R_{23,14} + R_{41,32} + R_{14,23}}{4} \quad (9)$$

No caso do Bi_2Te_3 , $R_A = 1,52143 \times 10^{-5}\Omega$ e $R_B = 3,76535\Omega$. Para a determinação da resistência da folha ("sheet resistance"), R_S , foi utilizado um programa de LabView para determinar a solução da equação de van der Pauw, equação 4, e obteve-se

$$R_S(Bi_2Te_3) = 1,17562\Omega$$

Usando a equação 5, determinou-se a resistividade de bulk para o filme de telureto de bismuto

$$\rho(Bi_2Te_3) = 2,35124 \times 10^{-5}\Omega cm$$

Em segundo lugar, estudou-se um filme fino de Sb_2Te_3 , com uma espessura $d = 270nm$.

Para a amostra de Sb_2Te_3 , estimou-se com um multímetro a ordem de grandeza da resistência, $R \sim 10^3\Omega$. Para que as unidades de tensão medidas fossem da ordem dos mV (dado a escala do voltímetro usado) foram aplicadas intensidades $I = 0,1mA$.

Resistências(Ω)	
$R_{21,34}$	158,534
$R_{12,43}$	158,511
$R_{32,41}$	328,177
$R_{23,14}$	328,235
$R_{43,12}$	158,5
$R_{34,21}$	158,498
$R_{41,32}$	328,779
$R_{14,23}$	328,687

Tab. 2: Valores de resistência para a amostra de Sb_2Te_3

Através das equações 8 e 9, obteve-se $R_A = 158,51075\Omega$ e $R_B = 328,4695\Omega$. Novamente, utilizando o programa de LabView determinou-se a solução da equação 4

$$R_S(Sb_2Te_3) = 1056,13\Omega$$

Pela equação 5, a resistividade de bulk do telureto de antimônio determinada é

$$\rho(Sb_2Te_3) = 2,85 \times 10^{-2}\Omega cm$$

Efeito de Hall

Montagem experimental

Analogamente ao que foi feito para determinação da resistências, usou-se a montagem experimental da Figura 4, entre duas bobinas. Aplicou-se uma corrente $I = 1,5A$, de modo a que o campo magnético gerado tivesse a direção e o sentido demonstrado na Figura 5.

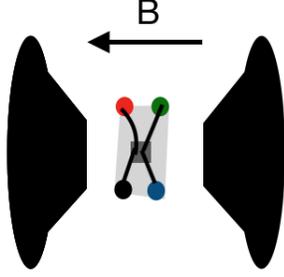


Fig. 5: Montagem experimental para medições do efeito de Hall

Usando um Gaussmeter, determinou-se o campo magnético aplicado à amostra, $B = 700G$. Notar que este é o valor do campo medido no sítio onde se encontrava a amostra e não no meio das bobinas.

Tendo em conta a seguinte nomenclatura :

- I_{13} é a corrente que “entra” no ponto 1 e “sai” no ponto 3. Análogo para os restantes casos.
 - V_{24P} é a tensão de Hall medida entre os pontos 2 e 4, quando o campo magnético é aplicado no sentido positivo (configuração da Figura tal)
 - V_{24N} é a tensão de Hall medida entre os pontos 2 e 4, quando o campo magnético é aplicado no sentido negativo (inverte-se o suporte de 4 contactos)
1. Aplicou-se uma corrente I_{13} e mediu-se a tensão V_{24P} .
 2. Inverteu-se a posição do suporte dos 4 contactos, retervendo assim a polaridade da corrente, I_{31} , e mediu-se a tensão V_{24N} .
 3. Repetiu-se as medições para as tensões V_{42P} , V_{42N} , V_{13P} , V_{13N} , V_{31P} e V_{31N} .

Resultados

Na referência [1], define-se

$$V_C = V_{24P} - V_{24N}$$

$$V_D = V_{42P} - V_{42N}$$

$$V_E = V_{13P} - V_{13N}$$

$$V_F = V_{31P} - V_{31N}$$

e determina-se a tensão de Hall

$$V_H = \frac{V_C + V_D + V_E + V_F}{4}$$

Para a amostra de Bi_2Te_3 , tendo em conta a estimativa de resistência feita para a determinação das resistividades, aplicou-se novamente uma corrente $I = 10mA$.

Diferença de potencial(V)	
V_C	-0,00025
V_D	0,000552
V_E	-4×10^{-5}
V_F	-0,000654

Tab. 3: Valores de diferença de potencial para a amostra de Bi_2Te_3

A partir dos valores da Tabela 3 determina-se a tensão de Hall

$$V_H(Bi_2Te_3) = -9,8 \times 10^{-5}V$$

Como $V_H(Bi_2Te_3) < 0$, a amostra é um semicondutor do tipo $-n$ e a densidade de portadores da folha é

$$n_S = 8,91742 \times 10^{15} cm^{-2}$$

e, usando $n = \frac{n_S}{d}$. , a densidade de portadores do bulk é

$$n = 4,45871 \times 10^{20} cm^{-3}$$

Pela equação 6, obteve-se a mobilidade de Hall para o filme fino de Bi_2Te_3

$$\mu = 595,4305 cm^2 V^{-1} s^{-1}$$

Para a amostra de Sb_2Te_3 , tendo em conta a estimativa de resistência feita para a determinação das resistividades, aplicou-se novamente uma corrente $I = 0,1mA$.

Diferença de potencial(mV)	
V_C	-0,0015
V_D	0,035
V_E	-0,0058
V_F	-0,007

Tab. 4: Valores de diferença de potencial para a amostra de Sb_2Te_3

A partir dos valores da Tabela 4 determina-se a tensão de Hall

$$V_H(Sb_2Te_3) = 0,005175mV$$

Como $V_H(Sb_2Te_3) > 0$, a amostra é um semicondutor do tipo $-p$ e a densidade de portadores da folha é

$$p_S = 1,68871 \times 10^{15} cm^{-2}$$

e, usando $p = \frac{p_S}{d}$, a densidade de portadores do bulk é

$$p = 6,25448 \times 10^{19} cm^{-3}$$

Usando a equação 6, determinou-se a mobilidade de Hall para o filme fino de Sb_2Te_3

$$\mu = 3,4999 cm^2 V^{-1} s^{-1}$$

Efeito Seebeck

Montagem experimental

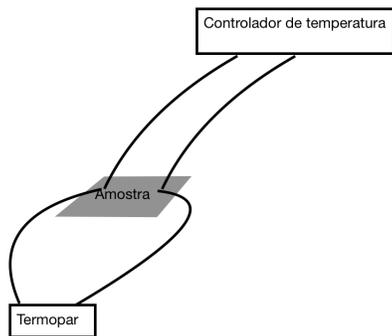


Fig. 6: Esquema de medição do coeficiente Seebeck

1. Fixou-se a amostra a entre dois pinos de aquecimento, sendo que um dos pinos mantido à temperatura ambiente e outro aquecido por um controlador de temperatura. Desta forma impõe-se gradiente de temperatura entre os dois terminais da amostra.
2. Definiu-se vários gradientes de temperatura e num termopar leu-se os respectivos valores de diferença de potencial

As medições dos gradientes de temperatura foram feitas em $^{\circ}C$, mas é perfeitamente análogo a ter sido feitas em K .

Resultados

Para o filme fino de Bi_2Te_3 obteve-se o seguinte gráfico

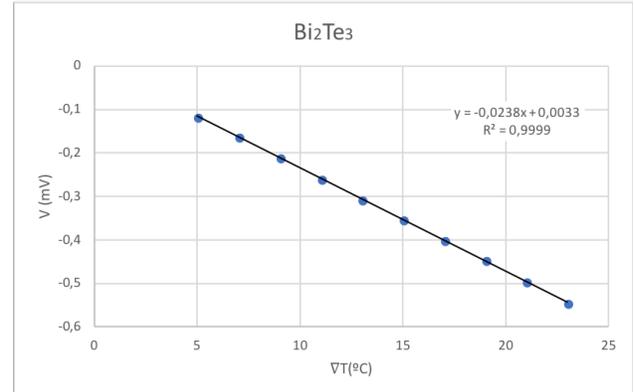


Fig. 7: Gráfico da diferença de potencial em função do gradiente de temperatura para a amostra de Bi_2Te_3

A partir do ajuste linear, retirou-se que o declive da reta é $(-0,02376 \pm 0,00006)$. Relacionando com a equação 7, o coeficiente de Seebeck é

$$S(Bi_2Te_3) = (-0,02376 \pm 0,00006) mV.K^{-1}$$

Para o filme fino de Sb_2Te_3 obteve-se o seguinte gráfico

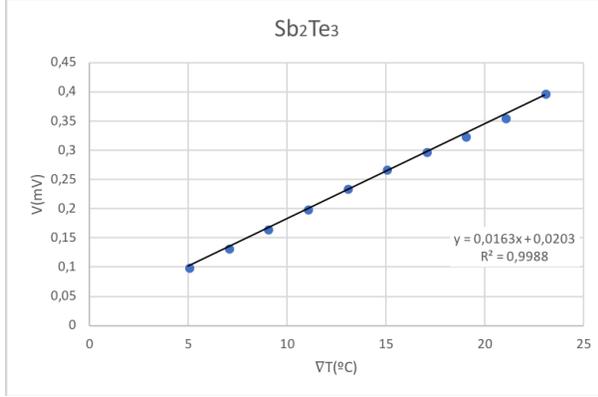


Fig. 8: Gráfico da diferença de potencial em função do gradiente de temperatura para a amostra de Sb_2Te_3

A partir do ajuste linear, retirou-se que o declive da reta é $(0,0163 \pm 0,0002)$. Relacionando com a equação 7, o coeficiente de Seebeck é

$$S(Sb_2Te_3) = (0,0163 \pm 0,0002) mV.K^{-1}$$

Discussão

Resistividade

Para a amostra de Bi_2Te_3 , comparou-se o valor obtido de resistividade, $\rho(Bi_2Te_3) = 2,35124 \times 10^{-5} \Omega cm$, com duas referências, [4] e [6]. Na ref. [6] $\rho_{bulk} = 9,09 \times 10^{-4} \Omega cm$ (converteu-se condutividade $\sigma_{bulk} = 1,1 \times 10^5 \Omega^{-1} m^{-1}$ em resistividade) e na ref.[4] o valor de resistividade corresponde a uma amostra de Bi_2Te_3 com uma espessura de $1 \mu m$ preparada através de um processo de evaporação, $\rho_{evap} = 1,4 \times 10^{-3} \Omega cm$. Comparando com ambas as referências, o valor obtido de resistividade é menor.

Na referência [3], para uma nanofolha de Sb_2Te_3 sintetizada em bulk a temperaturas de $300K$ a $420K$, obteve-se uma condutividade $\sigma_{bulk} = (2,33 - 2,49) \times 10^4 \Omega^{-1} m^{-1}$, que convertendo em resistividade resulta $\rho_{bulk} = (0,40 - 0,43) \times 10^{-2} \Omega cm$. Comparativamente com o valor que se obteve, $\rho(Sb_2Te_3) = 2,85 \times 10^{-2} \Omega cm$, o ρ_{bulk} é uma ordem de grandeza

inferior.

É importante notar que para o caso do Bi_2Te_3 o valor obtido é bastante menor que o valor das referências, isto pode ter ocorrido devido ao filme estar contaminado com materiais que tenham uma resistividade mais baixa, ou seja, que sejam bons condutores.

No caso do Sb_2Te_3 , a resistividade obtida é maior que a da referência, o que é algo bastante plausível, visto que o filme não se encontrava em bom estado, tendo zonas onde a camada de filme depositado era quase inexistente e também por ser um filme de dimensões reduzidas.

Efeito de Hall

Na referência [4], para uma amostra de Bi_2Te_3 com uma espessura de $1 \mu m$ preparada através de um processo de evaporação, a uma temperatura ambiente até $400^\circ C$, obteve-se uma mobilidade de portadores de carga $\mu = (1,7 - 38,2) cm^2 V^{-1} s^{-1}$. Comparando com o valor obtido, $\mu = 595,4305 cm^2 V^{-1} s^{-1}$, é muito menor.

Para a amostra de Sb_2Te_3 nas mesmas condições na ref. [4], $\mu = (7 - 125) cm^2 V^{-1} s^{-1}$, que comparando com o valor obtido $\mu = 3,4999 cm^2 V^{-1} s^{-1}$, é ligeiramente maior (considerando o mínimo de μ).

As discrepâncias em ambos os casos podem dever-se aos factores anteriormente referidos, e também ao facto de estarmos a comparar com valores que são de amostras com um tipo de preparação diferente (por evaporação) que as analisadas.

Efeito Seebeck

Na referência [5], para uma amostra de Bi_2Te_3 não dopado a uma temperatura de $300K$ obteve-se um coeficiente de Seebeck $S = -0,27 mV.K^{-1}$. Comparando com o valor obtido, $S(Bi_2Te_3) = (-0,02376 \pm 0,00006) mV.K^{-1}$, o S da referência [5] é uma ordem de grandeza superior.

Na referência [3], para uma nanofolha de Sb_2Te_3 sintetizada em bulk a temperaturas de $300K$ a $420K$, obteve-se um coeficiente de Seebeck $S_{bulk} = (0,147 - 0,21) mV.K^{-1}$. Comparando com o valor que se obteve, $S(Sb_2Te_3) =$

$(0,0163 \pm 0,0002) mV.K^{-1}$, S_{bulk} é cerca de uma ordem de grandeza superior.

Conclusão

As amostras dos materiais Bi_2Te_3 e Sb_2Te_3 foram caracterizadas determinando as resistividades, as densidades de folha, as mobilidades dos portadores de carga e os coeficientes de Seebeck.

Para o filme fino de Bi_2Te_3 obteve-se $\rho = 2,35124 \times 10^{-5} \Omega cm$, $n_S = 8,91742 \times 10^{15} cm^{-2}$, $\mu = 595,4305 cm^2 V^{-1} s^{-1}$, $S = (-0,02376 \pm 0,00006) mV.K^{-1}$.

Para o filme fino de Sb_2Te_3 obteve-se $\rho = 2,85 \times 10^{-2} \Omega cm$, $p_S = 1,68871 \times 10^{15} cm^{-2}$, $\mu = 3,4999 cm^2 V^{-1} s^{-1}$, $S = (0,0163 \pm 0,0002) mV.K^{-1}$.

Tendo em conta o sinal do coeficiente de Seebeck das amostras, pode-se concluir que Bi_2Te_3 é um semicondutor do tipo n , ($S < 0$), e que Sb_2Te_3 é um semicondutor do tipo p , ($S > 0$).

Referências

- [1] Documentos de Labs. Avançados II: *Resistivity and Hall Measurements: van der Pauw*; (2015/2016).
- [2] Apontamentos de Técnicas de Caracterização de Materiais: *Técnicas de medidas de transporte*; (2017/2018).
- [3] Guo-Hui Dong, Ying-Jie Zhu, Li-Dong Chen; *Microwave-assisted rapid synthesis of Sb_2Te_3 nanosheets and thermoelectric properties of bulk samples prepared by spark plasma sintering*; Journal of Materials Chemistry(2010).
- [4] Jae-Hwan Kim, Jung-Yeol Choi, Jae-Man Bae, Min-Young Kim, Tae-Sung Oh; *Thermoelectric Characteristics of n -Type Bi_2Te_3 and p -Type Sb_2Te_3 Thin Films Prepared by Co-Evaporation and Annealing for Thermopile Sensor Applications*; Materials Transactions, Vol. 54, No. 4 (2013).
- [5] Mi-Kyung Han, Yingshi Jin, Da-Hee Lee and Sung-Jin Kim; *Thermoelectric Properties of Bi_2Te_3 : CuI and the Effect of Its Doping with Pb Atoms*; Materials (2017).
- [6] https://en.wikipedia.org/wiki/Bismuth_telluride