Capitolul 1

Clasificarea cristalelor

Starea solidă constituie una dintre formele de agregare ale materiei, care se realizează în anumite condiții de temperatură și presiune, referitor la care termodinamica clasică dă informații concrete: apariția acestei stări se realizează printr-un minim al energiei libere, care corespunde unei distanțe între atomi egală cu constanta rețelei cristaline. Starea cristalină se caracterizează prin prezența atât a ordinei poziționale, cât și orientaționale. Prin aceasta, ea se deosebește de starea amorfă care este lipsită de ordinea pozițională sau de lichidele anizotrope (cristalele lichide). Menționăm că există și 'cristale plastice', cum ar fi plumbul, în care există ordine pozițională dar lipsește ordinea orientațională. Acest lucru face ca ele să fie ușor deformabile.

In vederea examinării proprietăților corpurilor solide se impune a face o clasificare. Aceasta este destul de diversificată. Astfel, clasificarea se poate face: 1) după structura cristalină 2) după natura legăturilor chimice, 3) după proprietățile electrice (dielectrice, paraelectrice, feroelectrice), 4) după proprietățile magnetice (diamagnetice, paramagnetice, feromagnetice, ferimagnetice, antiferomagnetice) etc.

1



Figura 1.1: Celula primitivă: a) tridimensională, b) bidimensională.

În acest capitol ne vom limitata doar la primele două tipuri de clasificare.

1.1 Clasificarea cristalelor după structura cristalină

1.1.1 Considerații generale

Un cristal se caracterizează prin așezarea ordonată a atomilor, ionilor sau moleculelor în nodurile unei rețele geometrice tridimensionale. În vederea precizării unor noțiuni, utile mai târziu, vom introduce celula unitate (celula elementară sau primitivă) definită prin trei vectori \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} necoplanari, care se numesc vectori de bază și determină un paralelipiped (Fig. 1.1a).

Rețeaua cristalină se poate obține plasând repetat celule, în aceeași ordine, pe direcțiile date de $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$. Rețeaua este totali-

tatea punctelor din spațiu ai căror vectori de poziție sunt:

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \tag{1.1}$$

unde n_1, n_2, n_3 sunt numere întregi.

Observație: O rețea bidimensională se definește prin doi vectori \vec{a}, \vec{b} care determină un paralelogram (Fig. 1.1b). Relația de generare a rețelei este în acest caz de forma:

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} \tag{1.2}$$

Celula unitate este riguros aleasă dacă prin repetarea ei cristalul este regăsit în sensul că se reproduc toate nodurile și nu apar nici suprapuneri nici spații libere.

Se afirmă că solidul este un monocristal, dacă el poate fi reprodus în întregime prin repetarea celulei elementare. În cazul în care periodicitatea este respectată pe porțiuni relativ puțin extinse, solidul este un amestec de microcristale, adică un policristal. Când periodicitatea nu se respectă sau este la nivelul celulei elementare se realizează starea amorfă.

1.1.2 Elementele de simetrie ale cristalelor

Existența proprietăților de simetrie este pusă în evidență prin variația proprietăților fizice cu direcția cristalografică.

O operație de simetrie este o operație care, aplicată întregului cristal, are ca efect readucerea lui într-o poziție identică cu cea inițială.

Principalele operații de simetrie sunt: identitatea, translația, rotația, reflexia.

Un cristal posedă *simetrie de translație*, dacă rețeaua poate fi adusă în coincidență printr-o operație de tipul:

$$\vec{r} = \vec{r}_0 + n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \tag{1.3}$$

unde \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} sunt cei trei vectori ai celulei unitate, n_1 , n_2 , n_3 numere întregi, iar $\vec{r_0}$ un vector de poziție oarecare.

Expresia 1.3 poate fi considerată ca o relație fundamentală în vederea definirii rețelei.

Nu toate operațiile de translație sau de rotație sunt operații de simetrie: din cauza structurii discrete a rețelei există numai translații finite (nu infinitezimale), care sunt limitate de relația de mai sus.

În vederea definirii simetriei de rotație se introduce noțiunea de axă de rotație: un cristal posedă o axă de rotație de ordin pdacă poate fi adus în coincidenta cu el însusi printr-o rotatie cu un unghi $\alpha = 360^{\circ}/p$. Si în acest caz, remarcăm caracterul discret al acestei operații de simetrie: reproducerea rețelei se realizează numai dacă, plecând de un vector \vec{r} al rețelei regăsim un vector \vec{r}' care aparține tot rețelei. Prin urmare, recădem peste vectorul \vec{r} numai printr-un număr finit de operații din cauza structurii discrete a rețelei cristaline. Vom demonstra că va fi implicat un unghi de rotație α în care p este un număr întreg. Fie $\vec{r}, \vec{r}',$ \vec{r}'' , ... cei p vectori care au aceiași lungime și formează cu axa de rotație aceleași unghiuri; suma lor vectorială are direcția axei de rotație. Conform proprietății de simetrie de translație, suma sau diferența a doi vectori ai rețelei este tot un vector al rețelei; diferențele: $\vec{r} - \vec{r}'$, $\vec{r} - \vec{r}''$, ... sunt vectori ai rețelei situați întrun plan perpendicular pe axa de rotație (Fig. 1.2a). Aşadar, axa de rotatie are directia unui vector al retelei si planele retelei sunt perpendiculare pe o astfel de axă. Împreună cu doi vectori din acest plan, axa de rotație formează un sistem de referință cu ajutorul căruia se poate descrie rețeaua cristalină. Acest sistem nu coincide în mod obligatoriu cu sistemul vectorilor de bază.

Se poate arăta că nu orice valoare p respectiv α este permisă. Fie un vector \vec{r} perpendicular pe axa de rotație și doi vectori \vec{r}^+ ,



Figura 1.2: Scheme privind condițiile de realizare a unei rotații.

 \vec{r}^{-} care corespund rotațiilor $\pm \alpha$; acești vectori aparțin rețelei și trec prin nodurile apropiate. Din Fig. 1.2b rezultă:

$$\vec{r}^{+} + \vec{r}^{-} = 2\vec{r}\cos\alpha$$
 (1.4)

Dar $\vec{r}^{+} + \vec{r}^{-}$ find un vector al rețelei, colinear cu \vec{r} , trebuie să difere de acesta printr-un număr întreg:

$$\vec{r}^{+} + \vec{r}^{-} = q\vec{r} \qquad q\text{- intreg} \tag{1.5}$$

Din 1.4 și 1.5 rezultă:

$$2\vec{r}\cos\alpha = q\vec{r}$$

Relația 1.5 este valabilă oricare ar fi \vec{r} și se mai poate scrie:

$$2\cos\alpha = q \tag{1.6}$$

De
oarece $|\cos \alpha| \le 1$, ecuația 1.6 are valori discrete pentru
 α . Rezultatele sunt centralizate în tabelul de mai jos:

q	p	$\cos \alpha$	α	Denumirea axei
2	1	1	360	unitară
-2	2	-1	180	binară
-1	3	-1/2	120	ternară
0	4	0	90	cuaternară
1	6	1/2	60	sextuplă

Tabelul 1.1 Soluțiile ecuației 1.6, unghiurile și axele de rotație

Sunt posibile axe de rotație binare (p = 2), ternare (p = 3), cuadruple (p = 4) și sextuple (p = 6). Se constată că lipsește simetria de rotație pentagonală (p = 5) sau heptagonală $(p = 7)^1$

În vederea definirii simetriei de reflexie se introduce noțiunea de *plan de ref lexie*. Acesta este un plan, care prezintă proprietatea că elementele dintr-o parte a acestuia pot fi obținute prin reflexia celeilalte jumătăți pe planul respectiv (Fig. 1.3c). O se numește centru de inversie.

În afara operațiilor de simetrie principale descrise mai sus, există și operații de simetrie combinate dintre care vom menționa următoarele:

1. Simetria de reflexie - rotație este operația de simetrie care constă în aducerea cristalului în coincidență cu el însuși prin aplicarea unei operații de reflexie și apoi de rotație. Un caz particular al acestei simetrii este operația de inversie care se realizează când axa de rotație este de ordinul al doilea și este perpendiculară pe planul de reflexie.

2. *Simetria de rotație - translație* este operația de simetrie care implică aplicarea succesivă a operațiilor de rotație și translație.

¹Absența acestor tipuri de simetrie se poate justif ica și prin faptul că este imposibil de acoperit o suprafață plană cu pentagoane, respectiv heptagoane regulate, fără să apară spații goale, respectiv suprapuneri.



Figura 1.3: Operații de simetrie într-o structura cubică a) rotație în jurul unei axe, b) plan de ref lexie, c) inversie.

Un caz particular al acestei simetrii este axa de simetrie elicoidală, care apare când translația se face paralel cu axa de rotație.

Câteva din aceste operații sunt ilustrate în Fig. 1.3.

1.1.3 Tipurile fundamentale de reţele cristalografice

Operațiile principale de simetrie conduc la tipuri de rețele cristalografice; în absența unei teorii a simetriei, pe care nu o vom prezenta, menționăm doar că un anumit tip de rețea corespunde unui anumit grup de operații de simetrie.

Tipurile principale de rețele se numesc rețele Bravais.

Există rețele Bravais simple, care conțin un singur nod din rețeaua cristalină; ele joacă rolul unor celule primitive, fiind celule elementare cu volum minim: pornind de la un singur nod se poate reproduce întregul cristal. Ele conțin un atom pe celulă.

De multe ori, nu se poate reproduce întreaga rețea cristalină pornind de la un singur nod; o astfel de situație apare în cazul unei rețele cu bază, care posedă mai mulți atomi pe celulă; o astfel de rețea nu poate fi descrisă printr-o relație de tipul 1.3. Precizăm: baza este totalitatea atomilor (ionilor sau moleculelor) atașată, într-o aceeași orientare, unui nod al rețelei. Pozițiile atomilor bazei sunt definte prin relații de tipul:

$$\vec{r}_0 = x_s \vec{a} + y_s \vec{b} + z_s \vec{c}$$
 $s = 1, 2, 3...;$ $x_s, y_s, z_s < 1$

În Tabelul 1.2 sunt prezentatate tipurile de rețele posibile în cazul bidimensional.

Sistem	Caracteristici	Celula elementară
oblic	$a \neq b, \gamma \neq 90^0$	paralelogram
rectangular simplu	$a \neq b, \gamma = 90^0$	dreptunghi
rectangular centrat	$a \neq b, \gamma = 90^0$	dreptunghi
pătratic	$a = b, \gamma = 90^0$	pătrat
hexagonal	$a = b, \gamma = 120^{o}$	romb

Tabelul 1.2

Sisteme cristalografice la rețele bidimensionale

Pentru rețelele tridimensionale există mai multe tipuri de celule (Fig. 1.4).

Există 14 tipuri de rețele Bravais tridimensionale grupate în 7 sisteme cristalografice. Aceste sunt prezentate în Tabelul 1.3.



Figura 1.4: Tipuri de celule tridimensionale: (P) celula simplă, (C) celula cu bază centrată, (I) celula cu volum centrat și (F) celula cu fețe centrate.

Tabelul 1.3. Sisteme cristalografice la rețele tridimensionale

Sistem	Caracteristici	Celulă
Triclinic	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$	Р
Monoclinic	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = 90^0 \neq \gamma$	P, C
Ortogonal	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^{0}$	P, C, F, I
Tetragonal	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^0$	Р, І
Cubic	$a=b=c; lpha=eta=\gamma=90^0$	P, I, F
Hexagonal	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^{\circ}, \gamma = 120^{\circ}$	Р
Romboedric	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^0$	Р

Dintre tipurile de celule elementare mai importante menționăm rețeaua de tip diamant pe care o prezintă carbonul cristalizat sub formă de diamant, precum și germaniul și siliciul. Rețeaua provine de la o rețea cubică cu fețe centrate, căreia i s-au adăugat încă patru atomi la cotele 1/4 respectiv 3/4. În Fig. 1.5 sunt



Figura 1.5: Pozițiile atomilor în rețeaua de tip diamant.

prezentate pozițiile atomice proiectate pe o față a cubului. O astfel de rețea spațială este o rețea cu bază și are opt atomi pe celula elementară, fiecare atom din celulă având patru vecini identici cu care realizează legătura covalentă.

Un alt tip de rețea pe care-l prezintă mai multe cristale (dintre care menționăm cobaltul) este rețeaua hexagonal compactă. Ea reprezintă o structură în care resturile atomice, asimilate cu sfere dure, pot fi apropiate la maximum și în care $c/a = (8/3)^{1/2}$.

1.1.4 Orientarea planelor și direcții în cristal

Într-o rețea cristalină se pot trasa prin nodurile rețelei diferite plane, care să prezinte orientări arbitrare. Întrucât experiența arată că proprietățile solidelor variază cu direcția cristalografică, determinarea orientării unui plan în raport cu celula elementară este deosebit de utilă.

Orientarea planului în spațiu se poate defini cu ajutorul indicilor lui Miller. În acest scop, se alege un sistem de coordonate



Figura 1.6: Determinarea indicilor Miller.

(în general oblic) în originea căruia se așează celula elementară (Fig. 1.6). Fie Σ planul a cărui orientare în spațiu este necesar a fi determinată; se procedează în felul următor:

- Se evaluează intersecțiile $n,\,m,\,p$ ale planului Σ în funcție de lungimile vectorilor celulei elementare.

- Se calculează valoarea inversă a acestor numere

- Numerele obținute se reduc la cei mai mici întregi iar rezultatul obținut se încadrează într-o paranteză (hkl); hkl sunt indici lui Miller ai planului considerat. În Fig. 1.7 sunt prezentate câ teva exemple:

O direcție în cristal este determinată de dreapta care unește cel puțin două noduri. Ea se poate defini cu ajutorul numerelor prime $[m_1, m_2, m_3]$ caracteristice nodului care are ca vector de poziție $\vec{R}_m = m_1 \vec{a} + m_2 \vec{b} + m_3 \vec{c}$ și care este vecinul cel mai apropiat al unui nod luat ca origine. Direcțiile echivalente în rețea se notează $< m_1, m_2, m_3 >$. De exemplu, într-o rețea cubică simplă, nodul cu coordonatele 1,1,0 se găsește pe direcția <110>, care corespunde



Figura 1.7: Indicii lui Miller pentru diferite plane.

unei fețe diagonale a cubului.

1.1.5 Reţeaua reciprocă

În teoria corpului solid unele relații matematice se exprimă sub o formă mai simplă prin introducerea rețelei reciproce.

Rețeaua reciprocă bidimensională

Fie \vec{a} , \vec{b} vectorii rețelei directe; prin definiție, vectorii rețelei reciproce \vec{a}^* , \vec{b}^* satisfac relațiile:

$$\vec{a}\,\vec{a}^* = \vec{b}\,\vec{b}^* = 1$$
 ; $\vec{a}\vec{b}^* = \vec{a}^*\vec{b} = 0$ (1.7)

FieA , A^{\ast} ariile rețelei directe respectiv reciproce; din Fig. 1.8a rezultă:

 $1 = \vec{b} \, \vec{b}^* = bb^* \cos\left(\frac{\pi}{2} - \gamma\right) = bb^* \sin\gamma \quad ; \quad b^* = 1/b \sin\gamma$ $1 = \vec{a} \vec{a}^* = -aa^* \cos\left(\frac{\pi}{2} + \gamma\right) = aa^* \sin\gamma \quad ; \quad a^* = 1/a \sin\gamma$

și deoarece $A = ab \sin \gamma$, $A^* = a^*b^* \sin \gamma$, rezultă $AA^* = 1$.

Un nod al rețelei reciproce definește o linie în rețeaua directă.

12

Rețeaua reciprocă tridimensională

Rețeaua reciprocă se definește prin vectorii $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ unde:

$$\vec{a} \, \vec{a}^* = \vec{b} \, \vec{b}^* = \vec{c} \, \vec{c}^* = 1$$

$$\vec{a} \, \vec{b}^* = \vec{b} \, \vec{c}^* = \vec{c} \, \vec{a}^* = \dots = 0$$
(1.8)

De aici rezultă:

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \left(\vec{b} \times \vec{c}\right)} \quad ; \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \left(\vec{b} \times \vec{c}\right)} \quad ; \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \left(\vec{b} \times \vec{c}\right)} \quad (1.9)$$

Proprietățile rețelei reciproce tridimensionale

1. Fie $V = \vec{a} \left(\vec{b} \times \vec{c} \right)$ volumul rețelei directe și $V^* = \vec{a}^* \left(\vec{b}^* \times \vec{c}^* \right)$ volumul rețelei reciproce. Atunci $VV^* = 1$.

2. Vectorul rețelei reciproce dus în nodul [hkl] este perpendicular pe planul rețelei directe cu indicii Miller (hkl).

Într-adevăr, planul cu indicii Miller (hkl) intersectează axele de coordonate în punctele \vec{a}/h , \vec{b}/k , \vec{c}/l . (Fig. 1.8b). Vom arăta că vectorul rețelei reciproce:

$$\vec{r}^{\,*} = h\vec{a}^{\,*} + k\vec{b}^{\,*} + l\vec{c}^{\,*} \tag{1.10}$$

este perpendicular pe doi vectori din acest plan cum ar fi: $\vec{a}/h-\vec{b}/k$ și $\vec{b}/k-\vec{c}/l.$

Într-adevar:

$$\left(\frac{\vec{a}}{k} - \frac{\vec{c}}{l}\right)\vec{r}^* = 0$$

şi

$$\left(\frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{c}}{l}\right)\vec{r}^* = 0$$



Figura 1.8: a) Orientarea vectorilor $\vec{a}, \vec{b}, \vec{a}^*, \vec{b}^*$ într-o rețea bidimensională b) Orientarea vectorului \vec{r}^* în raport cu planul (hkl).

3. Lungimea unui vector al rețelei reciproce $|\vec{r}^*|$ este egală cu inversul distanței dintre două plane aparținând rețelei directe.

Într-adevăr, conform teoremei precedente, \vec{r}^* are direcția normalei la plan astfel încât putem scrie:

$$\vec{n} = \frac{\vec{r}^*}{|\vec{r}^*|}$$

Fie d distanța dintre planul (hkl) din Fig. 1.8b și un plan paralel cu acesta care trece prin origine; atunci:

$$d = \frac{\vec{a}\vec{n}}{h} = \frac{\vec{a}\left(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*\right)}{h\left|\vec{r}^*\right|} = \frac{1}{\left|\vec{r}^*\right|}$$
(1.11)

1.2 Clasificarea solidelor după tipurile de legătură

Pentru a înțelege modul în care se poate forma o anumită structură solidă trebuie să analizăm condițiile în care este posibilă formarea unei structuri stabile. Între atomii constituenți acționează forțe de interacție care pot fi atât atractive, cât și repulsive. Echilibrul acestor forțe se realizează pentru o anumită distanță interatomică (constanta rețelei cristaline), care este ca racteristică sistemului.

O mărime caracteristică legăturii cristaline este *energia de coeziune*. Aceasta este diferența dintre energia cristalului în starea sa normală la temperatura de zero absolut și energia atomilor sau ionilor constituenți, luați în mod izolat. Energia de coeziune este egală cu căldura de sublimare dacă, prin evaporare, se obțin atomii constituienți. Ea se măsoară în eV/mol. sau în kcal/mol.

Principalele legături chimice sunt: 1) legătura ionică, 2) legătura covalentă, 3) legătura metalică, 4) legătura moleculară (Van der Waals). În funcție de preponderența uneia dintre acestea, cristalele se pot clasifica în 1) cristale ionice, 2) cristale covalente, 3) metale, 4) cristale moleculare, 5) cristale cu legătură de hidrogen.

1.2.1 Cristale ionice

Cristalele ionice sunt formate din elemente electro-pozitive și elemente electro-negative. Exemplul cel mai simplu îl constituie halogenurile alcaline în care metalele alcaline (Li, Na, K, Rb, Cs) au un electron de valență, în timp ce halogenii (F, Cl, Br, I) au un electron lipsă pentru a completa o pătură închisă. Un transfer de electron de la metalul alcalin X la halogenul Y conduce la



Figura 1.9: (a) Rețea de tip NaCl, (b) Rețea de tip ClCs.

apariția unor ioni X⁺ și Y⁻, cu pături închise, asemănătoare unui gaz nobil. De exemplu, în NaCl, Na⁺ are configurația $1s^2, 2s^2, 2p^6$ similară neonului, în timp ce Cl⁻are configurația $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3p^6$ similară argonului. Două exemple tipice de rețele cristaline întâlnite la cristale ionice sunt prezentate în Fig. 1.9

În rețeaua cristalină fiecare ion are ca vecini cei mai apropiați ioni de semn contrar, iar ca vecini de ordinul al doilea ioni de același semn. Din aceste motive forțele de atracție coulombiene sunt semnificative și structura are o mare stabilitate. În afara forțelor de atracție există și forțe repulsive, care restabilesc echilibrul și care explică formarea razelor ionice. Într-adevăr, este imposibil ca ionii de semn contrar să se apropie la o distanță mai mică decât raza ionică din cauză că păturile închise ar urma să se suprapună. În acest caz intervin forțe repulsive de natură cuantică, cum ar fi cele care derivă din principiul lui Pauli și care exclud posibilitatea ca doi electroni să se găsească în același loc. De aceea, distanța dintre ioni are o valoare critică, aceștia comportându-se ca *sfere rigide*. Legătura ionică este puternică, energiile de coeziune ale cristalelor ionice având valori mari.

La temperatura camerei, cristalele ionice sunt dielectrice. Când temperatura crește cristalele ionice devin conductoare, având o conductibilitate ionică de ordinul de mărime al electroliților.

1.2.2 Cristale covalente

În cristale covalente atomii vecini își pun în comun doi electroni realizând astfel legătura covalentă sau legătura homopolară. Un astfel de tip de legătură a fost semnalat de W. Heitler și F. London ca fiind specific moleculei de hidrogen. Aplicând metoda perturbațiilor pentru a determina energia totală a moleculei s-a arătat că o contribuție la aceasta este energia de schimb, care apare datorită indiscernabilității microparticulelor. Se demonstrează că energia totală este minimă când cei doi electroni cu spini antiparaleli sunt puși în comun. Legătura covalentă repre zintă o extensie a legăturii duble de electroni, la o pătură închisă formată din opt electroni. Cristalul reprezentativ al acestui tip de legătură este diamantul a cărui structură (prezentată în Fig. 1.5) face posibil ca fiecare atom de carbon (tetravalent) să aibă patru vecini apropiați identici cu care să pună în comun doi electroni cu spini antiparaleli. Aceste legături sunt reprezentate schematic prin puncte sau liniuțe:



Figura 1.10: Formarea unor legături mixte în cristalele de InSb și ZnS.

Cristalele covalente sunt foarte dure (diamantul are în scara durităților valoarea 10) și au conductibilitate electrică și termică foarte mică. Ele fac parte din clasa dielectricilor sau a semiconductoarelor. Dintre acestea, siliciul și germaniul au tot o structură de tip diamant. Menționăm că sunt posibile și legături mixte. Astfel, compușii denumiți $A^{III}B^V$, formați din elementele coloanei a treia a sistemului periodic (B, In, Ga) și elementele coloanei a cincea (P, As, Sb), precum și compușii $A^{II}B^{VI}$ formați din elementele coloanei a doua (Zn, Cd, Pb,...) și elementele coloanei a șasea (O, S, Se, Te,...) prezintă atât legătură ionică, cât și covalentă (Fig. 1.10). În primul caz predomină legătura covalentă, iar în cel de-al doilea legătura ionică.

Cristalele covalente au temperaturi de topire înalte și energii de coeziune apreciabile.

1.2.3 Metale

Metalele se caracterizează printr-o conductibilitate electrică și termică mare, fapt care, încă de la începutul secolului trecut, a determinat pe mulți fizicieni să admită ipoteza electronilor liberi. Aceștia sunt electronii de valență (sau de conducție), care sunt destul de slab legați. Metalele alcaline, de exemplu, care au o structură cubică cu volum centrat, posedă un electron de valență și anume: 2s (Li), 3s(Na), 4s(K), 5s(Rb), 6s(Cs).

Din aceste motive, se poate considera că metalul este alcătuit dintr-o rețea spațială de ioni pozitivi introdusă într-un gaz (sau un "nor") de electroni care se deplasează liber. Acest model, care justifică legătura metalică a fost propus de Sommerfeld.

Într-un metal energia totală se datorează energiei potențiale de interacție a electronilor E_1 (care poate fi de natură coulombiană, energie de schimb sau energie de corelație), energiei cine tice a electronilor de conducție E_2 și energiei de repulsie dintre ioni (sau "resturile atomice") E_3 . Reprezentând grafic E_1 , E_2 și E_3 în funcție de distanța dintre doi atomi (Fig. 1.11) rezultă că energia totală are un minim care corespunde constantei rețelei.

Metalele pot fi pure sau aliaje. În afara metalelor alcaline, care posedă un electron de valență, există metale bivalente, care crista lizează în sistemul hexagonal (Be, Mg, Zn, Cd) în sistemul cubic cu fețe centrate (Ca, Sr) sau în sistemul cubic cu volum centrat (Ba) precum și metale trivalente (Al). Din punct de vedere aplicativ un interes deosebit îl prezintă *metalele de tranziție*. Atomii acestora posedă pături interne incomplet ocupate, fapt care le conferă proprietăți deosebite. Un exemplu îl constituie grupul metalelor feromagnetice: Fe, Ni, Co, și Gd.

1.2.4 Cristalele moleculare

Moleculele substanțelor organice și gazele elementelor zero valente formează cristale moleculare. Forțele care acționează între moleculele acestora poartă denumirea de forțe de tip Van der Waals; acestea sunt forțe de atracție slabe care se datoresc dipolilor permanenți din molecula respectivă (în caz că există), dipo-



Figura 1.11: Energiile E_1 , E_2 și E_3 în funcție de distanța dintre doi atomi.

lilor induși sau apariției unei forțe de dispersie, care este de natură cuantică. Proveniența acesteia își are următoarele cauze: în moleculele în care distribuția de sarcină are o simetrie sfe rică nu există dipoli permanenți însă, datorită deplasării electronilor în jurul nucleelor, poate să apară un dipol instantaneu astfel încât sistemul se comportă ca un dipol fluctuant. Acești dipoli inte racționează cu moleculele vecine și induc un moment electric dipolar.

Cristalele moleculare se pot clasifica după forma moleculelor. Există cristale moleculare cu pături electronice exterioare complete, cum este cazul gazelor nobile. Acestea au structuri compacte (cristalizează în sistemul cubic cu fețe centrate, cu excepția He care prezintă structura hexagonal compactă); acest tip de structură le conferă stabilitate în condițiile prezenței unei forțe slabe de interacțiune. Caracteristic acestora este și existența unor temperaturi de solidificare scăzute.

Cristalele moleculare pot prezenta legături saturate, cum este cazul moleculei de CH_4 , CO_2 etc. Ele pot prezenta lanţuri moleculare, cum este cazul parafinei C_nH_{2n+2} , pot avea o formă plată, cum este cazul derivaților benzenilor sau o structură foarte complexă, cum este cazul ADN-ului.

Caracteristice cristalelor moleculare sunt dimensiunile structurale, precum și greutățile moleculare incomparabil mai mari decât cele întâlnite la alte tipuri de cristale. Datorită faptului că interacția Van der Waals este slabă, energiile de coeziune ale cristalelor moleculare au valori extrem de mici.

1.2.5 Cristale cu legătură de hidrogen

Unii fizicieni, cum ar fi Kittel, consideră acest tip de cristale ca o categorie aparte. Hidrogenul atomic poate forma o legătură covalentă cu un alt atom de hidrogen sau cu elemente chimice electronegative, cum ar fi F, O, N, formând compuşi ca HF, H_2O , NH_2 etc. În astfel de cazuri, este posibil ca moleculele respective să prezinte şi dipoli permanenți. Atunci între moleculele cristalului se vor exercita interacții dipolare, iar în condiții de temperatură și presiune, convenabile formării stării solide, vor forma legături intermoleculare în care atomii de hidrogen vor forma legătura covalentă cu atomii moleculelor învecinate.

Caracteristic pentru acestea este faptul că, într-o structură solidă, distanțele dintre atomii moleculelor vecine sunt mai mari decât distanțele dintre atomii aceleiași molecule. De exemplu, la moleculele de HF, H₂O, NH₃ distanțele dintre atomul de hidrogen și cel învecinat sunt egale cu $0, 9\text{\AA}, 1, 07\text{\AA}, 1, 09\text{\AA},$ în timp ce, în faza solidă ele sunt mai mari și anume $1, 6\text{\AA}, 1, 8\text{\AA}, 1, 9\text{\AA}$.

Legătura de hidrogen este importantă pentru a explica interacțiunea dintre oxigen și hidrogen în cristalele de gheață (Aceasta are proprietăți semiconductoare în care purtătorii sunt protoni).

În unele cazuri legătura de hidrogen poate induce proprietăți dielectrice specifice, cum este cazul fosfatului monopotasic și al sărurilor sale izomorfe sau al sării Rochelle. Modificarea proprietățile feroelectrice ale acestora ca urmare a substituirii hidrogenului prin deuteriu (apariția unor efecte izotopice specifice) este o confirmare a importanței legăturii de hidrogen.

În final vom prezenta un tabel care ilustrează importanța legăturii chimice pentru stabilitatea cristalului și implicit a energiei de coeziune.

Legatura ionică	Legătura covalenta
Li Cl8,6	SiO ₂ 17,6
CuCl9,6	SiC
NaCl7,9	diamant7,4
KI6,6	Si
CsI6,3	Ge
Legătura metalică	Legătura moleculară
Legătura metalică Au 3,58	Legătura moleculară Kr
$\begin{array}{c} \mbox{Legătura metalică} \\ \mbox{Au} \dots 3,58 \\ \mbox{Fe} \dots 4,20 \end{array}$	Legătura molecularăKr 0,11 CH_4
Legătura metalică Au	Legătura moleculară Kr
Legătura metalică Au	Legătura moleculară Kr

Tabelul 1.4. Energia de coeziune (în eV)a diferitelor tipuri de legături

Capitolul 2

Imperfecțiuni în cristale

În capitolul precedent, s-a presupus rețeaua cristalină ca fiind riguros periodică nu numai în ce privește aranjarea ideală a atomilor în nodurile rețelei cristaline, ci și în privința fixității atomilor în aceste poziții. Cristalele naturale sau cele crescute în laborator prezintă defecte structurale, repartiția atomilor sau ionilor nefiind riguros periodică; acestea sunt defecte punctuale (zero dimensionale), defecte de linie (unidimensionale), defecte de suprafață (bidimensionale) și defecte de volum (tridimensionale).

Imperfecțiunile produse de mișcarea de oscilație a ionilor sau atomilor în nodurile rețelei cristaline sunt cunoscute sub numele de vibrațiile rețelei. Ele joacă un rol important prin aceea că mișcarea electronilor în cristale, interacția radiației electromagnetice cu cristalul, precum și proprietățile termice sunt explicate în mod riguros numai dacă se iau în considerare aceste vibrații care devin semnificative la temperaturi înalte.

23



Figura 2.1: a) vacanță, b) atom interstițial, c) atom de impuritate.

2.1 Defecte structurale

2.1.1 Defecte punctuale

Dintre defectele punctuale vom aminti pe cele mai simple: acestea sunt vacanțele (absența unui ion din atom din poziția normală în rețeaua cristalină), atomii interstițiali (prezența unor atomi în interstiții, în general la jumătatea distanței dintre doi atomi care ocupă poziții normale în rețeaua cristalină) și atomii de impuritate (atomi diferiți de cei care aparțin rețelei considerate și care se pot găsi într-o poziție interstițială f ie într-o poziție normală. Aceste cazuri sunt ilustrate în Fig. 2.1.

Prezența acestor defecte punctuale este favorizată din punct de vedere energetic: formarea lor se face cu micșorarea energiei libere a cristalului. Într-adevăr, notând cu E_V energia necesară formării unei vacanțe și U_0 energia cristalului ideal, energia unui cristal care conține n vacanțe este:

$$U = U_0 + nE_V \tag{2.1}$$

Ca urmare a apariției vacanțelor entropia cristalului crește. Presupunând că cristalul posedă N poziții atomice, numărul total de configurații în care pot fi repartizate vacanțele este egal cu $\frac{N!}{n!(N-n)!}$. În conformitate cu relația lui Boltzmann, entropia asociată acestei dezordonări este egală cu $k_B \ln W$ (W fiind probabilitatea termodinamică); așadar:

$$S = S_0 + k_B \ln \frac{N!}{n! (N-n)!}$$
(2.2)

unde S este entropia cristalului real (cu defecte), iar S_0 entropia cristalului perfect.

Energia liberă a cristalului este atunci:

$$F = U - TS = F_0 + nE_V - k_B T \ln \frac{N!}{n! (N-n)!}$$
(2.3)

Se poate demonstra că energia liberă prezintă un minim pentru o anumită valoare a numărului de defecte. Acest minim se obține din condiția $\frac{\partial F}{\partial n} = 0^1$. Când $n \ll N$ rezultă:

$$n = N \exp\left(-\frac{E_V}{k_B T}\right) \tag{2.4}$$

Concentrația de defecte crește exponențial cu temperatura (la o temperatură de ≈ 450 K raportul este $n/N \approx 10^{-4}$). Acestea se mai numesc și "vacanțe în echilibru termic", aparția lor fiind o consecință a micșorării energiei libere.

Referitor la atomii interstițiali se ajunge la aceeași concluzie calitativă. Notând cu N' numărul de poziții interstițiale și cu Nnumărul total de atomi din cristal, entropia asociată formării a n_i atomi interstițiali este egală cu:

$$S = S_0 + k_B \ln \frac{N!}{(N - n_i)! n_i!} \frac{N'!}{(N' - n_i)! n_i!}$$
(2.5)

 ¹Se folosește formula lui Stirling pentru numere mari:
 $\ln N! \simeq N \ln N - N$

Efectuând același raționament ca și în cazul anterior se obține:

$$n_i = \sqrt{NN'} \exp\left(-\frac{E_i}{2k_B T}\right) \tag{2.6}$$

unde E_i este energia necesară formării unui atom interstițial.

În ceea ce privește atomii de impuritate, remarcăm faptul că prezența lor este de neevitat: se afirmă că substanța este pură când existența unor atomi străini nu este detectabilă prin metode cunoscute (spectroscopice, analiza prin activare radioactivă etc.). Condițiile reale de lucru fac ca purificarea unei substanțe să nu se poată realiza într-o măsură mai mare de 10^{-8} atomi/cm³.

În multe cazuri în substanțe se introduc atomi de impuritate sub formă de adaosuri în proporții bine determinate, care le conferă unele proprietăți specifice. Un exemplu tipic îl constituie doparea semiconductorilor.

2.1.2 Defecte de linie (dislocații)

Defectele unidimensionale (sau defecte de linie) se mai numesc și dislocații. Prezența lor într-o rețea cristalină poate fi ilustrată prin efectuarea unui circuit (circuitul Burgers) ABCD, caracterizat prin m, respectiv n distanțe atomice parcurse în direcțiile cristalografice specificate în Fig. 2.2. Dacă circuitul se închide perfect (cazul a), cristalul nu posedă un astfel de defect; dacă circuitul nu se închide (cazul b) se afirmă că cristalul posedă o dislocație: deplasarea $\overrightarrow{A'A} = \overrightarrow{b}$ se numește vector Burgers și este un parametru caracteristic acesteia. Proveniența unui astfel de defect poate fi ilustrată și în alt mod: dislocația poate apare dacă cristalul este tăiat, cele două părți deplasate și spațiul rămas liber completat cu un șir de atomi. Invers, dislocația poate fi înlăturată, dacă se scoate un lanț de atomi și se alipesc extremitățile



Figura 2.2: Evidențierea unei dislocații.

cristalului inițial deformat.

În Fig.2.2 dislocațiile au fost prezentate într-un plan. Cristalul este tridimensional: în planele adiacente figura de dislocații poate să apară astfel încât să se reproducă a) perpendicular pe vectorul \vec{b} , b) paralel cu vectorul \vec{b} . În primul caz, se afirmă că s-a creat o dislocație de margine (de muchie); în cel de-al doilea caz, o dislocație elicoidală.

Dislocațiile apar în procesul de creștere a cristalelor ca urmare a unor deformări plastice sau după ce cristalul a fost supus unor solicitări mecanice; ele nu sunt configurații stabile din punct vedere energetic deoarece măresc energia liberă a cristalului. Într-adevăr, deși entropia crește prin introducerea unor defecte suplimentare, energia internă se mărește într-o măsură mai mare comparativ cu cazul defectelor punctuale: apare un aport energetic important prin procesul de deformare plastică.

Studiul formării și mișcării dislocațiilor este necesar în vederea

explicării proprietăților mecanice ale solidelor (rezistență la rupere, curgerea plastică, fluajul) precum și a unor proprietăți fizice (electrice, magnetice).

Dislocațiile elicoidale sunt esențiale în procesul de creștere a cristalelor. În condițiile unor suprasaturări mici, creșterea de la dimensiuni microscopice la dimensiuni macroscopice se face ca urmare a formării pe suprafața cristalului a unei "trepte", care oferă o probabilitate de atașare mai stabilă a unității de creștere. S-a elaborat pe baza acestui mecanism teoria creșterii în spirală a cristalelor.

2.1.3 Defecte de suprafață

Dintre defectele bidimensionale vom menționa în primul rând suprafața cristalului, care separă cristalul respectiv de un alt cristal, de o fază lichidă sau gazoasă.

Prezența suprafeței face ca energia potențială a unui electron să se modifice în vecinătatea acesteia, lipsind periodicitatea ca racteristică cristalului masiv. În semiconductori apar nivele de suprafață care pot fi ocupate de electroni, modificând caracterul conductibilității și mărimea acesteia în vecinătatea suprafeței. Tot defecte de suprafață sunt limitele de interfaze, limitele de grăunți și maclele.

Fără a mai intra în detalii cu privire la alte defecte bidimensionale vom aminti domeniile feromagnetice (suprafețe de discontinuitate ale vectorului magnetizării spontane în substanțe feromagnetice) și domeniile feroelectrice (suprafețele de discontinuitate ale vectorului polarizare spontană în substanțe feroelectrice).

2.1.4 Defecte de volum

Defectele tridimensionale: pori, fisuri, incluziuni etc. apar în general în procesele de prelucrarea incorectă a materialelor. Înlăturare lor este necesară în vederea îmbunătățirii proprietăților mecanice ale acestora.

2.2 Vibrațiile rețelei

Mişcarea de oscilație a ionilor sau atomilor din rețeaua cristalină influențează mişcarea electronilor și interacția câmpurilor exterioare cu cristalul. În domeniul temperaturilor joase, aceste oscilații sunt armonice; în domeniul temperaturilor înalte, apropiate de temperatura de topire, aceste oscilații devin anarmonice; pe baza acestei ipoteze s-a explicat satisfăcător dilatarea solidelor.

Proprietățile termice ale solidului au fost prima dată abordate clasic. S-a presupus că un solid alcătuit din N atomi este echivalent cu un sistem de 3N oscilatori armonici unidimensionali. Conform fizicii clasice, energia unui astfel de oscilator este egală cu $k_B T$ de unde rezultă că energia cristalului este $U = 3Nk_B T$, iar capacitatea calorică $c_s = dU/dT = 3Nk_B = 3R$ (dacă ne referim la un mol). Acest rezultat cunoscut și sub denumirea de "Legea Dulong-Petit" este în dezacord cu principiul al treilea al termodinamicii conform căruia $c_s \to 0$ când $T \to 0$ K.

2.2.1 Modelul lui Einstein

Modelul lui Einstein este cunoscut și sub denumirea de "modelul oscilatorilor independenți". S-a admis că un solid, alcătuit din N atomi poate fi descris de un sistem de N oscilatori tridimensionali, a căror energie este dată de formula lui Planck:

$$E_{osc} = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \tag{2.7}$$

S-a obținut astfel energia totală a rețelei:

$$U = 3NE_{osc} \tag{2.8}$$

și, prin derivare în raport cu temperatura, capacitatea calorică a solidului:

$$c_s = \frac{dU}{dT} = 3Nk_B \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{\exp(\theta_E/T)}{[\exp(\theta_E/T) - 1]^2}$$
(2.9)

unde $\theta_E = \hbar \omega / k_B$ este o expresie cunoscută sub denumirea de "temperatură Einstein".

Expresia 2.9 este în acord cu principiul al treilea, deoarece când temperaturile sunt scăzute (respectiv $T \rightarrow 0$ K) rezultă că $c_s \sim \exp(-\theta_E/T) \rightarrow 0$. Această descreștere s-a dovedit a fi prea bruscă. În domeniul temperaturilor înalte, conform principiului de corespondență, se regăsește rezultatul clasic: $c_s = 3Nk_B$.

2.2.2 Modelul lui Debye

Pentru a descrie mişcarea termică într-un solid, Debye a adoptat o altă metodă, bazată pe ipoteza continuului. Astfel, Debye a făcut abstracție de structura atomică și a presupus că solidul este un mediu continuu în care, datorită temperaturii, se propagă unde termice. Ecuația de propagare a undelor are forma

$$\Delta u_i = \frac{1}{v_i^2} \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \tag{2.10}$$

unde v_i este viteza de propagare a undelor longitudinale (i = l), respectiv transversale (i = t). Soluția generală a unei ecuații de forma 2.10 (unda directă) este

$$u_i(x, y, z, t,) = \operatorname{const} \times \exp i[\omega t - (k_x x + k_y y + k_z z)] \quad (2.11)$$

unde

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k^2 = (2\pi/\lambda)^2$$
(2.12)

k fiind modulul vectorului de undă, iar λ lungimea de undă.

Pentru simplificare se poate admite că solidul este un cub cu latura L. Atunci, aplicând condițiile la limită $u_i(0, y, z, t) = u_i(L, y, z, t),...$ se obține:

$$k_x L = n_1 \pi , \ k_y L = n_2 \pi , \ k_z L = n_3 \pi$$
 (2.13)

unde n_1 , n_2 , n_3 sunt numere întregi pozitive.

Evaluarea numărului de moduri de vibrație se poate face în felul următor:

În spațiul k, al vectorului de undă, valorile permise pentru acesta se găsesc în primul octant; ele ocupă nodurile unei rețele cubice cu latura π/L și volumul $(\pi/L)^3$. Deoarece numărul de atomi din solid este foarte mare, valorile permise pentru componentele vectorului de undă sunt foarte apropiate, repartiția lor fiind practic continuă. Numărul total de valori permise pentru \vec{k} (sau numărul de moduri de vibrație) se poate obține împărțind a opta parte din volumul sferei de rază k la volumul celulei. Se obține:

$$\frac{4\pi}{3} \frac{k^3}{(\pi/L)^3} \frac{1}{8} = \frac{4\pi V k^3}{3(2\pi)^3} \tag{2.14}$$

Numărul de moduri de vibrație cu vectorul de undă cuprins în intervalul k, k + dk se va obține prin diferențierea expresiei 2.14 în raport cu k; substituind $k = 2\pi/\lambda = 2\pi\nu/v$ și ținând seama că există două moduri de vibrație transversale și un mod de vibrație longitudinal, obținem pentru numărul de moduri de vibrație cu frecvența în intervalul $\nu, \nu + d\nu$, în unitatea de volum a cristalului:

$$N(\nu)d\nu = 4\pi \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3}\right)\nu^2 d\nu$$
 (2.15)

Debye a presupus că numărul de frecvențe este limitat de o frecvența maximă ν_{max} care rezultă din relația:

$$3N = \int_{0}^{\nu_{\text{max}}} N(\nu) d\nu$$
 (2.16)

Energia termică a rețelei este atunci:

$$U = \int_{0}^{\nu_{\text{max}}} E_{osc} N(\nu) d\nu = \frac{9N}{\nu_{\text{max}}^3} \int_{0}^{\nu_{\text{max}}} \frac{h\nu^3}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} d\nu \quad (2.17)$$

Prin derivare în raport cu T se obține căldura specifică:

$$c_s = 9Nk_B (T/\theta_D)^3 \int_{0}^{\theta_D/T} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx$$
(2.18)

În 2.18 s-a introdus o nouă variabilă $x = h\nu/k_B T$. $\theta_D = h\nu_{\rm max}/k_B$ se numește temperatură Debye.

Din 2.18 se poate constata că, în domeniul temperaturilor joase $c_s \sim T^3$, iar în domeniul temperaturilor înalte se regăsește rezultatul clasic.

Variația cu temperatura a căldurilor specifice este dată în Fig. 2.3. Modelul Debye descrie mult mai corect datele experimentale în vecinătatea temperaturilor de câteva grade Kelvin; acest lucru se datorește faptului că a fost introdusă ipoteza că nu toți oscilatorii au aceeași frecvență existând posibilitatea ca și frecvențele mici să contribuie la energia rețelei.



Figura 2.3: Dependențele $c_s = f(T)$ după modelul Einsten, respectiv Debye.

2.2.3 Modelul oscilatorilor cuplați

Atât din punct de vedere principial, cât și din confruntarea datelor experimentale cu modelele propuse de Einstein și Debye rezultatele nu sunt satisfăcătoare. Pentru a depăși aceste deficiențe, Born, Karmann și Blackmann (M. Born, T. Karmann, Phys. Zs. 13, 279, 1912; M. Blackmann, Rep. Progr. Phys. 8, 11, 1941) au propus un model mai realistic, care să țină seamă de structura discretă a cristalului. Acest model este cunoscut sub denumirea de "modelul oscilatorilor cuplați".

Deoarece multe din proprietățile fundamentale ale unei rețele tridimensionale sunt caracteristice și unei rețele unidimensionale, vom considera, pentru a simplifica lucrurile, acest caz mai simplu.

Rețeaua unidimensională este un lanț alcătuit din N atomi identici de masă m, la distanța a, care este egală cu constanta rețelei (Fig. 2.4a). Se poate admite că fiecare atom interacționează numai cu vecinii cei mai apropiați. Notăm cu F valoarea forței



Figura 2.4: Vibrațiile rețelei cristaline.

de atracție. Când un atom din lanț este deplasat din poziția de echilibru, atomii învecinați vor suferi deplasări similare. Fie $\dots u_{n-1}, u_n, u_{n+1}, \dots$ deplasările din pozițiile de echilibru ale atomilor $\dots n - 1, n, n + 1, \dots$ Acestea pot da naștere unor unde termice longitudinale sau transversale (Fig. 2.4b). Forța care acționează asupra unui atom din lanț depinde de deplasările relative ale atomilor învecinați, astfel încât:

$$F_n = \beta(u_{n+1} - u_n) - \beta(u_n - u_{n-1})$$
(2.19)

unde β este o constantă de forță. Notăm că forța care acționează asupra atomului n și provine din partea atomului (n-1) este de semn opus celei care provine din partea atomului (n+1). Ecuația de mișcare a atomului n este:

$$m\frac{d^2u_n}{dt^2} = \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n)$$
(2.20)

Ecuații similare pot fi scrise pentru toți atomii din lanț. Soluțiile Ec. 2.20 se pot pune sub forma:

$$u_n(na,t) = A \exp[i(\omega t + kna)]$$
(2.21)

unde A este amplitudinea, ω pulsația vibrațiilor rețelei iar na coordonata atomului n în poziție de echilibru. Deplasările u_{n-1} , u_{n+1} vor fi date de expresii similare, care se obțin substituind $(n+1) \rightarrow (n+2), n \rightarrow (n+1), (n-1) \rightarrow n$. Substituind u_n, u_{n+1} și u_{n+2} în Ec. 2.20 și admitând că amplitudinea atomilor învecinați are aceiași valoare A se obține ecuația:

$$-\omega^2 m = \beta [\exp(ika) + \exp(-ika) - 2]$$

de unde rezultă:

$$\omega = \pm \left(\frac{4\beta}{m}\right)^{1/2} \sin \frac{ka}{2} \tag{2.22}$$

Relația 2.20 poartă denumirea de *relație de dispersie* și ilustrează faptul că frecvența depinde de vectorul de undă. Această dependența este reprezentată în Fig. 2.5a. Se constată că:

1). Dacă ka are valori mici (lungimile de undă sunt mari deoarece $\lambda = 2\pi/k$) se obține $\omega = (\beta/m)^{1/2}ka$ și o viteză de fază constantă $v = (\beta/m)^{1/2}a$, egală cu viteza de propagare a undelor elastice într-o coardă vibrantă. Această aproximație ar corespunde ipotezei continuului.

2). Dacă $ka \approx \pi, \omega$ atinge o valoare maximă egală cu $(4\beta/m)^{1/2}$. În acest caz viteza de fază depinde de vectorul de undă astfel încât $v = \omega_{\text{max}}/k$ și se obține *dispersie*. Deoarece valorile mari pentru ka implică valori mici pentru lungimile de undă, acest caz evidențiază particularitățile atomice ale rețelei.

Generalizând, se poate arăta că la un cristal tridimensional format din aceeași specie de atomi se obțin trei ramuri de vibrație (Fig.2.5b).



Figura 2.5: Relația de dispersie pentru o rețea unidimensională (a), respectiv tridimensională (b).

2.2.4 Cuantificarea vibrațiilor rețelei; fononii

Din cele discutate în paragraful precedent rezultă că în cristal, datorită temperaturii, se propagă unde termice. Energia de vibrație a întregului cristal se poate obține sub forma unei sume în care apar contribuțiile tuturor modurilor de vibrație. Se poate demonstra că energia de vibrație corespunzătoare unui anumit mod de vibrație este egală cu energia unui oscilator armonic care are aceeași frecvență. Această energie este dată de relația lui Planck și este cuantificată.

Teoretic, se dovedește a fi util să se interpreteze agitația termică a unui solid ca agitația termică a unui gaz. Pe baza rezultatelor referitoare la caracterul dual al radiației electromagnetice, care se comportă ca o undă (având pulsația ω și vectorul de undă \vec{k}) sau ca un corpuscul (foton cu energia $E = \hbar \omega$ și impulsul $\vec{p} = \hbar k$), s-a atribuit acest caracter dual și undelor termice.

Caracterul ondulatoriu al radiației termice este definit prin frecvența unei vibrații normale $\omega_j(\vec{q})$, cu vectorul de undă \vec{q} ,
corespunzător ramurii j din relația de dispersie. Cuanta câmpului de vibrație a rețelei cristaline a fost denumită *fonon*. Energia sa este egală cu $\hbar \omega_j(\vec{q})$, iar impulsul $\hbar \vec{q}$. Deoarece \vec{q} nu poate fi definit în mod unic² și nu reprezintă un impuls în sens obișnuit, el poartă denumirea de *cvasiimpuls*.

Pe baza unor considerente de mecanică cuantică, unde energia oscilatorului liniar armonic este diferită de expresia dată de Planck, prin aceea că este conținută și energia de zero, se poate concluziona că energia rețelei, care apare datorită agitației termice a "gazului de fononi" este:

$$E_r = \sum_j \hbar \omega_j(\vec{q}) \left[n_j(\vec{q}) + \frac{1}{2} \right]$$
(2.23)

unde $n_j(\vec{q})$ este numărul de oscilații care provin din ramura j și au vectorul de undă \vec{q} .

Vom arăta că statistica fononilor este de tip Bose-Einstein. Într-adevăr, în condiții de echilibru termodinamic, la temperatura T, unda termică se caracterizează printr-o anumită valoare a intensității, care este determinată de energia medie a unui oscilator armonic cu aceeași frecvență și egală cu:

$$\langle E \rangle = \hbar \omega_j(\vec{q}) \left[\frac{1}{\exp(\hbar \omega_j/k_B T) - 1} + \frac{1}{2} \right]$$
 (2.24)

Atunci, numărul mediu de fononi $\langle n_j(\vec{q}) \rangle$, într-o stare cuantică cu energia $\hbar \omega_j$ și impulsul $\hbar \vec{q}$ rezultă din relațiile 2.23 și 2.24:

$$\langle n_j(\vec{q}) \rangle = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_j/k_B T) - 1} \tag{2.25}$$

Se constată că statistica este de tip Bose-Einstein.

 $^{{}^{2}\}vec{q}$ poate f i def init până la un vector al rețelei reciproce (§3.1).

Deși fononii reprezintă o abstracție teoretică, introducerea lor se dovedește a fi deosebit de utilă.

Într-adevăr, în procesele de interacțiune a radiației electromagnetice sau a electronilor cu vibrațiile rețelei este mai simplu ca, teoretic, acestea să se trateze ca procese de ciocnire între particule aparținând la două tipuri de gaze.

Ciocnirile electron-fonon sau foton-fonon comportă satisfacerea unor legi de conservare. Acestea sunt:

1). Conservarea energiei:

$$E(\vec{k}) = E\left(\vec{k} \pm \hbar\omega\right) \tag{2.26}$$

2). Conservarea impulsului:

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$$
 (2.27)

unde \vec{k} , respectiv \vec{k}' sunt vectorii de undă ai electronului (sau fotonului) înainte, respectiv după ciocnire iar \vec{q} vectorul de undă al fononului.

Semnul \pm din relația 2.26 își are următoarea semnificație: ca urmare a interacției cu fononul, electronul sau fotonul poate să câștige energie (semnul + indicând o absorbție de fonon) sau să piardă energie (semnul - corespunzând unei emisii sau generare de fonon).

Capitolul 3

Benzi de energie în solide

3.1 Considerații generale

Determinarea spectrului energetic al unui solid este o problemă esențială pentru a putea explica nenumărate proprietăți fizice, cum ar fi conducția electrică, absorbția radiației electromagnetice sau alte fenomene privind comportarea solidului în câmpuri electrice, magnetice sau termice.

Cea mai simplă modalitate de a înțelege aspectele fundamentale constă în rezolvarea ecuației lui Schrödinger pentru un electron care se mișcă într-un potențial riguros periodic:

$$\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(\vec{r})]\Psi = 0 \qquad (3.1)$$

în care E este valoare proprie a energiei electronului iar Ψ funcția proprie. În 3.1 se va presupune că energia potențială a electronului este o funcție riguros periodică, adică satisface relația:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3) = V(\vec{r} + \vec{R}_n)$$

unde \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 sunt vectorii de bază ai celulei elementare, iar \vec{R}_n un vector care aparține rețelei directe. Energia potențială este riguros periodică dacă se neglijează vibrațiile rețelei și prezența altor defecte de rețea (vacanțe, interstiții, dislocații etc.).

Vom presupune că cristalul este un paralelipiped cu laturile $L_1 = N_1 a_1, L_2 = N_2 a_2, L_3 = N_3 a_3$ ce conține $N = N_1 N_2 N_3$ atomi.

Ca orice funcție periodică, $V(\vec{r})$ se poate dezvolta într-o serie Fourier. Din punct de vedere matematic s-a dovedit că cel mai avantajos mod de rezolvare a ecuației 3.1 este acela în care dezvoltarea lui $V(\vec{r})$ se face după vectorii rețelei reciproce \vec{b}_j , care se pot defini prin relația:

$$\vec{a}_i \vec{b}_j = \delta_{ij} \tag{3.2}$$

care este similara relației 1.8. Atunci:

$$V(\vec{r}) = \sum V_{\vec{K}_m} e^{2\pi i \vec{K}_m \vec{r}}$$
(3.3)

unde

$$\vec{K}_m = \vec{b}_1 m_1 + \vec{b}_2 m_2 + \vec{b}_3 m_3$$

este un vector al rețelei reciproce, iar m_1 , m_2 , m_3 sunt numere întregi. Coeficienții Fourier $V_{\vec{K}_m}$ se obțin integrând expresia 3.3 pe întregul cristal de volum Ω . Se obține:

$$V_{\vec{K}_m} = \frac{1}{\Omega} \int V(\vec{r}) e^{-2\pi i \vec{K}_m \vec{r}} d\Omega$$
(3.4)

Pentru a justifica această dezvoltare în serie, vom arăta că $V(\vec{r})$ are periodicitatea rețelei. Într-adevăr, substituind $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{R}_n$ în 3.3 rezultă:

$$V(\vec{r} + \vec{R}_n) = \sum V_{\vec{K}_m} e^{2\pi i \vec{K}_m (\vec{r} + \vec{R}_n)} = \sum V_{\vec{K}_m} e^{2\pi i \vec{K}_m \vec{r}}$$

deoarece

$$\vec{K}_m \vec{R}_n = n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3 = \text{număr întreg}$$

Așa cum se știe, pentru integrarea unei ecuații diferențiale, este necesar să se cunoască condițiile la limită. Acestea privesc valorile pe care le poate lua Ψ la marginea cristalului. Problema se rezolvă prin aplicarea unei condiții artificiale, denumită *condiție ciclică*. Aceasta este:

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} + N_1 \vec{a}_1) = \Psi(\vec{r} + N_2 \vec{a}_2) = \Psi(\vec{r} + N_3 \vec{a}_3) \qquad (3.5)$$

și implică periodicitatea funcției de undă cu o perioadă egală cu cea a domeniului fundamental.

Proveniența acestei denumiri se datorește interpretării cazului rețelei unidimensionale în care, pentru o rețea de lungime L având constanta rețelei egală cu a, condiția ciclică se scrie

$$\Psi(r) = \Psi(r + La)$$

O relație de acest tip este satisfăcută oricând dacă ne-am imagina că rețeaua unidimensională a fost îndoită și extremitățile au fost unite astfel încât să formeze un inel.

Prin introducerea condiției ciclice spectrul energetic rezultă a fi continuu și nu discret. Practic, acest lucru elimină unele dificultăți care apar când se rezolvă ecuația lui Schrödinger pentru un spectru discret. Fizic, nu se introduce nici o eroare datorită faptului că nivelele energetice în solid sunt foarte apropiate astfel încât variația energiei este practic continuă.

În secolul trecut a fost demonstrat de către matematicianul Floquet că soluția unei ecuații diferențiale de tipul 3.1, care satisface condițiile la limită de forma 3.5 conține ca produs o funcție periodică. În cazul electronului care se mișcă în cristal soluția ecuației Schrödinger este:

$$\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}u_{\vec{k}}(\vec{r}) \tag{3.6}$$

unde

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_n)$$
(3.7)

este o funcție care are periodicitatea rețelei, iar \vec{k} un vector al rețelei reciproce. Aceasta soluție poartă denumirea de *funcție* Bloch și are următoarele proprietăți:

1) Funcția Bloch nu are periodicitatea rețelei. Într-adevăr, dacă se aplică operația de translație $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{R}_n$ se obține:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}_n) = e^{i\vec{k}\vec{R}_n}\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

Această proprietate este cunoscută și sub denumirea de teorema Bloch-Floquet: în urma aplicării unei operații de translație, funcția Bloch se înmulțește cu un factor la exponentul căruia apare vectorul de translație.

2) Forma funcției Bloch nu se modifică dacă se face substituți
a $\vec{k} \rightarrow \vec{k} + 2\pi \vec{K}_m$. Într-adevăr:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}\,) = e^{i(\vec{k}+2\pi\vec{K}_m)\vec{r}} [e^{-i2\pi\vec{K}_m\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}\,)] = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}'}(\vec{r}\,)$$

deoarece expresia din paranteză este o funcție periodică.

Din această particularitate a funcției Bloch rezultă și nedeterminarea vectorului de undă. Aceasta poate fi înlăturată dacă limităm domeniul de variație al lui \vec{k} la o celulă din spațiul rețelei reciproce: un astfel de vector de undă poartă denumirea de vector de undă redus.

Domeniul de variație al vectorului de undă redus este:

$$-\pi < \vec{k}\vec{a}_1 \le \pi, \quad -\pi < \vec{k}\vec{a}_2 \le \pi, \quad -\pi < \vec{k}\vec{a}_3 \le \pi$$
 (3.8)

Aplicând funcției Bloch condiția ciclică obținem relațiile:

$$e^{iN_1\vec{k}\vec{a}_1} = e^{iN_2\vec{k}\vec{a}_2} = e^{iN_3\vec{k}\vec{a}_3} = 1$$

care sunt satisfăcute dacă:

$$\vec{k}\vec{a}_1 = \frac{2\pi\nu_1}{N_1}, \quad \vec{k}\vec{a}_2 = \frac{2\pi\nu_2}{N_2}, \quad \vec{k}\vec{a}_3 = \frac{2\pi\nu_3}{N_3}$$

unde ν_1 , ν_2 , ν_3 sunt numere întregi.

Dacă limităm domeniul de variație al lui \vec{k} la o celulă din spațiul rețelei reciproce (prima zonă Brillouin), valorile permise sunt

$$(\nu_1, \nu_2, \nu_3) = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm \left(\frac{N_1}{2}, \frac{N_2}{2}, \frac{N_3}{2}\right)$$
 (3.9)

De aici rezultă ca, în prima zona Brillouin, vectorul de undă ia $N_1N_2N_3$ valori permise adică egale numeric cu numărul de atomi din cristal.

3.1.1 Viteza și accelerația unui electron întrun potențial periodic

În mod evident, într-un potențial periodic viteza și accelerația electronilor diferă în comparație cu valorile pe care acestea le au în cazul când electronul este liber.

Viteza electronului

Pentru a deduce viteza electronului vom adopta o demonstrație simplificată. După cum se cunoaște, pe baza relației de Broglie, impulsul electronului liber este $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ de unde rezultă viteza:

$$\vec{v} = \frac{\hbar \vec{k}}{m} \tag{3.10}$$

Dar, din ecuația Schrödinger se obține:

$$\frac{2m}{\hbar^2}E = k^2 \text{ sau } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Derivând această relație în raport cu k se obține:

$$\frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{m}$$

de unde, ținând seama de 3.10, rezultă:

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$

Această relație se poate generaliza pentru un electron care se mișcă într-un potențial periodic¹; rezultă:

$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E \tag{3.11}$$

 $^{^1{\}rm O}$ demonstrație riguroasă se realizează dacă se calculeaza viteza de grup a electronului care în cristal este descris de o funcție de tip Bloch.

Accelerația electronului

Electronul este accelerat dacă asupra acestuia acționează o forță exterioară F^{ext} , care poate fi datorată unui câmp electric, magnetic, unui gradient de temperatură etc.

Vom nota cu $\Delta \vec{k}$ variația vectorului de undă în intervalul de timp Δt și cu $\Delta \vec{r} = \vec{v}\Delta t$ variația vectorului de poziție al electronului sub acțiunea forței exterioare.

Conform teoremei energiei, variația energiei electronului:

$$\Delta E = \left(\nabla_{\vec{k}} E\right) \left(\Delta \vec{k}\right) \tag{3.12}$$

este egală cu lucrul mecanic al forțelor exterioare; rezultă:

$$\left(\nabla_{\vec{k}}E\right)\left(\Delta\vec{k}\right) = F^{ext}\vec{v}\Delta t$$

Introducând expresia vitezei 3.11 în 3.12 se obține:

$$\left(\nabla_{\vec{k}}E\right)\left(\Delta\vec{k}\right) = \frac{1}{\hbar}\left(\nabla_{\vec{k}}E\right)\vec{F}^{ext}\Delta t$$

Această relație este satisfăcută dacă:

$$\Delta \vec{k} = \frac{1}{\hbar} \vec{F}^{ext} \Delta t$$

Trecând la limită ($\Delta t \longrightarrow 0$) se obține:

$$\frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{1}{\hbar}\vec{F}^{ext} \tag{3.13}$$

Pentru a determina accelerația electronului vom ține seama de faptul că $\vec{a} = d\vec{v}/dt$, unde $\vec{v} = \vec{v}(\vec{k})$. Vom deduce componentele accelerației electronului după direcțiile unui triedru de coordonate cartezian; se obține:

$$a_x = \frac{dv_x}{dt} = \frac{\partial v_x}{\partial k_x}\frac{dk_x}{dt} + \frac{\partial v_x}{\partial k_y}\frac{dk_y}{dt} + \frac{\partial v_x}{\partial k_z}\frac{dk_z}{dt}$$

sau, considerând relațiile 3.11 și 3.13:

$$a_x = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} \frac{dk_x}{dt} + \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} \frac{dk_y}{dt} + \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \frac{dk_z}{dt} \right) = \\ = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} F_x^{ext} + \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} F_y^{ext} + \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} F_z^{ext}$$

Expresii similare se obțin și pentru celelalte componente.

Se constată că, în cazul unui electron care se mişcă într-un potențial periodic, accelerația nu are direcția forței exterioare, fapt care se datorește câmpului din interiorul cristalului. Pentru a păstra forma celei de-a doua legi a dinamicii ($\vec{a} = \vec{F}/m$) se introduce un tensor, denumit tensorul masei efective (sau eficace) ale cărui componente sunt date de matricea:

$$\overline{\left(\frac{1}{m}\right)} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix}$$
(3.14)

Legea a doua a dinamicii se va scrie astfel

$$\vec{a} = \overline{\left(\frac{1}{m}\right)} \vec{F}^{ext} = \overline{\frac{1}{m^*}} \vec{F}^{ext}$$
(3.15)

Aşadar, masa efectivă m^* a electronului depinde de direcția cristalografică și poate să difere și ca semn. Pentru a înțelege

importanța acestui fapt să considerăm cazul unidimensional. Sub acțiunea unui câmp electric electronul se poate deplasa în sens invers sau în sensul câmpului aplicat, după cum masa efectivă este pozitivă sau negativă. Se afirmă că în cazul în care masa efectivă este negativă purtătorii sunt goluri.

Practic, tensorul masei efective 3.14 are o formă mai simplă, unele componente nediagonale putând să fie nule, așa cum se întâmplă în cazul semiconductorilor. Uneori masa efectivă poate fi chiar o mărime scalară. Atunci toate componentele nediagonale sunt nule, iar cele diagonale identice; iar

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \left(\begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right)$$

3.2 Modelul Kronig -Penney

Indicații cu privire la aspectele principale referitoare la mișcarea unui electron într-un potențial periodic pot fi obținute cu ajutorul modelului Kronig-Penney. Acest model a fost elaborat pentru un cristal unidimensional.

În vederea justificării aproximațiilor folosite în acest model, în Fig. 3.1 sunt reprezentate: a) energia potențială a unui electron într-un atom izolat, în funcție de distanță, b) variația energiei potențiale a unui electron în câmpul periodic al unei rețele unidimensionale cu constanta rețelei a, c) alura potențialului periodic cu constanta rețelei a+b, alcătuită din gropi și bariere de potențial (modelul Kronig-Penney), d) alura unui caz limită pe care-l prezintă potențialul periodic ilustrat mai sus, în cazul în care $b \to 0$ și $V_0 \to \infty$.

Din punctul de vedere al mecanicii cuantice, problema se re-



Figura 3.1: Variația energiei potențiale (a) într-un atom liber, (b) într-o rețea unidimensională cu constanta rețelei a, (c) alura variației energiei potențiale în modelul Kronig-Penney, (d) caz particular al acestui model.

duce la integrarea ecuației lui Schrödinger unidimensionale. Conform Fig. 3.2c, V(x) este o funcție periodică având periodicitatea a + b. Soluția ecuației Schrödinger este funcția Bloch:

$$\Psi_k(x) = u_k(x)e^{ikx} \tag{3.16}$$

care, substituită în ecuația Schrödinger unidimensională:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)]\Psi = 0$$
 (3.17)

conduce la o ecuație pentru $u_k(x)$:

$$\frac{d^2 u_k}{dx^2} + 2ik\frac{du_k}{dx} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - V_o - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)u_k = 0$$
(3.18)

În domeniile (1), respectiv (2) (Fig. 3.1c) ecuația 3.18 capătă formele:

$$\frac{d^2 u_{k_1}}{dx^2} + 2ik\frac{du_{k_1}}{dx} - (k^2 - \alpha^2)u_{k_1} = 0$$
(3.19)

$$\frac{d^2 u_{k_2}}{dx^2} + 2ik\frac{du_{k_2}}{dx} - (k^2 - \beta^2)u_{k_2} = 0$$
(3.20)

unde:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}, \quad \beta = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_o)}$$
(3.21)

Soluțiile ecuațiilor 3.19 și 3.20 sunt:

$$u_{k_1}(x) = A \exp[i(\alpha - k)x] + B \exp[-i(\alpha + k)x]$$
 (3.22)

$$u_{k_2}(x) = C \exp[i(\beta - k)x] + D \exp[-i(\beta + k)x]$$
 (3.23)

Din aplicarea condițiilor de continuitate pentru funcția de undă și derivata de ordinul întâi:

$$u_{k_1}(0) = u_{k_2}(0), \quad u_{k_1}(a) = u_{k_2}(-b)$$

 $u'_{k_1}(0) = u'_{k_2}(0), \quad u'_{k_1}(a) = u'_{k_2}(-b)$

rezultă următoarele relații între coeficienți:

$$A + B = C + D \tag{3.24}$$

$$i(\alpha - k)A - i(\alpha + k)B = i(\beta - k)C - i(\beta + k)D \qquad (3.25)$$

$$Ae^{i(\alpha-k)a} + Be^{-i(\alpha+k)a} = Ce^{-i(\beta+k)b} + De^{i(\beta+k)b}$$
(3.26)

şi

$$F_1 = F_2$$
 (3.27)

unde

$$F_1 = i(\alpha - k)Ae^{i(\alpha - k)a} - i(\alpha + k)Be^{-i(\alpha + k)a}$$

$$F_2 = i(\beta - k)Ce^{-i(\beta - k)b} - i(\beta + k)De^{i(\beta + k)b}$$

Condiția ca acest sistem omogen în A, B, C, D să aibă soluții nebanale este ca determinantul coeficienților sistemului să se anuleze; se obține ecuația:

$$-\frac{\alpha^2 + \beta^2}{2\alpha\beta} (\sin \alpha a) (\sin \beta b) + (\cos \alpha a) (\cos \beta b) = \cos k(a+b)$$
(3.28)

Deoarece în domeniul $0 < E < V_o$, β este imaginar, se va introduce o nouă variabilă $\beta = i\gamma$ și atunci 3.28 devine:

$$\frac{\gamma^2 - \alpha^2}{2\alpha\gamma} (\operatorname{sh}\gamma b) (\sin\alpha a) + (\operatorname{ch}\gamma b) (\cos\alpha a) = \cos k(a+b)$$

Cu această relație se pot determina valorile proprii ale energiei electronului. În vederea studierii unui caz cât mai apropiat de cel corespunzător variației energiei potențiale într-un cristal real se consideră că $V_o \to \infty$ și $b \to 0$ astfel încât $V_o ab$ =const. Introducând

$$P = \lim_{b \to 0, \gamma \to \infty} \left(\gamma^2 \frac{ab}{2} \right) \tag{3.29}$$

rezultă:

$$P\frac{\sin\alpha a}{\alpha a} + \cos\alpha a = \cos ka \tag{3.30}$$

Soluția ecuației 3.30 corespunzătoare unei valori date a argumentului cosinusului se poate obține grafic. Să considerăm funcția:

$$F(\alpha a) = P \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a \tag{3.31}$$

Alura acestei funcții este dată în Fig. 3.2. $F(\alpha a)$ are valoarea maximă egală cu P + 1 când $\alpha a = 0$, apoi descrește atingând valoarea -1 când $\alpha a = \pi$. Când | $\alpha a \mid > \pi$, funcția continuă să descrească atingând o valoare minimă mai mică de cât -1, după care crește din nou.

Soluțiile ecuației 3.30 care au semnificație fizică corespund unor valori reale ale lui k; se va considera faptul că cos ka variază între ±1. În consecință, toate valorile αa pentru care $|F(\alpha a)| \ge 1$ sunt interzise iar toate valorile αa pentru care $|F(\alpha a)| \le 1$ sunt permise. Ca urmare a acestui fapt, spectrul energetic nu mai este continuu ci este alcătuit din benzi permise și interzise. Din Fig. 3.3 se constată că atunci când αa crește, domeniile corespunzătoare unor valori permise ale energiei se extind, iar cele corespunzătoare unor valori interzise se îngustează.

Lărgimea domeniilor permise pentru energie depinde de valoarea lui P. Două cazuri limită sunt semnificative:



Figura 3.2: Reprezentarea grafică a funcției $F(\alpha a)$.



Figura 3.3: Spectrul energetic al unui cristal unidimensional.

a) Când $P \rightarrow 0$ ecuația 3.31 devine:

$$\cos \alpha a = \cos ka$$

iar energia electronului este dată de relația

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m}$$

Aceasta este aproximația electronilor liberi: toate valorile energiei sunt permise, iar reprezentarea E(k) este o parabolă (linia punctată din Fig. 3.3).

b) Când $P \to \infty$ spectrul energetic se reduce la un spectru de linii. Acest caz corespunde aproximației electronilor puternic legați, în care electronul este atașat unui atom din rețea, ca și când în lungul lanțului de atomi ar exista gropi de potențial cu pereți infiniți, iar barierele de potențial ar fi izolate.

Constatăm că apare un interval energetic interzis ori de câte ori

$$\alpha a = n\pi$$

unde $n = \pm 1, \pm 2, \dots$ sau

$$ka = \pm n\pi \tag{3.32}$$

Această relație are o semnificație fizică importantă: ea reprezintă condiția de reflexie Bragg în cazul unei rețele unidimensionale².

 $^{^{2*)}}$ Într-adevăr, într-o rețea unidimensională cu constanta rețelei a, dife rența de drum între unda incidentă și cea ref lectată este egală cu 2a. Interfe rența este constructivă dacă $2a = m\lambda$, unde $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ Dar $\lambda = 2\pi/k$, de unde $ka = m\pi$.

Deoarece $\cos ka = \cos(-ka)$, curba E(k) este simetrică în raport cu axa k. Intervalul de variație a energiei pentru valori $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$ se numește prima zonă Brillouin; intervalul cuprins între $-\frac{2\pi}{a} \leq k \leq -\frac{\pi}{a}$ și $\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{2\pi}{a}$, a doua zonă Brillouin, etc.

În Fig. 3.4 este reprezentată dependența energiei de numărul de undă folosind mai multe scheme:

a) Schema periodică, care se obține prin repetarea periodică a primei zone Brillouin în spațiul k,

b) *Schema extinsă*, care conține numai valorile permise ale energiei în fiecare zonă,

c) *Schema redusă*, în care se indică valorile vectorului de undă redus (în acest caz a numărului de undă redus) în prima zonă Brillouin.

Să examinăm alura funcției E(k) în aproximația electronilor legați. Introducând

$$\alpha a = n\pi + \delta, \quad \delta \ll n\pi$$

și folosind relațiile aproximative $\cos \alpha a \approx (-1)^n$, $\sin \alpha a \approx (-1)^n \delta$, 3.30 devine:

$$P\frac{(-1)^n\delta}{\alpha a} + (-1)^n \simeq \cos ka$$

de unde:

$$-\delta \simeq \frac{\alpha a}{P} [1 - (-1)^n \cos ka]$$

Se poate exprima energia electronului în funcție de αa astfel:

$$E = \frac{\hbar^2 (\alpha a)^2}{2ma^2} = \frac{\hbar^2 (n\pi + \delta)^2}{2ma^2}$$

sau de vectorul de undă:



Figura 3.4: Schema periodică, schema extinsă și schema redusă în cazul unei rețele unidimensionale.

$$E = A_n - B_n \cos ka \tag{3.33}$$

unde:

$$A_n = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \left(n^2 \pi^2 - 2\pi n \frac{\alpha a}{P} \right); \quad B_n = \frac{(-1)^n \hbar^2 n \pi \alpha}{Pma}$$

Expresia 3.33 dă dependența energiei electronului de vectorul de undă în aproximația electronilor legați. Menționăm următoarele: 1) Viteza electronului se anulează la marginea zonei.

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \bigg|_{ka=n\pi} = 0 \tag{3.34}$$

Aceast fapt are următoare interpretare fizică: la marginea zonelor are loc reflexia Bragg iar electronul, înainte de a se reflecta își anulează viteza.

2) Masa efectivă a electronului este dată de expresia

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}} \tag{3.35}$$

și depinde de semnul derivatei $\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$. La marginea inferioară a zonelor această derivată este pozitivă și $m^* > 0$. La marginea superioară a zonelor, această derivată este negativă și $m^* < 0$. În acest caz electronii sunt accelerați în sens contrar forței exterioare și se comportă ca goluri. Acest efect apare tot datorită reflexiei Bragg.

În aproximația electronilor liberi, energia depinde pătratic de k. O formă aproximativă a acestei dependențe se poate obține cu ajutorul relației 3.33 dacă se face o dezvoltare în serie după puterile lui ka.

Vom determina dependența energiei de vectorul de undă în vecinătatea marginilor zonelor.

Când ka este mic relația 3.33 se poate dezvolta în serie astfel

$$E = A_n - B_n \left(1 - \frac{k^2 a^2}{2} + \dots \right) = (A_n - B_n) + \frac{B_n a^2}{2} k^2 \quad (3.36)$$

iar când $ka \approx \pi$ se poate face o dezvoltare în serie după vectorul de undă $k' = k - \pi/2$. Se obține:

$$E = A_n + B_n \left(1 - \frac{k^2 a^2}{2} + \dots \right) = A_n + B_n - \frac{B_n a^2}{2} k^2 \quad (3.37)$$

Din aceste relații apare evident faptul că la marginea superioară a zonelor $m^* < 0$, iar la marginea inferioară a zonelor $m^* > 0$, fiind prezente golurile, respectiv electronii.

Putem da și o explicație intuitivă a acestui fapt: lipsa unei sarcini negative dintr-o bandă complet ocupată este echivalentă cu prezența unei sarcini pozitive. De aceea în solidele care au benzi aproape complet ocupate, la fenomenul de conducție electrică participă golurile. Când benzile energetice sunt puțin populate, conductibilitatea electrică se datorește electronilor.

3.3 Zone Brillouin în cristale bi și tridimensionale

În paragraful precedent, s-a arătat că spectrul energetic al unui cristal nu este continuu; apare o zonă interzisă ori de câte ori are loc reflexia Bragg.

La o rețea unidimensională reflexia Bragg are loc în diferite puncte; la cea bidimensională pe linii, iar la cea tridimensională pe suprafețe. Alura acestora depinde de structura cristalină, ele fiind date de zonele Brillouin.

Unul din procedeele prin care se pot determina zonele Brillouin este construcția lui Ewald, care este ilustrată în Fig. 3.5. Se procedează astfel:

1. Se desenează nodurile rețelei reciproce.

2. În direcția undei incidente se determină vectorul de modul $\left|\overrightarrow{OA}\right| = k/2\pi = 1/\lambda$ al cărui vârf atinge un nod al rețelei.



Figura 3.5: Construcția Ewald.

3. Se construiește o sferă cu raza $OA = k/2\pi$.

4. Punctele în care sfera intersectează rețeaua reciprocă, cum ar fi punctul B din figură, dau indicații cu privire la direcțiile posibile ale undei reflectate.

Într-adevăr, $\left|\overrightarrow{OA}\right| = \left|\overrightarrow{OB}\right|$, ambele distanțe fiind egale cu raza sferei. \overrightarrow{AB} este un vector al rețelei reciproce și, conform celor discutate în §1.1.5, este perpendicular pe un plan al rețelei directe (linia punctată din Fig. 3.6) care, așa cum va rezulta, este un plan de reflexie. \overrightarrow{AB} intersectează planul în punctul D. Din figură rezultă:

$$AB = 2AD = 2OA\sin\theta$$

Deoarece modulul unui vector al rețelei reciproce, cum este în acest caz \overrightarrow{AB} , este egal cu inversul distanței dintre două plane

d(h, k, l) rezultă:³

$$2d(h,k,l)\sin\theta = \lambda \tag{3.38}$$

Aceasta este relația Bragg. Ea poate fi exprimată și vectorial; din Fig. 3.5 se obține:

$$\overrightarrow{OA} + \overrightarrow{AB} = \overrightarrow{OB}$$

Întrucât \overrightarrow{AB} este un vector al rețelei reciproce, vom nota $\overrightarrow{AB} = \vec{K}_m$ $\overrightarrow{OB} = \vec{k'}/2\pi$ are direcția undei reflectate și atunci

$$\vec{k} + 2\pi \vec{K}_m = \vec{k}' \tag{3.39}$$

Aceasta este forma vectorială de scriere a relației Bragg. Deoarece lungimea de undă nu se modifică prin reflexie $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$. După câteva operații elementare se obține

$$\vec{k}\vec{K}_m + \pi\vec{K}_m^2 = 0 \tag{3.40}$$

adică o altă formă de exprimare a relației Bragg.

Vom arăta cum se determină zonele Brillouin pentru o rețea pătratică cu constanta rețelei *a*. În acest caz:

$$\vec{K}_m = \frac{1}{a}(m_1\vec{1}_x + m_2\vec{1}_y)$$
$$\vec{k} = k_x\vec{1}_x + k_y\vec{1}_y$$

Relația 3.40 devine

 $^{{}^{3}}d(h,k,l)$ nu este în general distanța dintre două plane ale rețelei directe deoarece intersecțiile h, k, l,pot avea un multiplu comun (vezi §1.14); admitând că acesta este egal cu n, distanța reală dintre două plane ale rețelei directe este d = nd(h, k, l), relația lui Bragg cunoscută f iind $2d\sin\theta = n\lambda$.



Figura 3.6: Zonele Brillouin ale unei rețele patratice cu latura a.

$$m_1k_x + m_2k_y = \frac{\pi}{a}(m_1^2 + m_2^2)$$

Prima Zonă Brillouin se obține pentru $m_1 = \pm 1, m_2 = 0$ și $m_1 = 0, m_2 = \pm 1$, cea de-a doua pentru $m_1 = \pm 1, m_2 = \pm 1$, etc. Ele sunt prezentate în Fig. 3.6.

În cazul unei rețele tridimensionale, cum ar fi rețeau
a cubică simplă

$$\vec{K}_m = \frac{1}{a} (m_1 \vec{1}_x + m_2 \vec{1}_y + m_3 \vec{1}_z)$$
$$\vec{k} = k_x \vec{1}_x + k_y \vec{1}_y + k_z \vec{1}_z$$

iar relația 3.40 se va scrie

$$m_1k_x + m_2k_y + m_3k_z = \frac{\pi}{a}(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2)$$

Prima zonă Brillouin se obține când $m_{1=} \pm 1$, $m_2 = m_3 = 0$, etc. și este un cub cu latura $2\pi/a$. Cea de-a două zonă se obține când $m_1 = \pm 1$, $m_2 = \pm 1$, $m_3 = \pm 1$ etc.

3.4 Considerații generale asupra benzilor de energie

Informații mai precise cu privire la structura benzilor de energie se pot obține aplicând teoria perturbațiilor. Astfel, aproximația electronilor aproape liberi se poate aplica în cazul în care energia potențială a electronului din rețeaua cristalină $V(\vec{r})$ nu diferă prea mult față de energia unui electron liber V_0 . În acest caz se rezolvă ecuația 3.1 considerând că

$$W(\vec{r}) = V(\vec{r}) - V_o \tag{3.41}$$

este o perturbație. Această aproximație este aplicată pentru a descrie comportarea electronilor din metale.

Aproximația electronilor legați se utilizează în cazul în care $V(\vec{r})$ nu diferă prea mult de energia unui electron dintr-un atom izolat $U(\vec{r})$. Ecuația 3.1 se rezolvă considerând

$$W(\vec{r}) = V(\vec{r}) - U(\vec{r})$$
(3.42)

ca perturbație. Această aproximație se aplică pentru a explica comportarea electronilor situați pe nivelele inferioare, cum ar fi cazul semiconductorilor.

De fapt, chiar și aceste aproximații sunt destul de elementare, în momentul de față existând metode de calcul rafinate în care, ca urmare a aplicării teoriei grupurilor, dependența energiei se determină și în funcție de direcția cristalografică. Dezvoltarea acestor teorii este de strictă specialitate așa încât ne vom limita doar la unele observații cu caracter general.

Popularea benzilor energetice se face în conformitate cu principiul de excluziune al lui Pauli: fiecare stare este ocupată de cel mult doi electroni cu spini antiparaleli.

Popularea benzilor energetice poate fi discutată în funcție de valorile permise ale vectorului de undă \vec{k} sau ale numărului cuantic principal n.

Intr-un solid care posedă un singur electron în atom, în prima zonă Brillouin se vor găsi N nivele (egale cu numărul de atomi din cristal). Conform principiului de excluziune al lui Pauli, aceste nivele vor fi numai jumătate ocupate. Dacă solidul are doi electroni pe atom, nivelele vor fi complet ocupate. Cum în general solidele au mai mulți electroni într-un atom, stările energetice se vor extinde în mai multe zone.

Referitor la dependența energiei de numărul cuantic *n* se poate afirma că, plecând de la un ansamblu de *N* atomi izolați, caracterizați fiecare printr-un spectru energetic discret, când atomii se apropie la o distanță comparabilă cu constanta rețelei, nivelele energetice izolate se despică într-o bandă, numărul de stări admise fiind egal cu numărul de atomi din cristal cu aceleași numere cuantice. Și în acest mod ajungem tot la un spectru energetic alcătuit din benzi permise și interzise. Apariția acestor benzi de energie se poate explica prin ridicarea degenerării nivelelor. Într-adevăr, câmpul cristalin se manifestă ca o perturbație în condițiile în care atomii sunt suficient de apropiați.

Când numărul cuantic principal n are valori mari, benzile de energie se pot suprapune. Din acest motiv domeniile de valori permise ale energiei se vor denumi *benzi permise*, iar cele în care nu există valori permise ale energiei *benzi interzise*.

Solidele care posedă benzi complet ocupate și benzi complet

libere sunt *dielectrici*. Din această categorie fac parte și semiconductorii intrinseci care, la zero absolut, prezintă benzi complet ocupate și complet libere. Solidele care posedă benzi parțial ocupate (afirmația se referă la ultima bandă de energie) sunt conductoare.

Această clasificare se bazează pe următoarele argumente: un solid este conductor dacă, în prezența unui câmp electric, are loc un transport excedentar de purtători, cu un anumit tip de sarcină, într-o direcție. Conform celor discutate anterior, dependența $E(\vec{k})$ este o funcție pătratică de \vec{k} , astfel încât fiecărui electron în starea \vec{k} îi corespunde un electron în starea $-\vec{k}$. Așa cum rezultă din relația 3.11, pentru o bandă energetică complet ocupată, numărul de electroni cu $\vec{v} > 0$ este egal cu numărul de electroni cu $\vec{v} < 0$. În consecință, câmpul electric extern nu poate crea o asimetrie în distribuția de sarcini și cristalul este izolator.

Dacă banda este parțial ocupată, asimetria în distribuția electronilor este posibilă deoarece electronii pot ocupa alte stări energetice, principiul de excluziune al lui Pauli ne mai fiind restrictiv sub raportul ocupării de către electron a unor nivele energetice libere.

Suprapunerea benzilor de energie este un fapt care are multiple implicații. Una dintre acestea se referă la conductibilitatea metalelor bivalente. Într-adevăr, revenind la cele discutate anterior, metalele monovalente (cu un singur electron liber per atom) au ultima bandă energetică pe jumătate populată. Ar rezulta că metalele bivalente ar avea această bandă complet ocupată și nu ar mai fi conductoare. Datorită suprapunerii benzilor de energie în cazul acestor metale, ultima bandă energetică este parțial ocupată, fapt care le conferă posibilitatea de a fi conductoare.

În final, vom remarca faptul că modelele teoretice elaborate până acum oferă posibilitatea luării în discuție a diferitelor tipuri de legături: metalice, covalente, ionice etc.

3.4.1 Siliciul

Atomul de siliciu are 14 electroni. Păturile interioare sunt complet ocupate (prima de 2 electroni și cea de-a doua de 8 electroni). Cea de-a treia pătură este parțial ocupată. În cea dea treia pătură, spinii electronilor p sunt paraleli și acest lucru face ca starea fundamentală să fie de triplet. Pentru a calcula aproximația de ordin zero prin metoda electronilor legați, soluțiile ecuației fiind de tip Bloch, trebuiesc folosite funcții de undă asociate stării p și să se aplice teoria perturbațiilor ținând cont că sistemul este triplu degenerat. Datorită interacțiunii particulelor în cristal, degenerescența este ridicată și se pun în evidență trei dependențe distincte E(k). Aceste benzi se suprapun parțial și din aceste motive atât banda de valență, cât și cea de conducție provin din suprapunerea acestor trei benzi.

Marginea de jos a benzii de conducție este determinată de poziția minimului absolut. El se găsește în direcția $\langle 100 \rangle$ și din acest motiv numărul total de minime echivalente energetic este 6. Minimele energetice pentru electroni și goluri sunt uneori denumite "văi" (valleys). Astfel se poate spune că banda de conducție a siliciului are șase "văi". Așa cum rezulta din Fig. 3.7, dependențele E(k) sunt diferite, în funcție de direcția cristalografică.

Suprafețele de energie constantă sunt elipsoizi de rotație, cu axele de rotație corespunzătoare direcției $\langle 100 \rangle$. Ele sunt indicate în Fig. 3.8. Dependența energiei de vectorul de undă este descrisă de relația:

$$E = E(k_0) + \frac{\hbar^2}{2m_1} \left[\left(k_1 - k_{10}\right)^2 + \left(k_2 - k_{20}\right)^2 \right] + \frac{\hbar^2}{2m_3} \left(k_3 - k_{30}\right)^2$$



Figura 3.7: Dependența energiei de vectorul de undă în siliciu.

unde $m_1 = m_2 = m_t$ poartă denumirea de masă efectivă transversală iar $m_3 = m_e$ de masă efectiva longitudinală.

Experimental, s-a găsit relația $(m_3/m_1)^{1/2} = 2,27.$

Energia minimă a benzii de valență este plasată în centrul zonei Brillouin unde $k_0 = 0$ pentru toate cele trei benzi energetice, care se unesc într-un punct, astfel încât în centrul zonei Brillouin, energia este degenerată.

Pentru două din aceste benzi:

$$E_{1,2}(k) = E(0) - \frac{\hbar^2}{2m} \{Ak^2 \pm \left[C^2 \left(k_x^2 k_y^2 + k_y^2 k_z^2 + k_z^2 k_x^2\right)\right]^{1/2} \}$$

unde A, B și C sunt constante fără dimensiuni.

Pentru cea dea treia bandă:



Figura 3.8: Suprafețe de energie constantă în siliciu

$$E_{3}(k) = E_{0} - E_{s0} - \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m}A$$

unde $E_{s0} = 0,035$ eV.

Suprafețele de energie constantă sunt sfere deformate (vezi Fig. 3.8).

Dacă se mediază după unghiuri expresia $E_{1,2}(k)$ se obține:

$$E_{1,2}(k) = E(0) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left[A \pm \sqrt{B^2 + \frac{C^2}{5}} \right]$$

În aceste condiții se admite că masa efectivă este un scalar:

$$m_p^* = \frac{m}{A \pm \sqrt{B^2 + \frac{C^2}{5}}}$$

Aceasta înseamnă că sunt două tipuri de goluri:



Figura 3.9: Dependența energiei de vectorul de undă în germaniu

Goluri grele, definite printr-o masă efectivă

$$m_g^* = \frac{m}{A - \sqrt{B^2 + \frac{C^2}{5}}}$$

și goluri ușoare, cu masa efectivă

$$m_u^* = \frac{m}{A + \sqrt{B^2 + \frac{C^2}{5}}}$$

Experimental se arată că $m_g^\ast/m_u^\ast=3,3.$

3.4.2 Germaniul

Banda de conducție a germaniului constă din trei benzi energetice care se suprapun. Minimul abosolut al energiei este plasat în puncte ale zonei Brillouin care corespund direcției $\langle 111 \rangle$. Acestea sunt opt minime identice. Suprafețele de energie constantă



Figura 3.10: Suprafețe de energie constantă în germaniu.

(vezi Fig. 3.9) constau din elipsoizi de rotație a căror axă de rotație este paralelă cu direcția cristalografică $\langle 111 \rangle$.

Dependența E(k) este similară celei obținute pentru siliciu

$$E(k) = E(k_0) + \frac{\hbar^2}{2m_1} \left[(k_1 - k_{10})^2 + (k_2 - k_{20}) \right] + \frac{\hbar^2}{2m_3} (k_3 - k_{30})^2$$

unde $m_1 = m_2 = m_t$ este masa efectivă transversală, iar $m_3 = m_l$ este masa efectivă longitudinală.

Pe baza datelor experimentale a rezultat că $(m_l/m_t)^{1/2}=4,4$

Banda de valență are o alură similară celei obținute în cazul siliciului (Fig.3.10).

Capitolul 4

Statistica purtătorilor în semiconductori

4.1 Considerații generale

Semiconductorii sunt materiale cu o conductibilitate intermediară între a metalelor și a dielectricilor: de la $10^3 \ \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ la $10^{-6} \ \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Vom remarca faptul ca denumirea de semiconductor nu este cel mai fericit aleasă, deoarece există unii semiconductori care sunt aproape tot atât de buni conductori ca și metalele (mai exact, ca aliajele). De asemenea, o conductibilitate intermediară între cea a materialelor și a dielectricilor o prezintă și soluțiile electroliților sau cristalele ionice la temperaturi înalte.

Sensibilitatea proprietăților semiconductorilor față de gradul de impuritate al materialului este o proprietate specifică semiconductorilor. Astfel, la semiconductorii oxidici, un surplus de un procent de oxigen de la compoziția stoichiometrică produce o modificare a rezistenței electrice cu un factor de 10^4 .

O caracteristică a semiconductorilor o constituie și dependența

de temperatură a rezistenței electrice. Rezistența electrică a semiconductorilor scade în general cu temperatura, iar coeficientul de temperatură al rezistenței este mare în comparație cu cel al metalului. Pentru un domeniu larg de variație, coeficientul de temperatură al rezistenței electrice poate fi în unele domenii pozitiv și în altele negativ; aspectul general al dependenței cu temperatura indică însă o scădere a rezistenței cu temperatura.

Prin aceasta, variația cu temperatura a rezistenței semiconductorilor diferă net de cea a metalelor. Metalele au în general coeficienți de temperatură mici pozitivi, deoarece densitatea de electroni nu se modifică prea mult cu temperatura.

Semiconductorii sunt de două tipuri: a) semiconductori intrinseci, care nu posedă nivele adiționale și b) semiconductori extrinseci, care posedă astfel de nivele. Acestea sunt situate între banda de valență și banda de conducție și se datoresc unor impurități cu sarcină introduse în cristalul respectiv.

Nivelele adiționale sunt de două feluri:

- a) donoare, situate în vecinătatea benzi de conducție
- b) acceptoare, situate deasupra benzii de valență.

Primele poartă denumirea de donoare deoarece pot da electroni în banda de conducție, producând conductibilitate prin electroni (semiconductori de tip n), iar celelalte se numesc acceptoare deoarece pot primi electroni din banda de valență producând conductibilitate prin goluri (semiconductori de tip p). Electronii de pe nivelele adiționale sunt caracterizați prin funcții de undă localizate. (Funcții de undă pentru care probalitatea de a găsi electronul în afara regiunii în care se găsește centrul de impuritate este aproape nulă). Electronii din banda de conducție pot fi descriși prin funcții de undă extinse în tot cristalul, cu o amplitudine variabilă.

Proveniența nivelelor adiționale. Să considerăm doi dintre

semiconductorii cei mai importanți: siliciul și germaniul. Ei cristalizează în sistemul cubic având structura diamantului. Această structură se caracterizează printr-o legătură tetraedică: fiecare atom formează patru legături covalente cu cei patru vecini apropiați, valența chimică a elementului fiind egală cu patru. Dacă unul din atomii cristalului este înlocuit cu un atom de impuritate a cărui valență diferă de patru, apar modificări ale sarcinii electronice. Astfel, dacă un atom pentavalent cum ar fi P, As, Sb se substituie unui atom normal din rețea, atomul de impuritate cedează un electron când realizează legătura covalentă și se încarcă pozitiv (Fig. 4.1a).

Studii cu ajutorul razelor X au arătat că atomul pentavalent se așează în locul unui atom din rețea și nu într-o poziție interstițială. Atomii de impuritate care pot fi ionizați și dau naștere la electroni liberi în rețea se numesc donori.

Dacă un atom trivalent ca B, Al, In, Ga se substituie unui atom din rețea, el se încarcă negativ prin captarea unui electron dintr-o legătură de valență. Pentru fiecare atom trivalent apare un gol care corespunde electronului îndepărtat pentru a completa legătura tetraedică a atomului trivalent.

Atomii trivalenți produc conductibilitate prin goluri și se numesc acceptori (Fig. 4.1b).

4.2 Statistica purtătorilor în semiconductori intrinseci

Să considerăm un semiconductor intrinsec (Fig. 4.2a). Vom nota cu E_C energia corespunzătoare marginii de jos a zonei de conducție și cu E_V energia corespunzătoare marginii de sus a zonei de valență. Funcția de distribuție:



Figura 4.1: Explicarea provenienței nivelelor adiționale în a) siliciu de tip n, b) siliciu de tip p.

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1}$$
(4.1)

determină probabilitatea ca starea de energie E, la temperatura T să fie ocupată de un electron. Atunci:

$$1 - f(E) = \frac{-1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1} + 1 = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_F - E}{k_B T}\right) + 1}$$
(4.2)

determină probabilitatea ca starea să nu fie ocupată de electron sau probabilitatea ca starea să fie ocupată de un gol.

Numărul de electroni din banda de conducție (sau numărul de goluri din banda de valență) care se găsesc în unitatea de volum adică concentrația electronilor (sau concentrația golurilor) se determină înmulțind densitatea de stări q(E) cu dE și cu probabilitatea ca starea să fie ocupată sau liberă și integrând rezultatul obținut pentru toate valorile posibile ale energiei din banda res-


Figura 4.2: Schema energetică a unui semiconductor intrinsec (a) și extrinsec (b).

pectivă. În metale concentrația de electroni din banda de conducție este:

$$n = \int_0^\infty f(E)q(E)dE \tag{4.3}$$

unde q(E) este densitatea de stări corespunzătoare electronilor din banda de conducție. În expresia 4.3 s-a presupus că marginea de jos a benzii de conducție are energia E = 0; întrucât energiile electronilor sunt foarte mari s-a considerat că nu se face o eroare esențială dacă limita de sus a integralei este infinit. Menționăm că în cazul metalelor densitatea de stări este dată de expresia:

$$q(E)dE = \frac{8\pi}{h^3}p^2dp \tag{4.4}$$

Deoarece densitatea de stări depinde de impuls, în cazul semiconductorilor aceasta se poate determina pentru banda de conducție sau de valență utilizând relațiile:

$$E - E_C = \frac{p^2}{2m_n^*}$$
 (4.5)

$$E_V - E = \frac{p^2}{2m_p^*}$$
(4.6)

în care m_n^\ast, m_p^\ast sunt masele efective ale electronilor respectiv
 golurilor. Rezultă:

$$q_n(E)dE = \frac{4\pi}{h^3} \left(2m_n^*\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E - E_C} \, dE \tag{4.7}$$

$$q_p(E)dE = \frac{4\pi}{h^3} \left(2m_p^*\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E_V - E} \, dE \tag{4.8}$$

Concentrațiile electronilor din banda de conducție și a golurilor din banda de valență sunt date de:

$$n = \int_{E_C}^{\infty} f(E) q_n(E) dE = 4\pi \left(\frac{2m_n^*}{h^3}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{E_C}^{\infty} \frac{\sqrt{E - E_C}}{e^{\frac{E - E_F}{k_B T}} + 1} dE \quad (4.9)$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_V} \left[1 - f(E)\right] q_p(E) dE = 4\pi \left(\frac{2m_p^*}{h^3}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{E_V} \frac{\sqrt{E_V - E}}{e^{\frac{E_F - E}{k_B T}} + 1} dE$$
(4.10)

4.2.1 Semiconductori degenerati

Dacă nivelul Fermi se găsește în interiorul benzii de conducție sau de valență, statistica electronilor sau a golurilor este cuantică și gazul electronic sau gazul golurilor este degenerat. Notând cu:

$$\alpha = \frac{E_F - E_C}{k_B T}$$

şi

$$x = \frac{E - E_C}{k_B T}$$

din 4.9 se obține:

$$n = 4\pi \left(\frac{2m_n^* k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}}}{e^{x-\alpha}+1} dx$$
(4.11)

Introducând $y = \frac{E_V - E}{k_B T}$ și $\beta = \frac{E_V - E_F}{k_B T}$, din 4.10 se obține:

$$p = 4\pi \left(\frac{2m_p^* k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{y^{\frac{1}{2}}}{e^{y-\beta}+1} dy$$
(4.12)

Este convenabil să se introducă funcțiile:

$$\mathcal{F}_{1/2}(\alpha) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{1}{e^{x-\alpha} + 1} x^{\frac{1}{2}} dx$$
(4.13)

$$\mathcal{F}_{1/2}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{y^{\frac{1}{2}}}{e^{y-\beta}+1} dy$$
(4.14)

Cu aceasta 4.11 și 4.12 se pot scrie:

$$n = 2\left(\frac{2\pi m_n^* k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \mathcal{F}_{1/2}(\alpha) = N_C \mathcal{F}_{1/2}(\alpha)$$
(4.15)

$$p = 2\left(\frac{2\pi m_p^* k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \mathcal{F}_{1/2}(\beta) = N_V \mathcal{F}_{1/2}(\beta)$$
(4.16)

Există semiconductori intrinseci-degenerați. Aceștia se caracterizează printr-o distanță energetică foarte mică între marginea de sus a zonei de valență și marginea de jos a zonei de conducție (de ordinul a 0,1 eV).

Astfel, InSb este un semiconductor intrinsec care devine degenerat la temperaturi mai înalte ($T_c = 440$ K).

De asemenea, cositorul cenușiu cu o lărgime a zonei interzise numai de 0,08 eV se comportă ca un semiconductor degenerat chiar la temperatura camerei.

4.2.2 Semiconductori nedegenerați

În cazurile cele mai frecvente, nivelul Fermi se găsește în zona interzisă. Dacă distanța energetică a nivelului Fermi de la marginea zonelor de conducție sau de valență este cel putin egală cu 2 eV, electronii sau golurile nu mai satisfac statistica Fermi-Dirac, ci statistica clasică.

Pentru a calcula numărul de electroni din banda de conducție, vom presupune ca $E_C - E_F \gg k_B T$ sau $E_F \ll E_C$ și cu aceasta din 4.14 rezultă:

$$n = \frac{2 \left(2\pi m_n^* k_B T\right)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \exp\left(\frac{E_F - E_C}{k_B T}\right)$$
(4.17)

Pentru a calcula numărul de goluri din banda de conducție, vom presupune că $(E_V - E_F) \gg k_B T$; din 4.10 rezultă:

$$p = \frac{2\left(2\pi m_p^* k_B T\right)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \exp\left(\frac{E_V - E_F}{k_B T}\right)$$
(4.18)

Dacă se formează produsul dintre concentrația electronilor dată de expresia 4.17 și concentrația golurilor dată de expresia 4.18 se obține o mărime constantă care depinde de temperatură și de caracteristicile semiconductorului respectiv (m_n^*, m_p^*, E_C, E_V) și nu depinde de poziția nivelului Fermi. Aceasta este egală cu:

$$np = 4\left(\frac{2\pi k_B T}{h^2}\right) \left(m_n^* m_p^*\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{E_V - E_C}{k_B T}\right)$$
(4.19)

Prin analogie cu o formulă de același tip întâlnită în cinetica chimică, această lege poartă denumirea de *legea acțiunii maselor*. Ea arată că dacă se mărește concentrația electronilor în banda de conducție printr-un proces oarecare, concentrația golurilor scade în așa măsură, încât relația 4.19 să rămână satisfăcută. Relația 4.19 este satisfăcută nu numai în cazul unui semiconductor intrinsec, ci și în cazul unui semiconductor care conține impurități donoare sau acceptoare.

De
oarece un semiconductor intrinsec este neutru, concentrația electronilor din banda de conduc
ție este egală cu concentația golurilor din banda de valență. Atunci, considerând
 $n=p=n_i$ din 4.19 rezultă:

$$n_{i} = 2\left(\frac{2\pi k_{B}T}{h^{2}}\right)^{\frac{3}{2}} \left(m_{n}^{*}m_{p}^{*}\right)^{\frac{3}{4}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{2k_{B}T}\right)$$
(4.20)

în care am notat cu $\Delta E = E_C - E_V$ adică lărgimea zonei interzise.

Dacă se formează raportul dintre concentrația electronilor și a golurilor:

$$\frac{n}{p} = \left(\frac{m_n^*}{m_p^*}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{2E_F}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_C + E_V}{k_B T}\right)$$
(4.21)

ținând seama de condiția de neutralitate pentru un semiconductor intrinsec (n = p), se poate determina poziția nivelului Fermi. Din 4.21 rezultă:

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln\left(\frac{m_n^*}{m_p^*}\right)^{\frac{3}{2}}$$
(4.22)

Nivelul Fermi nu se găsește la jumătatea intervalului dintre zona de valență și zona de conducție decât când T = 0 K. El se deplasează când temperatura crește, apropiindu-se de zona de conducție când $m_p^* > m_n^*$ sau apropiindu-se de zona de valență când $m_p^* < m_n^*$.

Lărgimea zonei interzise ΔE poartă denumirea și de energie de activare.

Când cristalul este încălzit, amplitudinile de vibrație ale atomilor cresc și se modifică constanta rețelei. Din această cauză, marginile zonelor se deplasează și energia de activare depinde de temperatură. Pentru mai mulți semiconductori, cum ar fi Ge, Si, Te, In Sb se verifică următoarea relație:

$$\Delta E = \Delta E_0 - aT$$

unde ΔE_0 este lărgimea zonei interzise la T = 0 K și *a* un coeficient de temperatură.

Lărgimea zonei interzise poate fi determinată în felul următor: Daca $m_p^* = m_n^* = m^* \text{ din } 4.22 \text{ rezultă:}$

$$n = p = 2\left(\frac{2\pi m^* k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{2k_B T}\right)$$

O reprezentare grafică de forma $\ln n = f\left(-\frac{\Delta E}{2k_BT}\right)$ permite să se determine mărimea ΔE . Această reprezentare grafică diferă puțin de o linie dreaptă din cauza factorului $T^{\frac{3}{2}}$.

De aceea, de multe ori se preferă să se utilizeze o reprezentare grafică de forma $\ln \frac{n}{T^{\frac{3}{2}}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Din panta dreptei obținute se



Figura 4.3: Variația concentrației cu temperatura electronilor în cazul germaniului intrinsec.

determină $\frac{\Delta E}{2k_B}$ (Fig. 4.3). Când $m_p^* \neq m_n^*$ determinarea energiei de activare este mai complicată. Notând cu E_{F_0} valoarea lui E_F la T = 0 K din 4.17 și 4.22 rezultă:

$$E_C - E_F = E_C - E_{F_0} + \frac{3k_BT}{4}\ln\left(\frac{m_n^*}{m_p^*}\right)$$

şi:

$$\ln n = \ln \frac{2 \left(2 \pi m_n^* k_B T\right)^{\frac{3}{2}}}{h^3} - \frac{E_C - E_{F_0}}{k_B T} - \frac{3}{4} \ln \frac{m_n^*}{m_n^*}$$

Se poate determina deci, cu ajutorul unei reprezentări grafice și expresia $\frac{(E_C - E_{F_0})}{k_B}$.

4.3 Energia nivelelor de impuritate

Energia nivelelor de impuritate poate fi calculată prin aplicarea teoriei semiclasice a lui Bohr.

Electronul din vecinătatea ionului pozitiv pentavalent de impuritate se comportă ca și un electron într-un atom de hidrogen. În primă aproximație, se poate presupune că acest electron, caracterizat printr-o masă efectiva m_n^* se deplasează în jurul ionului pe o traiectorie circulară, momentul său cinetic fiind cuantificat (ca și momentul cinetic al electronului în atomul de hidrogen).

Notând cu r raza traiectoriei și cu ω frecvența unghiulară de rotație, condiția de cuantificare a momentului cinetic este:

$$m_n^* r^2 \omega = n\hbar \tag{4.23}$$

Energia totală a electronului este de natură cinetică și potențială. Dacă semiconductorul are constanta dielectrică ε :

$$E_{tot} = E_{cin} + E_{pot} = \frac{1}{2}m_n^* r^2 \omega^2 - \frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon r}$$
(4.24)

Condiția de stabilitate a orbitei se va scrie și în acest caz egalând forța centrifugă cu forța de atracție electrostatică, adică:

$$m_n^* r^2 \omega = \frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon r^2} \tag{4.25}$$

Din 4.23 și 4.25 rezultă raza orbitei (distanța ion-electron):

$$r_n = \frac{4\pi\varepsilon n^2 h^2}{e^2 m_n^*} \tag{4.26}$$

iar din 4.23 și 4.24 energia nivelului de impuritate:

$$E_n = -\frac{e_0^4 m_n^*}{2 \left(4\pi\varepsilon\right)^2 h^2 n^2}$$
(4.27)

Expresiile 4.26 și 4.27 diferă de expresia razei, respectiv energiei electronului în atomul de hidrogen prin aceea că s-a înlocuit masa electronului m_e cu masa efectivă m_n^* și s-a introdus constanta dielectrică.

Putem să ne facem o imagine asupra valorii distanței dintre electron și centrul de impuritate dacă calculăm (4.26) pentru semiconductori ca germaniu și siliciu pentru care $\varepsilon_r = 16$, și respectiv $\varepsilon_r = 12$. Presupunând că $m_e = m_n^*$ și introducând raza primei orbite în atomul de hidrogen ($r_H = 0, 53$ Å), rezultă:

$$r_{Ge} = 16r_H = 8,5 \text{ Å}$$

 $r_{SI} = 12\gamma_H = 6,4 \text{ Å}$

Se vede că electronii suplimentari se găsesc destul de departe de ionii pentavalenți și prin urmare legăturile ion-electron în semiconductor sunt slabe.

Cu ajutorul formulei 4.27 putem calcula și energia nivelelor de impuritate. Cunoscând energia stării fundamentale a atomului de hidrogen (13,6 eV), rezultă pentru energiile nivelelor:

$$E_{Ge} = -\frac{13,6}{(16)^2} = -0,05 \text{ eV}$$

 $E_{Si} = -\frac{13,6}{(12)^2} = -0,09 \text{ eV}$

Aceste valori reprezintă de fapt diferențele dintre energiile electronilor suplimentari (proveniți din impuritațile donoare) și cele corespunzătoare electronilor liberi, situați la distanță foarte mare de impuritățile pentavalente¹.

 $^{^1 {\}rm Rezultatele}$ sunt aproximative. Dacă se consideră valorile reale pentru masele efective, în germaniu $m^*=0,19m_e,$ rezultă $r_{Ge}=50$ Å și $E_{Ge}=-0,009~{\rm eV}$

Cum energia electronului liber este cel putin egală cu E_C rezultă pentru energia electronului suplimentar $E_C \approx -0,01$ eV. Prin urmare, o impuritate donoare introduce un nivel energetic situat în zona interzisă a unui semiconductor intrinsec.

Nivelele energetice corespunzătoare stărilor excitate ale electronului suplimentar pot fi obținute tot din (4.27); pentru n = 2, 3, ..., ele sunt poziționate în zona interzisă și se îngrămădesc înspre banda de conducție.

Un raționament asemănător arată că acceptorii introduc nivele suplimentare situate deasupra benzii de valență.

4.4 Statistica purtătorilor în semiconductori extrinseci

Vom considera un semiconductor extrinsec a cărui schemă energetică este dată în Fig. 4.2b.

Vom presupune că semiconductorul are un număr total de N_d atomi donori și N_a acceptori. Vom nota cu N_{dn} respectiv cu N_{an} numărul de donori sau acceptori neutri. Atunci numerele de donori ionizați sau acceptori ionizați sunt egale cu:

$$N_{d_i} = N_d - N_{dn}$$
$$N_{a_i} = N_a - N_{an}$$

Funcția de distribuție Fermi-Dirac ne arată care este probabi litatea ca o stare energetică să fie ocupată de un electron. În particular, pentru nivelul E_D avem:

$$f = \frac{N_{dn}}{N_d} = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_B T}\right) + 1}$$

Dupa câteva operații elementare, rezultă că:

$$\frac{N_{di}}{N_{dn}} = \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_B T}\right) \tag{4.28}$$

Ocuparea unui nivel energetic de către un electron reprezintă o problemă care necesită o examinare mai amănunțită întrucât un atom de impuritate introdus în semiconductor oferă mai multe stări pentru ambele configurații neutre sau ionizate.

În ipoteza că impuritatea donoare este monovalentă, un electron poate fi captat pe nivelul donor în două moduri: cu spinul dirijat într-un sens sau în sens contrar. Totuși, un atom donor nu poate capta decât un singur electron deoarece odată ce un electron a fost deja captat, forțele de repulsie electrostatică împiedică procesul de captare al unui al doilea electron.

Prin urmare, starea de impuritate neutră are o pondere statistică egală cu 2 în comparație cu starea ionizată; așadar în loc de 4.28 avem:

$$\frac{N_{di}}{N_{dn}} = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_B T}\right) \tag{4.29}$$

Densitatea de donori neutri va fi atunci:

$$N_{dn} = N_d - N_{di} = N_d - \frac{N_{dn}}{2\exp\left(\frac{E_F - E_D}{k_B T}\right)}$$

de aici rezultă:

$$N_{dn} = \frac{N_d}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_B T}\right)}$$

Prin urmare, probabilitatea ca un nivel cu energia E_D să aibă un electron este dată de:

$$P(E_D) = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_B T}\right)}$$

În cazul cel mai general, putem scrie că probabilitatea ca un nivel energetic E_r să fie ocupat de un electron este egală cu:

$$P(E_r) = \frac{1}{1 + \beta_r \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_B T}\right)}$$
(4.30)

în care $\beta_r = \frac{1}{g_r}$ cu g_r ponderea statistică a nivelului respectiv. $P(E_r)$ reprezintă o probabilitate ca un nivel să fie ocupat de un electron cu o energie dată atunci când impuritatea nu mai este neapărat neutră din punct de vedere electric.

Când impuritatea este un centru acceptor, $\beta = 2$ deoarece absența unui electron de pe nivel poate fi descrisă în două moduri.

Există cazuri când β sau β^{-1} diferă de doi. De exemplu, când funcția de undă a stării fundamentale a impurității nu are simetrie sferică, degenerarea orbitală influențează ponderea statistică în condițiile neutre sau ionizate. β descrie acest fenomen de degenerare de spin în toate cazurile posibile.

Vom considera cazul cel mai general; putem presupune că:

$$N_{dn} = \frac{N_d}{1 + \beta \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_B T}\right)}; \ N_{di} = \frac{N_d}{1 + \beta^{-1} \exp\left(\frac{E_F - E_D}{k_B T}\right)}$$
(4.31)

În mod similar, vom obține pentru acceptori:

$$N_{an} = \frac{N_a}{1 + \beta^{-1} \exp\left(\frac{E_F - E_A}{k_B T}\right)} ; N_{ai} = \frac{N_a}{1 + \beta \exp\left(\frac{E_A - E_F}{k_B T}\right)}$$
(4.32)

Numărul de electroni care ajung în banda de conducție sau numărul de goluri din banda de valență se datoresc pe de altă parte și excitării în domeniul intrinsec. În cazul cel mai general aceștia sunt dați de relațiile 4.15 și 4.16.

În orice semiconductor, indiferent de faptul că el este intrinsec sau extrinsec, condiția de neutralitate trebuie respectată. Această condiție exprimă faptul că numărul de sarcini negative din semiconductor este egal cu numărul de sarcini pozitive. Atunci:

$$n + N_{ai} = p + N_{di} \tag{4.33}$$

În cazul cel mai general, ținând seama de 4.15, 4.16, 4.31 și 4.32 acestă condiție se mai poate scrie:

$$N_{C}\mathcal{F}_{1/2}\left(\alpha\right) + \frac{N_{a}}{1 + \beta^{-1}e^{\left(\frac{E_{A} - E_{F}}{k_{B}T}\right)}} = N_{V}\mathcal{F}_{1/2}\left(\beta\right) + \frac{N_{d}}{1 + \beta e^{\left(\frac{E_{F} - E_{D}}{k_{B}T}\right)}}$$

$$(4.34)$$

Relația 4.34 permite discutarea cazului cel mai general: semiconductor degenerat sau nedegenerat care posedă și impurități. Vom considera cazul cel mai frecvent, al unui semiconductor nedegenerat. Atunci:

$$\mathcal{F}_{1/2}(\alpha) \approx \alpha; \quad \mathcal{F}_{1/2}(\beta) \approx \beta$$

și în loc de 4.34 se obține:

$$N_{C}e^{\frac{E_{F}-E_{C}}{k_{B}T}} + \frac{N_{a}}{1+\beta^{-1}e^{\left(\frac{E_{A}-E_{F}}{k_{B}T}\right)}} = N_{V}e^{\frac{E_{V}-E_{V}}{k_{B}T}} + \frac{N_{d}}{1+\beta e^{\left(\frac{E_{F}-E_{D}}{k_{B}T}\right)}}$$
(4.35)

Vom discuta deocamdată cazul unui semiconductor nedegenerat care este exclusiv de tip n adică $N_a = 0$. Din legea acțiunii maselor (np = const) rezultă că trebuie să avem concentrație foarte mică de goluri în banda de valență întrucât concentrația de electroni din banda conducție este extrem de mare. Vom admite p = 0. Atunci 4.35 devine:

$$N_C \exp\left(\frac{E_F - E_C}{k_B T}\right) = \frac{N_d}{1 + \beta^{-1} \exp\left(\frac{E_F - E_D}{k_B T}\right)}$$

Dupa câteva transformări ajungem la:

$$e^{\left(\frac{2E_F}{k_BT}\right)} + e^{\left(\frac{E_D}{k_BT}\right)}e^{\left(\frac{2E_F}{k_BT}\right)} - \beta \frac{N_d}{N_C}e^{\left(\frac{E_C+E_D}{k_BT}\right)} = 0$$
(4.36)

Relația 4.36 este o ecuație de gradul al doilea în $\exp\left(\frac{E_F}{k_BT}\right)$. Rezolvând-o după procedee elementare, se obține:

$$e^{\left(\frac{E_F}{k_BT}\right)} = -\frac{\beta}{2}e^{\left(\frac{E_D}{k_BT}\right)} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{4N_d}{\beta N_C}}\exp\left(\frac{E_C - E_D}{k_BT}\right)\right] \quad (4.37)$$

Două cazuri particulare ale ecuației 4.37 sunt interesante din punct de vedere practic.

Dacă presupunem concentrația de atomi donori că este cu mult mai mare în comparație cu concentrația de purtători excitați în banda de conducție și că temperaturile de lucru sunt mici atunci:

$$\frac{4N_d}{\beta N_C} \exp\left(\frac{E_C - E_D}{k_B T}\right) \gg 1$$

În aceste condiții, se poate neglija unitatea de sub radicalul care intervine în expresia 4.36. Rezultă:

$$\exp\left(\frac{E_F}{k_BT}\right) = -\frac{\beta}{2} \exp\left(\frac{E_D}{k_BT}\right) \left[1 - 2\sqrt{\frac{N_d}{\beta N_C}} \exp\left(\frac{E_C - E_D}{2k_BT}\right)\right]$$
$$\exp\left(\frac{E_F}{k_BT}\right) \approx \sqrt{\frac{\beta N_d}{N_C}} \exp\left(\frac{E_C + E_D}{2k_BT}\right)$$

Aşadar poziția nivelului Fermi este dată de expresia:

$$E_F = \frac{E_C + E_D}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \frac{\beta N_d}{N_C}$$
(4.38)

La temperaturi foarte joase (în particular la T = 0 K) nivelul Fermi se găsește la jumătatea distanței dintre banda de conducție și nivelul donor. Când $T \neq 0$ K, nivelul Fermi se deplasează la început înspre banda de conducție când $N_d > N_C$, iar apoi înspre mijlocul benzii interzise (Fig. 4.4).

În afara de poziția nivelului Fermi, interesează și numărul de electroni din banda de conducție. Se vede imediat că:

$$n = N_C \exp\left(\frac{E_F - E_C}{k_B T}\right) = \sqrt{\beta N_C N_d} \exp\left(\frac{E_D - E_C}{2k_B T}\right)$$

Dacă se introduce energia de ionizare a donorului $E_d = E_C - E_D$ se obține:

$$n = \sqrt{\beta N_C N_d} \exp\left(-\frac{E_d}{2k_B T}\right) \tag{4.39}$$



Figura 4.4: Variația cu temperatura a poziției nivelului Fermi la Ge de tip n în cazul în care acesta este nedegenerat (1) sau degenerat (2).

Aşadar concentrația electronilor din banda de conducție crește exponențial cu temperatura. O reprezentare grafică de forma $\ln n = f\left(\frac{1}{T}\right)$ ne permite să studiem anumiți parametri ai semiconductorului, cum ar fi de exemplu E_D .

Se constată că exponențiala nu influențează dependența de temperatură pe tot domeniul de variație a acesteia.

Întrucât apar modificări în special la temperaturi scăzute, când se manifestă prezența factorului $T^{\frac{3}{2}}$ care intervine în N_C , este preferabil să se traseze grafic dependența $\ln \frac{n}{T^{\frac{3}{2}}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$. În acest caz se obține o linie dreaptă a cărei pantă este egală cu $E_D/2k_B$.

Să examinăm cazul în care temperaturile de lucru sunt mari. Donorii tind în acest caz să se ionizeze în întregime, iar nivelul Fermi se deplasează din poziția pe care o ocupă în intervalul $E_C - E_D$ la o poziție mai joasă înspre mijlocul zonei interzise.

În 4.37 putem presupune că:

$$4\frac{N_d}{\beta N_C} \exp\left(\frac{E_C - E_D}{2k_B T}\right) \ll 1$$



Figura 4.5: Variația cu temperatura a poziției nivelului Fermi la Ge de tip p în cazul în care acesta este nedegenerat (1) sau degenerat (2).

Atunci radicalul din expresia 4.37 poate fi dezvoltat în serie și reținând numai primii doi termeni obținem:

$$\exp\left(\frac{E_F}{k_B T}\right) = \frac{N_d}{N_C} \exp\left(\frac{E_C}{k_B T}\right)$$

de unde rezultă poziția nivelului Fermi:

$$E_F = E_C + k_B T \ln \frac{N_d}{N_C} \tag{4.40}$$

Numărul de electroni, din banda de conducție este dat de:

$$n = N_C \exp\left(\frac{E_F - E_C}{k_B T}\right) = N_d \tag{4.41}$$

Relația 4.41 are următoarea semnificație: la temperaturi de lucru foarte ridicate, toți donorii sunt ionizați și numărul de electroni din banda de conducție este egal cu numărul de donori. Semiconductorul se comportă ca un semiconductor intrinsec, iar poziția nivelului Fermi este în zona interzisă, conform Fig. 4.4. În cazul unui semiconductor de tip p, poziția nivelului Fermi variază cu temperatura conform Fig. 4.5, de unde rezultă concluzii cu privire la variația cu temperatura a concentrației purtătorilor analoage celor corespunzătoare semiconductorului de tip n.

Capitolul 5

Conductibilitatea electrică

5.1 Considerații generale

Fenomenele de transport apar sub acțiunea unor câmpuri electrice, magnetice sau unor gradienți de temperatură. Ele sunt: conductibilitatea electrică, conductibilitatea termică, efectele termoelectrice, galvanomagnetice și termomagnetice.

Sub acțiunea unui câmp electric $\vec{\mathcal{E}}$, într-un conductor ia naștere un curent electric astfel încât:

$$\vec{j} = \sigma \vec{\mathcal{E}} \tag{5.1}$$

unde \vec{j} este densitatea de curent electric și σ conductivitatea electrică. Aceasta este legea lui Ohm.

Dacă în conductor există un gradient de temperatură, apare un curent caloric:

$$\vec{Q} = -\gamma \nabla T \tag{5.2}$$

unde γ este conductivitatea termică. Atât σ , cât și γ sunt în general tensori de ordinul al doilea.

În cele ce urmează ne vom referi numai la conductibilitatea electrică.

Cea mai simplă, și totodată prima teorie care se referă la acest lucru, a fost teoria lui Drude (1901) aplicabilă metalelor. Această teorie se bazează pe ipoteza electronilor liberi, care efectuează ciocniri elastice cu ionii sau cu alți electroni. În aceste ciocniri ei se comportă ca sfere rigide, adică sunt respectate legile de conservare ale energiei și impulsului.

Presupunând că asupra unui electron cu masa efectivă m_n^* acționează un câmp electric $\vec{\mathcal{E}}$, legea a doua a mecanicii se va scrie:

$$m_n^* \frac{d\vec{v}(t)}{dt} = -e\vec{\mathcal{E}}$$
(5.3)

Integrând în raport cu timpul, se obține:

$$\vec{v}(t) = \vec{v}(0) - \frac{e}{m_n^*} \vec{\mathcal{E}}t$$
(5.4)

Electronul este accelerat până când efectuează o ciocnire, în urma căreia direcția și sensul vitezei se modifică. Din aceste motive vom considera valoarea medie a expresiei 5.4. Menționăm:

 $<\vec{v}(t)>=\vec{v}_D$ se numește viteză de transport sau viteză de drift,

 $\langle \vec{v}(0) \rangle = 0$ deoarece, în absența câmpului electric, electronii se deplasează în direcții haotice, fară a apărea un transport net de electroni într-o direcție definită,

 $< t >= \tau$ este timpul de relaxare și reprezintă valoarea medie a timpului dintre două ciocniri. Cu aceste observații 5.4 devine:

$$\vec{v}_D = -\frac{e\tau}{m_n^*} \vec{\mathcal{E}} \tag{5.5}$$

Prin definiție, densitatea de curent electric este:

$$\vec{j} = -en\vec{v}_D \tag{5.6}$$

unde *n* reprezintă concentrația electronilor. Introducând în această relație \vec{v}_D obținem legea lui Ohm:

$$\vec{j} = \frac{e^2 n\tau}{m_n^*} \vec{\mathcal{E}}$$
(5.7)

unde:

$$\sigma = \frac{e^2 n\tau}{m_n^*} \tag{5.8}$$

este conductivitatea electrică¹.

Expresia 5.8 s-a dovedit a fi destul de precisă, o forma identică fiind obținută și în teoria cuantică dacă suprafețele izoenergetice se presupun a fi sferice. În cazul cel mai general, conductivitatea electrică este un tensor de ordinul al doilea.

Totuși, în cadrul teoriei clasice a rămas neexplicabilă dependența de temperatură a conductibilitații electrice a metalelor.

Ulterior, admiţând tot ipoteza electronilor liberi, Lorentz şi Sommerfeld au elaborat o teorie care se bazează pe ecuaţia de transport a lui Boltzmann. S-a admis că ciocnirile sunt tot elastice şi că statistica purtătorilor este clasică (Lorentz) sau cuantică (Sommerfeld). Această teorie a putut explica calitativ fenomenele de transport în metale, dar nu a putut fi aplicată semiconductorilor şi nici dependenţele de temperatură ale diferiţilor coeficienţi nu au fost corecte.

Aceste insuficiențe se datoresc faptului că s-a admis că ciocnirile electronilor (cu rețeaua sau cu alte particule) sunt *elastice*. Esența existenței unei conductibilități finite o constituie ciocnirile *inelastice*. Acest fapt poate fi înțeles intuitiv pe baza următoarelor considerente.

¹În vechea teorie a lui Drude nu intervenea masa efectivă și, datorită unei alte def iniții a timpului de relaxare, în rezultatul f inal pentru σ apărea un factor de 1/2.

În cristal, funcția de undă a electronului este o undă plană caracterizată printr-o anumită valoare a impulsului \vec{p} sau a vectorului de undă \vec{k} . Deoarece \vec{p} sau \vec{k} nu se modifică în urma unor ciocniri elastice, electronul s-ar deplasa nelimitat sub acțiunea forței exterioare, iar conductibilitatea ar fi infinită, rezistența electrică fiind nulă. Esența unei conductibilități finite constă în prezența ciocnirilor inelastice, care conduc la pierderi de energie prin efect Joule. Acestea au loc a) cu vibrațiile rețelei și b) cu defectele sau impuritățile din rețeaua cristalină.

5.2 Ecuația de transport a lui Boltzmann

Boltzmann a dedus o ecuație de transport care să descrie comportarea moleculelor într-un gaz. Considerentele clasice care se referă la aceste procese, pot fi aplicate, cu mici modificări, pentru a descrie mișcarea electronilor în cristal sub acțiunea unor forțe exterioare.

Se admite că funcția de distribuție a electronului este descrisă de expresia $f(t, x, y, z, k_x, k_y, k_z)$ și reprezintă densitatea "roiului Fermi" într-un anumit domeniu din spațiul dxdydz și în domeniul $dk_xdk_ydk_z$ al vectorului de undă. f variază în timp datorită mișcării de translație a electronului, sub acțiunea unei forțe exterioare și datorită unor gradienți termici $(df/dt)_{tr}$ precum și datorită ciocnirilor $(df/dt)_{cioc}$. Observăm că:

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_{tr} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x}v_x + \dots + \frac{\partial f}{\partial k_x}\frac{dk_x}{dt} + \dots$$
(5.9)

Cum variația spațială a funcției de distribuție se poate datora

unui gradient de temperatură putem scrie că:

$$\frac{\partial f}{\partial x}v_x = \frac{\partial f}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x}v_x$$

și, pentru toate cele trei componente:

$$\vec{v}\,\nabla_{\vec{r}}f = \frac{\partial f}{\partial T}\vec{v}\,\nabla T$$

Tinând seama de dependența de timp a vectorului de undă 4.13 rezultă:

$$\frac{\partial f}{\partial k_x}\frac{dk_x}{dt} = \frac{\partial f}{\partial E}\frac{\partial E}{\partial k_x}\frac{1}{\hbar}F_x^{ext}, \dots$$

astfel încât 5.9 devine:

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_{tr} = \frac{\partial f}{dt} + \frac{\partial f}{\partial T}\vec{v}\,\nabla T + \frac{1}{\hbar}\frac{\partial f}{\partial E}\left(\nabla_{\vec{k}}E\right)\vec{F}^{ext}$$
(5.10)

Evaluarea variației funcției de distribuție datorită proceselor de ciocnire se va face considerând că acestea sunt inelastice; în consecință vectorul de undă și energia electronului se modifică. Fie $W(\vec{k}, \vec{k'})$ probabilitatea ca, în urma unui proces de ciocnire, să aibă loc o tranziție din starea \vec{k} în starea $\vec{k'}$. Numărul de electroni care participă la o astfel de tranziție este proporțional cu probabilitatea ca starea \vec{k} să fie ocupată, adică $f(\vec{k})$ și cu probabilitatea ca starea $\vec{k'}$ să fie liberă, adică $[1 - f(\vec{k'})]$, deci este dat de expresia:

$$W(\vec{k}, \vec{k}')f(\vec{k})[1 - f(\vec{k}')]$$

Numărul de tranziții inverse din starea \vec{k}' în starea \vec{k} este:

$$W(\vec{k}',\vec{k}\,)f(\vec{k}')[1-f(\vec{k}\,)]$$

iar variația totală a funcției de distribuție se va scrie:

$$\frac{df}{dt}\Big|_{c} = \int \{W(\vec{k}, \vec{k}')f(\vec{k})[1 - f(\vec{k}')] - W(\vec{k}', \vec{k})f(\vec{k}')[1 - f(\vec{k})]\}d\vec{k}$$
(5.11)

Notăm că:

$$W(\vec{k}, \vec{k}') = W(\vec{k}', \vec{k})$$
(5.12)

Această relație este cunoscută ca *principiul reversibilității mi*croscopice. El afirmă că, la scară microscopică, în vecinătatea unei stări de echilibru, legile dinamicii sunt reversibile. Cu aceasta, 5.11 capătă o formă mai simplă:

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_{cioc} = \int W(\vec{k}, \vec{k}')[f(\vec{k}) - f(\vec{k}')]d\vec{k}$$
(5.13)

Fie f_0 funcția de distribuție a electronilor în absența forțelor exterioare și a gradienților de temperatură. Ecuația 5.13 se poate pune și sub forma:

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_{cioc} = -\frac{f - f_0}{\tau} \tag{5.14}$$

 τ fi
ind timpul de relaxare. Integrând 5.14 rezultă relația:

$$f - f_0 = \text{const} \times \exp(-t/\tau) \tag{5.15}$$

care are următoarea semnificație: dacă perturbația externă încetează, $f \to f_0$ după o lege exponențială cu o constantă de timp egală cu timpul de relaxare τ .

În condiții de echilibru, variația totală a funcției de distribuție este nulă. Deoarece în condiții de echilibru funcțiile de distribuție nu depind explicit de timp, $\partial f/\partial t = 0$. Utilizând 5.10 și 5.14, relația lui Boltzmann se va scrie:

$$\frac{\partial f_0}{\partial T}\vec{v}\,\nabla T + \frac{1}{\hbar}\frac{\partial f_0}{\partial E}\left(\nabla_{\vec{k}}E\right)\vec{F}^{ext} = -\frac{f-f_0}{\tau} \tag{5.16}$$

În deducerea relației 5.16 s-a presupus că perturbația externă este suficient de mică încât să se poată considera că $\partial f/\partial T \approx \partial f_0/\partial T$ și $\partial f/\partial E \approx \partial f_0/\partial E$.

Relația 5.16 capătă o formă mai simplă dacă admitem că gradientul de temperatură este dirijat în lungul axei x și că asupra electronului acționează o forță electrică $F_x = e\vec{\mathcal{E}}_x$, unde $e \leq 0$ după cum purtătorii sunt electroni sau goluri. Se obține:

$$\frac{\partial f_0}{\partial x}v_x + e\mathcal{E}_x \frac{\partial f_0}{\partial E}v_x = -\frac{f - f_0}{\tau}$$

 sau

$$f = f_0 - \tau \left(\frac{\partial f_0}{\partial x} + e\mathcal{E}_x \frac{\partial f_0}{\partial E}\right) v_x \tag{5.17}$$

Cu ajutorul acestei expresii se va putea calcula densitatea de curent de conducție:

$$j_x = \int \int \int ev_x f dp_x dp_y dp_z \tag{5.18}$$

care apare datorită transportului de sarcină, precum și densitatea de curent caloric:

$$Q_x = \int \int \int E v_x f dp_x dp_y dp_z \tag{5.19}$$

care reprezintă un transport de energie.

5.3 Conductibilitatea semiconductorilor

În semiconductori, participă la curentul electric atât electronii din banda de conducție, cât și golurile din banda de valență. Densitatea totală de curent electric este:

$$\vec{j} = \vec{j}_n + \vec{j}_p \tag{5.20}$$

unde:

$$\vec{j}_n = -en\vec{v}_n \quad , \quad \vec{j}_p = ep\vec{v}_p \tag{5.21}$$

Majoritatea rezultatelor experimentale se pot interpreta dacă se presupune că viteza purtătorului este proporțională cu câmpul electric aplicat. În acest scop se introduc mobilitățile:

$$-\mu_n \vec{\mathcal{E}} = \vec{v}_n \quad , \quad +\mu_p \vec{\mathcal{E}} = \vec{v}_p \tag{5.22}$$

Atunci 5.21 se mai poate scrie:

$$\vec{j} = e(n\mu_n + p\mu_p)\vec{\mathcal{E}}$$
(5.23)

și se regăsește legea lui Ohm, conductivitatea electrică a semiconductorului fiind:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \tag{5.24}$$

Se constată că σ depinde de concentrațiile și mobilitățile purtătorilor.

Densitățile de curent \vec{j}_n , respectiv \vec{j}_p se vor calcula cu ajutorul relației 5.18. Densitatea de stări $(2/\hbar^3)dp_xdp_ydp_z$ va fi dată de $q_n(E)dE$ pentru electronii din banda de conducție (relația 4.7) și de $q_p(E)dE$ pentru golurile din banda de valență (relația 4.8).

Vom considera un caz simplificat și anume absența unui gradient termic. Atunci 5.18 devine:

$$j_{x=} - \frac{2e^2}{\hbar^3} \mathcal{E}_x \int \int \int \tau v_x^2 \frac{\partial f_0}{\partial E} dp_x dp_y dp_z \qquad (5.25)$$

În ipoteza că suprafețele izoenergetice sunt sferice, în integralele de tipul 5.18 sau 5.19 vom trece de la variabilele de impuls

la energie². Se obține:

$$j_{nx} = -\frac{2}{3m_n^*} e^2 \mathcal{E}_x \int_{E_C}^{+\infty} \tau_n E \frac{\partial f_0}{\partial E} q_n(E) dE$$
(5.26)

$$j_{px} = -\frac{2}{3m_p^*} e^2 \mathcal{E}_x \int_{-\infty}^{E_V} \tau_p E \frac{\partial f_0}{\partial E} q_p(E) dE \qquad (5.27)$$

În majoritatea cazurilor, semiconductorii sunt nedegenerați; din aceste motive f_0 se poate aproxima printr-o distribuție maxwelliană și are forma:

$$f_0 = A \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \tag{5.28}$$

Notăm că:

$$\int_{E_C}^{\infty} \frac{\partial f_0}{\partial E} q_n(E) dE = -\frac{1}{k_B T} \int_{E_C}^{\infty} f_0 q_n(E) dE = -\frac{n}{k_B T}$$
(5.29)

Definind așa numita "valoare medie" pe banda de conducție:

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{E_C}^{\infty} x \frac{\partial f_0}{\partial E} q_n(E) dE}{\int_{E_C}^{\infty} \frac{\partial f_0}{\partial E} q_n(E) dE}$$
(5.30)

 $^{^2 {\}rm \hat{I}n}$ 5.25 se înlocuies
c coordonatele carteziene cu coordonate sferice și se face integrarea a
supra coordonatelor polare. Rezultatul se obține direct dacă se înlocui
ește v_x^2 cu $v^2/3$ iar v^2 cu
 $2E/m^*.$

obținem pentru densitatea de curent a electronilor din banda de conducție expresia:

$$j_n = \frac{2ne^2}{3k_B T m_n^*} < \tau_n E > \mathcal{E}_x \tag{5.31}$$

de unde rezultă mobilitatea și conductibilitatea electrică a unui semiconductor de tip n:

$$\mu_n = -\frac{2e}{3k_B T m_n^*} < \tau_n E >$$
 (5.32)

$$\sigma_n = \frac{2ne^2}{3k_B T m_n^*} < \tau_n E > \tag{5.33}$$

Relații similare se obțin și pentru un semiconductor de tip p. Pentru a evalua valorile medii $\langle \tau_n E \rangle$ sau $\langle \tau_p E \rangle$ tre-

buie să se ia în considerare mecanismele de împrăștiere. Acestea se datoresc 1) vibrațiilor rețelei, 2) impurităților cu sarcină, 3) impurităților neutre, 4) dislocațiilor și altor defecte structurale.

Vom prezenta rezultatele estimărilor teoretice, care se referă la variația cu temperatura a mobilității.

Vibrațiile rețelei sunt semnificative la temperaturi înalte, variația mobilității cu temperatura fiind de forma:

$$\mu_{vibr} \sim (T)^{-3/2}$$
 (5.34)

La temperaturi joase sunt importante ciocnirile inelastice ale electronilor cu impuritățile cu sarcină iar:

$$\mu_{imp} \sim (T)^{3/2} \tag{5.35}$$

Întrucât conductanțele se adună, se poate aprecia că pe un domeniu foarte larg de temperatură:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{vibr}} + \frac{1}{\mu_{imp}}$$
(5.36)

Un parametru caracteristic electronilor este și drumul liber mijlociu l (distanța medie dintre două ciocniri). El poate fi definit astfel:

$$l = v_D \tau$$
 sau $l = \langle v \rangle \tau$ (5.37)

unde $\langle v \rangle$ este viteza medie a electronului. În teoria cuantică se arată că

$$l = l_0 v^{2r} (5.38)$$

unde r = 2, 0 când împrăștierea se face pe vibrațiile rețelei, respectiv pe impurități localizate.

Relațiile 5.34, 5.35, 5.36, precum și cele care se referă la variația concentrației electronilor cu temperatura pot fi utilizate pentru a obține informații referitoare la variația cu temperatura a conductibilității, respectiv a rezistenței electrice a semiconductorului.

Astfel, la temperaturi înalte predomină variația concentrației electronilor datorită excitării în domeniul intrinsec. Conform graficului din Fig. 5.1, σ scade când T scade.

În domeniul unor temperaturi medii, se produce ionizarea totală a donorilor (sau acceptorilor) și concentrația purtătorilor este constantă ($n = N_d$ respectiv $p = N_a$). Variația cu temperatura a conductibilității se datorește dependenței mobilității descrisă de 5.34, iar σ scade când temperatura crește.

În domeniul temperaturilor joase intervine excitarea purtătorilor de pe nivelele adiționale și o dependență de temperatură a mobilității de tipul 5.35. Conductivitatea crește când tempe ratura crește.

În acest mod poate fi explicată existența unor coeficienți de temperatură negativi pentru anumite intervale de temperatură în cazul semiconductorilor extrinseci.



Figura 5.1: Variația conductivității cu temperatura.

5.4 Fenomene de difuzie; relația lui Einstein

Într-un semiconductor, câmpul electric nu este singura sursă de curent electric. Dacă într-o anumită regiune există un gradient de concentrație al purtătorilor ia naștere un curent de difuzie proporțional cu gradientul de concentrație. Curenții de difuzie pentru electroni, respectiv pentru goluri sunt orientați în direcția gradientului descrescător și sunt dați de relațiile:

$$\vec{j}_{nd} = eD_n \nabla n \tag{5.39}$$

$$\vec{j}_{pd} = -eD_p \nabla p \tag{5.40}$$

în care D_n, D_p sunt coeficienții de difuzie pentru electroni, respectiv pentru goluri.

În prezența unui câmp electric și a unor gradienți de concen-

trație densitățile de curent pentru electroni, respectiv goluri sunt:

$$\vec{j}_n = en\mu_n \vec{\mathcal{E}} + eD_n \nabla n \tag{5.41}$$

$$\vec{j}_p = ep\mu_p \vec{\mathcal{E}} - eD_p \nabla p \tag{5.42}$$

În condiții de echilibru nu apare un curent net de electroni, respectiv de goluri $\vec{j}_n = \vec{j}_p = 0$.

Să considerăm un semiconductor de tip n. Presupunând că $\mathcal{E}_x = -\partial V/\partial x$, conform legii de distribuție Boltzmann, concentrația electronilor este proporțională cu:

$$\exp[eV(x)/k_BT] \tag{5.43}$$

Dar, curentul de difuzie datorat unei variații de concentrație în direcția x este $eD_n(dn/dx)$; când $j_n = 0$, relația 5.41 devine:

$$-\mu_n en \frac{dV}{dx} + eD_n \frac{dn}{dx} = 0$$

de unde, înlocuind pe n printr-o expresie de forma 5.43 se obține:

$$D_n = \frac{k_B T}{e} \mu_n \tag{5.44}$$

Folosind raționamente similare se poate obține pentru goluri:

$$D_p = \frac{k_B T}{e} \mu_p \tag{5.45}$$

Relațiile 5.44 și 5.45 poartă denumirea de relațiile lui Einstein.

5.5 Distribuția spațială și mișcarea purtătorilor de neechilibru

În semiconductori pot să existe purtători în neechilibru termic; aceștia pot să apară ca urmare a generării de perechi electron-gol datorită iradierii cu particule cu sarcină electrică sau cu radiație electromagnetică precum și prin injectare prin contacte metalice. Caracteristic este faptul că concentrațiile pot să varieze în timp adică $\partial n/\partial t \neq 0$, $\partial p/\partial t \neq 0$. Considerând ecuația de continuitate a sarcinii electrice:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \vec{j} = 0 \tag{5.46}$$

și că sarcina spațială ρ poate fi creată de electroni sau de goluri, introducând $\rho_n = -en$ și $\rho_p = ep$, ecuațiile de continuitate pentru electroni, respectiv goluri sunt:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{e} \nabla \vec{j}_n \quad , \quad \frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{e} \nabla \vec{j}_p$$
 (5.47)

Există mai multe cauze care determină modificări ale concentrației purtătorilor. Ei pot să fie generați ca urmare a acțiunii unei radiații electromagnetice sau să comporte diferite mecanisme de recombinare sau anihilare. În cazul general, ecuațiile care descriu variația în timp a concentrației purtătorilor au forma:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{e} \nabla \vec{j}_n + g_n - r_n \tag{5.48}$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{e}\nabla \vec{j_p} + g_p - r_p \tag{5.49}$$

unde g_n , g_p sunt ratele de generare, iar r_n , r_p ratele de recombinare ale electronilor, respectiv golurilor.

Se admite că $r_n = \Delta n/\tau_n = (n - n_0)/\tau_n$ iar $r_p = \Delta p/\tau_p = (p - p_0)/\tau_p$ unde n_0, p_0 sunt concentrațiile de echilibru, iar τ_n, τ_p timpii de viață ai electronului respectiv golului.

Dacă introducem pentru j_n , j_p expresiile generale, care consideră și contribuția curenților de difuzie se obține:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \nabla (n\mu_n \vec{\mathcal{E}}) + D_n \nabla^2 n + g_n - \frac{n - n_0}{\tau_n}$$
(5.50)

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\nabla (p\mu_p \vec{\mathcal{E}}) - eD_p \nabla^2 p + g_p - \frac{p - p_0}{\tau_p}$$
(5.51)

În cazul unidimensional relațiile 5.50 și 5.51 capătă o formă mai simplă:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}(\mu_n n \mathcal{E}_x) + D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + g_n - \frac{\Delta n}{\tau_n}$$
(5.52)

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} (p\mu_p \mathcal{E}_x) - D_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + g_p - \frac{\Delta p}{\tau_p}$$
(5.53)

Vom discuta soluțiile acestor ecuații în cazul unui regim staționar: $\partial n/\partial t = 0$, $\partial p/\partial t = 0$ și când nu există procese de generare, adică $g_n = g_p = 0$. Practic, două cazuri particulare se dovedesc a fi extrem de utile.

1. Câmp electric foarte slab. În acest caz în 5.52 și 5.53 curenții datorați câmpului sunt neglijabili în raport cu curenții de difuzie și se obține:

$$D_n \frac{d^2 n}{dx^2} - \frac{\Delta n}{\tau_n} = 0 \tag{5.54}$$

$$D_p \frac{d^2 p}{dx^2} - \frac{\Delta p}{\tau_p} = 0 \tag{5.55}$$

Soluțiile acestor ecuații se pot pune sub forma:

$$\Delta n = \Delta n(0) \exp(-x/L_n) \tag{5.56}$$

$$\Delta p = \Delta p(0) \exp(-x/L_p) \tag{5.57}$$

Expresiile $L_n = (D_n \tau_n)^{1/2}$, $L_p = (D_p \tau_p)^{1/2}$, poartă denumirea de *lungimi de difuzie* și reprezintă distanțele la care concentrația purtătorilor scade de *e* ori.

2. Câmp electric intens. În acest caz curenții de difuzie sunt neglijabili în raport cu cei datorați câmpului. Ecuațiile 5.52 și 5.53 devin:

$$\mu_n \mathcal{E}_x \frac{dn}{dx} - \frac{\Delta n}{\tau_n} = 0 \tag{5.58}$$

$$\mu_p \mathcal{E}_x \frac{dp}{dx} - \frac{\Delta p}{\tau_p} = 0 \tag{5.59}$$

și au ca soluții:

$$\Delta n = \Delta n(0) \exp(-x/L_{En}) \tag{5.60}$$

$$\Delta p = \Delta p(0) \exp(-x/L_{Ep}) \tag{5.61}$$

unde $L_{En} = \mu_n \mathcal{E}_x \tau_n$, $L_{Ep} = \mu_p \mathcal{E}_x \tau_p$ poartă denumirea de lungimi de drift și reprezintă drumul parcurs de purtătorii cu timpii de viață τ_n, τ_p sub acțiunea unui câmp extern.

5.6 Abateri de la legea lui Ohm

Atâta timp cât intensitatea câmpului electric este suficient de mică, conductivitatea electrică a unui semiconductor este constantă. Dacă intensitatea câmpului electric este mai mare decât o valoare critică \mathcal{E}_{cr} apar abateri de la legea lui Ohm. Aspectul general privind comportarea densității de curent în funcție de câmpul electric aplicat este ilustrat în Fig. 5.2. Conductivitatea electrică crește când câmpul electric $E > E_{cr}$. Aceste aspecte sunt cunoscute sub denumirea de efecte în câmpuri intense.

Deoarece:



Figura 5.2: Variația cu câmpul electric a densității de curent.

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p)$$

efectele pot fi explicate considerând atât modificările care apar în concentrațiile purtătorilor, cât și în mobilități.

Electronii din banda de conducție și golurile din banda de valență pot fi considerați ca un sistem în echilibru termodinamic. Distribuția electronilor în stările vacante poate fi descrisă de legi statistice, electronilor putând să li se atribuie o temperatura bine definită T_e , denumită temperatură electronică. Pentru ca prin rețeaua cristalină să treacă un curent este necesar ca temperatura electronilor T_e să fie mai mare decât temperatura rețelei T_1 . Când intensitatea câmpului electric este mică, diferența $T_e - T_1$ este nesemnificativă și legea lui Ohm este satisfăcută. Deoarece T_e crește când se mărește intensitatea câmpului electric, pentru va lori suficient de mari ale acestuia legea lui Ohm nu mai este valabilă.

Când câmpurile electrice sunt mai mici de 10^4 V/cm, concentrația electronilor nu se modifică cu câmpul astfel încât distribuția electronilor poate fi considerată ca fiind maxwelliană.

În cazul în care $T_e \gg T_1$, electronii capătă o energie apreciabilă datorită câmpului, fapt care face să li se atribuie denumirea de "electroni fierbinți".

Deoarece energia lor cinetică este foarte mare, electronii fierbinți pot excita fononi optici. Aceasta este explicația faptului că spectrele semiconductorilor se modifică sub acțiunea câmpurilor electrice intense.

Când câmpurile electrice sunt de ordinul a 10^5 V/cm, funcția de distribuție a purtatorilor de sarcină nu mai este maxwelliană. Ea poate fi exprimată sub forma unor polinoame Legendre.

În Fig. 5.3 este dată dependența densității de curent în germaniu de tip n, în funcție de câmpul electric, pentru trei temperaturi diferite. Din alura acestor curbe se desprind trei regiuni distincte:

În prima regiune (corespunzătoare unor câmpuri de până la 10^2 V/cm), dependențele $j = j(\mathcal{E})$ sunt liniare și panta este egală cu unitatea. Aceasta înseamnă că în această regiune σ nu depinde de câmp (legea lui Ohm este respectată).

În cea de-a doua regiune panta este egală cu 1/2, ceea ce înseamnă că $\sigma \sim \mathcal{E}^{1/2}$.

În regiunea a treia panta este zero, iar $\sigma \sim \mathcal{E}^{-1}$.

Pentru a explica mecanismele responsabile pentru astfel de modificări, au fost făcute următoarele ipoteze:

Energia implicată într-o ciocnire ΔW reprezintă o fracțiune mică din energia totală W a electronului. Atunci:

$$\Delta W = y\left(\frac{m^*}{M}\right)W$$

unde $y(m^*/M)$ este o funcție care depinde de masele particulelor


Figura 5.3: Variația densității de curent cu câmpul electric în Ge de tip n.

care se ciocnesc: m^* (masa efectivă a electronului) și M (masa ionului din rețea).

Vom ține seama de faptul că electronul primește energie de la câmpul electric. Cantitatea de energie primită în unitatea de timp de electron dW/dt trebuie să fie egală cu lucrul mecanic efectuat de forțele exterioare, adică:

$$\frac{dW}{dt} = \text{for} \, \breve{z} \, \breve{z} \, \breve{z} \, \breve{z} = e \mathcal{E} v_D = e \mu_d \mathcal{E}^2 = \frac{e^2 \tau}{m^*} \mathcal{E}^2 \quad (5.62)$$

În relația 5.62 prin v_D s-a notat viteza de transport (viteza de drift) a electronului.

Deoarece electronul care a suferit o ciocnire pierde energia ΔW într-un timp egal cu timpul de relaxare τ , pierderea de energie în unitatea de timp este:

$$\left(\frac{dW}{dt}\right)_{ciocnire} = \frac{\Delta W}{\tau} = y\left(\frac{m^*}{M}\right)\frac{W}{\tau} = \frac{y}{\tau}\frac{m^*v^2}{2}$$
(5.63)

Egalând relațiile 5.62 și 5.63 se obține:

$$\mathcal{E}^2 \frac{2e^2 \tau}{m^*} = \frac{y}{\tau} m^* v^2 \tag{5.64}$$

Substituind $\tau = l/v$ în relația 5.64 rezultă:

$$e^2 l^2 \mathcal{E}^2 = y m^{*2} v^4 \tag{5.65}$$

Introducând expresia generală pentru drumul liber mijloci
u $l = l_o v^{2r} \text{ rezultă:}$

$$\frac{e^2 \mathcal{E}^2 l_0^2}{m^{*2} y} = v^{4-4r} \tag{5.66}$$

iar

$$v \sim \mathcal{E}^{1/[2(1-r)]}$$
 (5.67)

În domeniul temperaturilor înalte predomină mecanismele de împrăștiere pe vibrațiile rețelei. În acest caz r = 0 și

$$v \sim \mathcal{E}^{1/2} \tag{5.68}$$

Deoarece drumul liber mijlociu nu depinde de câmpul electric $\mu \sim \mathcal{E}^{1/2}$ și rezultă $\sigma = \sigma_0 / \mathcal{E}^{1/2}$, de unde:

$$j = \sigma \mathcal{E} = \sigma_0 \sqrt{\mathcal{E}} \tag{5.69}$$

Acest rezultat este în acord cu datele experimentale (cea de-a doua regiune a graficului indicat în Fig. 5.3). Menționăm încă

faptul că, cu cât este mai mare valoarea lui $\mu,$ cu atât mai mică va fi valoare câmpului critic.

În domeniul temperaturilor joase, unde mecanismul predominant este împrăștierea pe impuritățile localizate, r = 2 și $v \sim \mathcal{E}^{-1/2}$. Deoarece în acest domeniu de temperatură $l \sim v^4$, $\tau \sim \mathcal{E}^{3/2}$ și mobilitatea crește cu câmpul aplicat.

În Fig. 5.4 se arată dependențele de câmpul electric a mobilităților germaniului de tip n la temperaturile de 20 K și 77 K. Cele mai mari valori ale mobilității se obțin în domeniul temperaturilor joase, așa cum era de așteptat. Pentru unele valori ale câmpului mobilitatea, crește cu câmpul.

În domeniile în care intensitatea câmpului electric este foarte mare electronii au suficientă energie ca să excite fononii optici. În Ge sau Si frecvența acestor fononi este de 7×10^{12} s⁻¹, respectiv 12×10^{12} s⁻¹, și corespunde unei temperaturi echivalente a 335 K, respectiv 570 K.

Dacă timpul de relaxare este suficient de mic astfel încât procesele de împrăștiere acustică să fie neglijabile, putem scrie că variația în timp a energiei electronului este dată de:

$$\left(\frac{dW}{dt}\right)_{c\hat{a}mp} = \frac{e^2 \mathcal{E}^2 \tau_{optic}}{m^*} \tag{5.70}$$

Această variație de energie se poate obține și raportând energia fononului optic la timpul de tranziție, adică:

$$\left(\frac{dW}{dt}\right)_{optic} = \frac{h\nu_{optic}}{\tau_{optic}} \tag{5.71}$$

Egalând expresiile 5.70, 5.71 se obține viteza de drift:

$$v_D = \frac{e\mathcal{E}}{m^*} = \left(\frac{hv_{optic}}{m^*}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(5.72)



Figura 5.4: Variația mobilității în Ge de tip n cu câmpul electric.

și constatăm ca aceasta tinde către o valoare constantă, independentă de \mathcal{E} . Astfel se explică comportarea densității de curent în cea de-a treia regiune din Fig. 5.3.

Dacă câmpul crește dincolo de valoarea de saturație a curentului, apare o nouă valoare critică \mathcal{E}'_{cr} . Ea corespunde unei creșteri semnificative a densității de curent. Acest aspect este indicat și în Fig. 5.2.

Acest fenomen poate fi descris de o lege empirică, prezentată de Poole:

$$\sigma = \sigma_o \exp[\gamma (\mathcal{E} - \mathcal{E}'_{cr})] \tag{5.73}$$

Dependența exponențială are loc datorită creșterii concentrației purtătorilor.

Pentru a explica comportarea conductivității în câmpuri electrice foarte intense au fost propuse mai multe mecanisme.



Figura 5.5: Modificarea barierei de potențial în câmpuri electrice interne.

Frenkel a presupus că sub acțiunea unui câmp electric, bariera de potențial a electronului din semiconductor este micșorată. În Fig. 5.5 se arată bariera de potențial a electronului într-un atom în absența (linia punctată) și în prezența (linia continuă) unui câmp electric. Câmpul extern micșorează înălțimea barierei de potențial în direcția opusă câmpului. Maximul barierei de potențial corespunde unui punct r_0 în care forța de atracție a atomului cel mai apropiat este compensată de forța exterioară adică:

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon r_0^2} = e\mathcal{E} \tag{5.74}$$

De aici se obține:

$$r_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{e}{\pi \varepsilon \mathcal{E}}} \tag{5.75}$$

Descreșterea înălțimii barierei de potențial care separă două poziții din rețeaua cristalină este dată de expresia:



Figura 5.6: Înclinarea benzilor energetice în câmp electric (efect Zener).

$$\Delta W = 2e\mathcal{E}r_0 = e\sqrt{\frac{e\mathcal{E}}{\pi\varepsilon}} \tag{5.76}$$

Ca urmare a micșorării înălțimii barierei de potențial, probabilitatea de excitare termică a electronilor crește după legea:

$$\exp(\Delta W/k_B T) = \exp\beta_f \sqrt{\mathcal{E}} \tag{5.77}$$

unde β_f este o funcție care nu depinde de câmp.

Acest efect se observă când $E \approx 10^5 - 10^6$ V/cm.

Un alt mecanism care explică posibilitatea creșterii conductivi tății este *efectul Zener*.

Pe baza unor considerente de mecanică cuantică rezultă că energia electronului se modifică în fiecare punct din semiconductor când asupra acestuia acționează un câmp electric. Deoarece energia electronului variază după legea:

$$-\frac{\partial(eU)}{\partial x} = e\mathcal{E}$$

are loc o înclinare a benzilor energetice, așa cum este indicat în Fig. 5.6.

Presupunând un astfel de mecanism, un electron din banda de valență poate ajunge în banda de conducție prin *efect tunel*. Probabilitatea de tunelare depinde de lărgimea zonei interzise ΔE și de lărgimea barierei *a*. Pe de altă parte, aceasta depinde de intensitatea câmpului electric deoarece $ae\mathcal{E} = \Delta E$. Rezultă:

$$a = \Delta E/e\mathcal{E}$$

Se știe din mecanica cuantică că probabilitatea de tranziție pentru o astfel de barieră este:

$$D = D_0 \exp\left\{\frac{2\sqrt{m^*} \,(\Delta E)^{\frac{3}{2}}}{2eh}\right\}$$
(5.78)

Probabilitățile de tunelare din banda de valență în banda de conducție și vice-versa sunt identice. Totuși, deoarece concentrația electronilor este mai mare în banda de conducție, electronii care sunt implicați în efectul Zener provin din banda de valență. Efectul este observabil în câmpuri de ordinul a 10^5 V/cm și este asemănător efectului autoelectronic.

Un alt mecanism propus pentru a explica comportarea semiconductorilor în câmpuri electrice intense este *ionizarea prin impact*.

Un electron (sau un gol), care are o energie foarte mare, poate ioniza un atom de impuritate sau un atom din rețeaua cristalină. Ca urmare a ciocnirii cu o astfel de particulă "fierbinte" poate fi generat un purtător de sarcină adițional, care la rândul său este accelerat de câmp, până când, printr-o altă ciocnire, generează un nou purtător. În consecință, numărul de purtători crește. Dacă se ține seamă de faptul că creșterea numărului purtătorilor de sarcină are loc odată cu creșterea proceselor de recombinare, este



Figura 5.7: Structura de benzi de conducție în arsenura de galiu.

firesc să admitem că, la un anumit moment, se realizează o stare staționară în care conductivitatea este constantă având însă o valoare foarte mare. În cazul în care procesele de recombinare nu mai pot compensa generarea de purtători, concentrația purtătorilor va crește în avalanșă și, în semiconductor, se va produce un proces ireversibil: *străpungerea*.

5.7 Efectul Gunn

Un efect deosebit de interesant care are loc în semiconductori a fost descoperit de Gunn (J. B. Gunn Proc. Phys. Soc. London B, 66 (1966), 781). El constă în oscilațiile unui curent de înaltă frecvență care se produc în arsenura de galiu, supusă unei tensiuni constante. Efectul a fost observat și în fosfatul de galiu precum și în alte materiale semiconductoare.

Efectul se datorește unei rezistențe electrice negative care apare când pe semiconductor se aplică un câmp electric foarte mare și depinde de structura de bandă a semiconductorului.



Figura 5.8: Dependența curent-tensiune în efectul Gunn.

În GaAs banda de conducție are două minime sau două "văi" (Fig.5.7). Electronii care ocupă nivelele din minimul principal au masa efectivă m_1^* și mobilitatea μ_1 . Pentru electronii care ocupă nivelele din minimul secundar (satelit), aceste valori vor fi notate cu m_2^* , respectiv μ_2 . Este esențial faptul că efectul apare dacă sunt satisfăcute cerințele $m_1^* \ll m_2^*$ și $\mu_1 > \mu_2$. În GaAs, $m_1^* = 0,067m_e, m_2^* = 0,35m_e$ iar $\mu_1 = 8000 \text{ cm}^2/\text{Vs}, \mu_2 = 1500 \text{ cm}^2/\text{Vs}, fapt care face posibilă apariția efectului.$

Sub acțiunea unui câmp electric de mare intensitate, temperatura gazului electronic crește și electronii care ocupă nivelele din minimul principal (valea inferioară) sunt excitați în minimul satelit (valea superioară). Deoarece densitatea de stări din valea superioară este mai mare decât cea din valea inferioară, efectul este favorabil din punct de vedere energetic. Dar mobilitatea electronilor care se găsesc în minimul satelit este semnificativ mai mică decât mobilitatea electronilor din minimul principal. Aceasta face ca viteza de drift a electronilor să scadă și, în con-



Figura 5.9: Generarea unei fluctuații de sarcină

secință, curentul se micșorează. Rezistența electrică devine negativă.

Stările care corespund benzii satelit sunt instabile. Electronii interacționează cu fononii și au loc tranziții în banda principală; datorită faptului că în această bandă mobilitatea este mai mare, curentul crește.

Pentru precizare, în Fig. 5.8 este dată caracteristica $j = j(\mathcal{E})$. La început curentul crește liniar cu câmpul iar $j = \sigma_1 \mathcal{E}$; în intervalul \mathcal{E}_1 , \mathcal{E}_c , dependența nu mai este liniară acesta fiind datorată efectului de câmp. Când electronii "ușori" din minimul principal încep să treacă în minimul satelit, j atinge o valoare maximă valoarea corespunzătoare câmpului fiind \mathcal{E}_1 . În intervalul \mathcal{E}_1 , \mathcal{E}_2 curentul scade deoarece electronii din minimul satelit au o masă



Figura 5.10: Propagarea perturbațiilor de la catod la anod

efectivă mai mare și o mobilitate mai mică. Pentru $\mathcal{E} > \mathcal{E}_2$, dependența curent tensiune este tot liniară iar $j = \sigma_2 \mathcal{E}$, σ_2 fiind conductivitatea electronilor "grei" din minimul satelit.

Caracteristic efectului Gunn sunt oscilațiile periodice ale curentului. Explicația lor este următoarea:

Datorită fluctuațiilor statistice, în semiconductor poate să apară un domeniu D cu o rezistivitate mai mare (Fig. 5.9a). Acest domeniu va avea un câmp critic mai mare decât în regiunile învecinate ($\mathcal{E}_{cD} > \mathcal{E}_c$) (Fig. 5.9b). Dacă pe probă se aplică un câmp $\mathcal{E} < \mathcal{E}_c$, pentru electronii din domeniul D acest câmp poate fi mai mare decăt \mathcal{E}_{cD} și atunci ei vor suferi tranziții în minimul satelit, vor deveni electroni "grei" și se vor deplasa cu o viteză v_D . În restul probei, electronii care sunt "ușori" se vor deplasa cu viteza $v_{ex} > v_D$. Datorită acestui fapt, electronii din spatele domeniului vor intra în domeniul D creând un strat de acumulare și vor deveni electroni "grei", iar cei din fața domeniul D, având o viteză mai mare decât v_D , vor determina apariția unui strat de sărăcire (Fig. 5.9c). În final se stabilește un regim staționar în care $v_{ex} = v_D$, iar $\mu_1 \mathcal{E}_{ext} = \mu_2 \mathcal{E}_D$. Domeniul se deplasează cu viteza v_D până când atinge contactul metalic; atunci are loc o creștere bruscă a curentului datorită dispariției domeniului cu rezistența electrică mare. Apare apoi un alt domeniu (în vecinătatea catodului) și fenomenele decurg în mod similar.

Experimental, s-a arătat că perturbația generată de câmp, care este proporțională cu variația energiei potențiale (dU/dt) se propagă de la catod la anod sub formă de undă (Fig. 5.10). Dacă L este lungimea cristalului, frecvența oscilațiilor este $\nu = v_D/L$. Astfel, dacă $L = 10^{-3}$ cm și $v_D = 10^7$ cm/s , $\nu = 10^{10}$ Hz.

În dispozitivele realizate până acum, domeniul de frecvență este de 1-100 GHz, iar puterile de ordinul a 1W (în regim continuu) sau de sute de mii de watti (în impuls).

Dispozitivele Gunn sunt utilizate în aparatură de comunicații radar. La ora actuală ele reprezintă surse de microunde care le înlocuiesc pe cele convenționale (klistroane sau magnetroane) în multe aplicații. Au fost realizate astfel și seturi portabile de radar.

Capitolul 6

Efecte termoelectrice şi galvanomagnetice

6.1 Efecte termoelectrice. Considerații generale

Efectele termoelectrice ilustrează interdependența între curentul electric și curentul caloric care pot străbate circuite conductoare. Acestea sunt:

Efectul Peltier: Sudura a doua conductoare (A si B) se încălzește sau se răcește în funcție de sensul curentului electric și de natura materialelor. Căldura degajată (sau absorbită) în unitatea de timp dW_P/dt (căldura Peltier) este proporțională cu intensitatea curentului, astfel încât se poate scrie:

$$\frac{dW_P}{dt} = \pi_{AB}i\tag{6.1}$$

unde π_{AB} este coeficientul Peltier.

Efectul Thomson: Într-un conductor omogen în care există un gradient de temperatură, se degajă sau se absoarbe căldură în funcție de sensul curentului și natura materialului. Căldura Thomson este proporțională cu intensitatea curentului i, cu gradientul de temperatură și egală cu:

$$\frac{dW_{Th}}{dt} = \mu_{Th} i \nabla T \tag{6.2}$$

unde μ_{Th} este coeficientul Thomson, care este pozitiv dacă se degajă caldură când curentul străbate circuitul în sensul unui gradient de temperatură descrescător sau negativ în cazul când se absorbe căldură în condiții similare celor precedente.

Valorile pozitive ale coeficientului Thomson corespund deplasării electronilor, iar cele negative deplasării golurilor.

Efectul Seebeck: Într-un circuit format din conductoare de natură diferită, care se găsesc la temperaturi diferite se produce o tensiune electrică (denumită și forță termoelectrică); aceasta depinde de natura conductoarelor și temperatura sudurilor. O primă și veche aplicație a acestui efect s-a făcut în vederea măsurării temperaturii. Într-adevar, un termocuplu este alcătuit din metale diferite ale căror suduri (sudura caldă și sudura rece) sunt menținute la temperaturi diferite (Fig. 6.1).

Tensiunea termoelectrică (tensiunea Seebeck) V_S este funcție de diferența de temperatură și de natura conductoarelor:

$$V_S = S_{12}(T_2 - T_1) \tag{6.3}$$

În 6.3 S_{12} este coeficientul Seebeck. V_s și S_{12} au valori pozitive când potențialul contactului "cald" este mai mare decât potențialul contactului "rece".

Dacă $V_S > 0$, curentul parcurge circuitul în sensul acelor de ceasornic, ceea ce înseamnă că are loc un transport de sarcină poz-



Figura 6.1: Circuit Seebeck.

itivă. Dacă $V_S < 0$, curentul circulă în sens invers și corespunde deplasării unei sarcini negative.

Între coeficienții S_{12}, π_{12} și μ_{Th} există relații de interdependență.

6.2 Teoria cuantică a efectelor termoelectrice

Originea efectelor termoelectrice constă în interdependența dintre curentul electric și curentul caloric datorat purtătorilor de sarcină.

Vom considera un conductor în care există un gradient de temperatură în direcția x și un câmp electric \mathcal{E}_x . Densitățile de curent electric, respectiv caloric se pot obține din relațiile generale 5.19 și 5.25, care, după efectuarea integrării asupra coordonatelor polare, devin:

$$j_x = -\frac{8\pi (2m^*)^{3/2}}{3m^*h^3} \int_0^\infty \tau \left(\frac{\partial f_0}{\partial x} + e\mathcal{E}_x \frac{\partial f_0}{\partial E}\right) E^{3/2} dE \qquad (6.4)$$

$$Q_x = -\frac{8\pi (2m^*)^{3/2}}{3m^*h^3} \int\limits_{o}^{\infty} \tau \left(\frac{\partial f_0}{\partial x} + e\mathcal{E}_x \frac{\partial f_0}{\partial E}\right) E^{5/2} dE \qquad (6.5)$$

Se consideră cazul cel mai general în care f_0 este funcția de distribuție Fermi-Dirac:

$$f_0 = \frac{1}{e^{\varepsilon} + 1} \quad ; \quad \varepsilon = \frac{E - E_F}{k_B T} \tag{6.6}$$

Notăm că:

$$\frac{\partial f_0}{\partial x} = \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial f_0}{\partial E} \left[-\frac{E - E_F}{T} - \frac{\partial E_F}{\partial T} \right] \frac{\partial T}{\partial x}$$
(6.7)

astfel încât relațiile 6.4, 6.5 se mai pot scrie:

$$j_x = \frac{8\pi (2m^*)^{3/2}}{3m^*h^3} \int_{o}^{\infty} \tau \left[\left(\frac{E - E_F}{T} + \frac{\partial E_F}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial x} - e\mathcal{E}_x \right] \frac{\partial f_0}{\partial E} E^{3/2} dE$$
(6.8)

$$Q_x = -\frac{8\pi (2m)^{3/2}}{3mh^3} \int_o^\infty \tau \left[\left(\frac{E_F - E}{T} - \frac{\partial E_F}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial x} + e\mathcal{E}_x \right] \frac{\partial f_0}{\partial E} E^{5/2} dE$$
(6.9)

Aceste expresii pot fi puse sub o formă mai simplă dacă se introduc integralele:

$$K_{j} = \frac{8\pi (2m)^{3/2}}{3mh^{3}} \int_{o}^{\infty} \tau E^{j+1/2} \frac{\partial f_{0}}{\partial E} dE$$
(6.10)

Se obține:

$$j_x = -e^2 K_1 \mathcal{E}_x + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} K_2 - \left(\frac{E_F}{T} - \frac{\partial E_F}{\partial T}\right) \frac{\partial T}{\partial x} K_1 \qquad (6.11)$$

$$Q_x = -eK_2\mathcal{E}_x + \frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial x}K_3 - \left(\frac{E_F}{T} - \frac{\partial E_F}{\partial T}\right)\frac{\partial T}{\partial x}K_2 \qquad (6.12)$$

Aceste relații sunt de forma:

$$j_x = A\frac{\partial T}{\partial x} + B\mathcal{E}_x$$

$$Q_x = C\frac{\partial T}{\partial x} + D\mathcal{E}_x$$

din care rezultă interdependența dintre mărimile j_x , Q_x , \mathcal{E}_x şi $\partial T/\partial x$.

6.2.1 Efectul Seebeck

Efectul Seebeck apare când există un gradient de temperatură într-un circuit alcătuit din cel puțin două conductoare, curentul electric fiind nul. Introducând $j_x = 0$ în relația 6.11 se obține câmpul Seebeck:

$$\mathcal{E}_S = -\frac{1}{e} \left[\left(\frac{E_F}{T} - \frac{\partial E_F}{\partial T} \right) - \frac{1}{T} \frac{K_2}{K_1} \right] \frac{\partial T}{\partial x}$$
(6.13)

Tensiunea Seebeck, care apare la extremitățile x_1 , x_2 ale unui unui conductor care are o distribuție de temperatură, se obține integrând expresia 6.13. Rezultă:

$$V_S = \frac{1}{e} \int_{x_1}^{x_2} \left[\left(\frac{E_F}{T} - \frac{\partial E_F}{\partial T} \right) - \frac{1}{T} \frac{K_2}{K_1} \right] \frac{\partial T}{\partial x} dx = \frac{1}{e} \int_{x_1}^{x_2} S dT \quad (6.14)$$

iar conform relației 6.3:

$$S = \frac{1}{e} \left[\left(\frac{E_F}{T} - \frac{\partial E_F}{\partial T} \right) - \frac{1}{T} \frac{K_2}{K_1} \right]$$
(6.15)

este coeficientul Seebeck.

Valoarea absolută a lui Ssau a lui V_S nu poate fi determinată deoarece, pentru un circuit închis:

$$V_S = \oint S \frac{\partial T}{\partial x} dx = 0 \tag{6.16}$$

Când se realizează contactul a două conductoare cu coeficienții Seebeck S_1, S_2 tensiunea termoelectrică este:

$$V_{12} = \int S_1 \nabla T d\vec{l} + \int S_2 \nabla T d\vec{l} = \int (S_1 - S_2) dT = \int S_{12} dT$$
(6.17)

unde $S_{12} = S_1 - S_2$ este forța termoelectrică diferențială relativă.

Coeficientul Seebeck depinde de temperatură și de timpul de relaxare. În cazul metalelor sau al semiconductorilor degenerați efectul este de ordinul al doilea¹; se obține:

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{eE_F}$$
(6.18)

iar valorile lui S sunt destul de mici $\approx \pm 10 \ \mu V/^0 C$.

În cazul semiconductorilor nedegenerați coeficienții Seebeck sunt mult mai mari, efectul Seebeck fiind de ordinul întâi. În acest tip de semiconductoare nu sunt degenerați, iar f_0 este funcția de distribuție Maxwell-Boltzmann. Dacă limita inferioară a integralelor K_j se consideră zero la semiconductorii de tip n sau dacă se presupune că limita superioară este $E_V = 0$ în cazul semiconductorilor de tip p se obține $K_2/K_1 = (5/2)k_BT$. Menționăm că în 6.15 se vor face substituțiile $E_F \rightarrow E_F - E_C$ pentru un semiconductor de tip n şi $E_F \rightarrow E_V - E_F$ pentru un semiconductor de tip p. În plus, dacă se presupune în ambele cazuri că:

$$\frac{E_F}{T} \gg \frac{\partial E_F}{\partial T}$$

se obține:

$$S_n = -\frac{(E_C - E_F)/k_B T + 5/2}{e} k_B = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{5}{2} + \ln\frac{N_C}{n}\right) \quad (6.19)$$

¹Raportul K_2/K_1 este nul în aproximația de ordin zero.

$$S_p = -\frac{(E_F - E_V)/k_B T + 5/2}{e} k_B = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{5}{2} + \ln\frac{p}{N_V}\right) \quad (6.20)$$

Deoarece $n < N_C$, la semiconductorul de tip n $S_n < 0$. Pentru un semiconductor de tip p, $S_p > 0$.

6.2.2 Efectele Peltier și Thomson

Fie un conductor în care există un gradient de temperatură $(\partial T/\partial x \neq 0)$ și un câmp electric \mathcal{E}_x . Energia disipată în unitatea de volum este proporțională cu densitatea de curent j_x și cu câmpul \mathcal{E}_x , precum și cu fluxul termic $-\partial Q_x/\partial x$. Atunci:

$$\frac{dW}{dt} = j_x \mathcal{E}_x - \frac{\partial Q_x}{\partial x} \tag{6.21}$$

Substituind j_x și Q_x în 6.21 se obține:

$$\frac{dW}{dt} = -\frac{1}{\sigma}j_x^2 + j_x\frac{1}{e}\left[\frac{1}{T}\frac{K_2}{K_1} - \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{K_2}{K_1}\right) - \left(\frac{E_F}{T} - \frac{\partial E_F}{\partial T}\right)\right]\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x}\left(\gamma\frac{\partial T}{\partial x}\right)$$
(6.22)

unde:

$$\gamma = \frac{K_3 K_1 - K_2^2}{K_1 T} \tag{6.23}$$

este conductivitatea termică.

În relația 6.22 primul termen proporțional cu j_x^2 reprezintă căldura Joule, care se degajă indiferent de sensul curentului și constituie un proces ireversibil. Cel de-al doilea termen descrie procesele reversibile Peltier, respectiv Thomson, în care căldura degajată depinde de gradientul de temperatură și își schimbă semnul în funcție de sensul curentului. Cel de-al treilea termen, care

nu depinde de intensitatea curentului, corespunde căldurii disipate datorită conductivității termice pure.

Din termenul al doilea al relației 6.22, după câteva operații elementare, obținem căldura Thomson:

$$\left(\frac{dW}{dt}\right)_{Th} = j_x \frac{k_B T}{e} \left[\frac{d}{dT} \left(\frac{E_F}{k_B T} - \frac{1}{k_B T} \frac{K_2}{K_1}\right)\right] \frac{\partial T}{\partial x} \qquad (6.24)$$

Considerând relația 6.2 se deduce valoarea coeficientului Thomson:

$$\mu_{Th} = -\frac{k_B T}{e} \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{k_B T} \frac{K_3}{K_2} - \frac{E_F}{k_B T} \right)$$
(6.25)

iar din 6.15 și 6.25 precum și din interdependența dintre coeficientul Seebeck și coeficientul Thomson:

$$\mu_{Th} = -\frac{T}{e} \frac{dS}{dT} \tag{6.26}$$

Pentru a deduce coeficientul Peltier vom folosi tot relația 6.22 și vom integra cel de-al doilea termen pe joncțiunea dintre două conductoare A și B; rezultă:

$$\pi_{AB} = \frac{k_B T}{e} \int_{A}^{B} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{k_B T} \frac{K_2}{K_1} - \frac{E_F}{k_B T} \right) dx \qquad (6.27)$$

Considerând 6.15, obținem dependența dintre coeficientul Peltier și coeficienții Seebeck:

$$\pi_{AB} = \frac{T}{e}(S_B - S_A) \tag{6.28}$$

iar din relația 6.20 dependența dintre coeficientul Peltier și coeficienții Thomson:

$$\pi_{AB} = T(\mu_B - \mu_A) \tag{6.29}$$

Așa cum s-a menționat anterior, coeficienții termoelectrici ai semiconductorilor nedegenerați au valori destul de mari, comparativ cu ai metalelor. Acest fapt a sugerat o serie de aplicații interesante, cum ar fi realizarea unor generatori sau refrigerenți termoelectrici.

În Fig. 6.2 este schiţată o celulă termoelectrică. Aceasta este alcătuită din două bare dintre care una este un semiconductor de tip n și cealaltă un semiconductor de tip p. Ele realizează contacte ohmice cu plăci metalice, joncțiunile fiind menținute la o temperatură înaltă, respectiv joasă. O astfel de celulă termoelectrică poate fi utilizată ca: 1) refrigerent termoelectric sau 2) generator termoelectric. În primul caz, ca urmare a aplicării unei tensiuni electrice, una dintre suduri se încălzește, iar celelalte se răcesc, datorită efectului Peltier. În cel de-al doilea caz, dacă cele două suduri au temperaturi diferite, apare o forță termoelectrică. Tensiunea în circuit deschis a generatorului V este egală cu diferența de tensiune între cele două extremități ale semiconductoarelor de tip p, respectiv de tip n. Notând cu $S_1, -S_2$ coeficienții Seebeck și cu ΔT diferența de temperatură

$$V = (S_1 + S_2)\Delta T \tag{6.30}$$

Dacă semiconductorii au lungimea l, suprafața de contact Σ și conductivitățile σ_1, σ_2 , rezistența electrică a celulei este:²

$$R = \frac{l}{\Sigma} \left(\frac{1}{\sigma_1} + \frac{1}{\sigma_2} \right) \tag{6.31}$$

Se știe că puterea maximă debitată de un generator de tensiune V și rezistență internă R este:

$$P_{\max} = \frac{V^2}{4R} \tag{6.32}$$

²Se neglijează rezistența conexiunilor metalice din circuit.



Figura 6.2: Celulă termoelectrică.

care, considerând relațiile 6.31 și 6.32 devine:

$$P_{\max} = \frac{(\Delta T)^2 (S_1 + S_2)^2}{4(l/\Sigma)(1/\sigma_1 + 1/\sigma_2)}$$

Generatorul are pierderi datorită conducției termice; ele sunt date de:

$$P_{th} = \frac{\Delta T \,\Sigma(\gamma_1 + \gamma_2)}{l} \tag{6.33}$$

unde $\gamma_1,\,\gamma_2$ sunt conductivitățile termice ale semiconductorilor.

O măsură a eficienței termice a generatorului este raportul dintre puterea furnizată și puterea disipată:

$$\frac{P_{\max}}{P_{th}} = \frac{\Delta T}{4} \frac{(S_1 + S_2)^2}{(\gamma_1 + \gamma_2)^2 (1/\sigma_1 + 1/\sigma_2)}$$
(6.34)

În vederea unor discuții asupra eficacității dispozitivului vom considera o formă mai simplă a expresiei 6.34 presupunând că



Figura 6.3: Parametri $Z,~S,~\sigma,\gamma_e$ și γ_{ph} în funcție de concentrația purtătorilor.

 $S_1=S_2,\,\gamma_1=\gamma_2,\,\sigma_1=\sigma_2.$ Se obține:

$$\frac{P_{\max}}{P_{th}} = \frac{\Delta T}{4} \frac{S^2 \sigma}{\gamma} = \frac{\Delta T}{4} Z \tag{6.35}$$

În această relație factorul Z joacă un rol important: el se numește figură de merit.

În Fig. 6.3 sunt reprezentați grafic Z și alți parametri caracteristici semiconductorilor. Din 6.35 se constată că materialele care posedă o valoare mare a lui Z trebuie să aibă valori mari ale coeficientului Seebeck, adică o bandă interzisă largă. Această condiție ar avea implicații și asupra valorii conductivității care, pentru aceste tipuri de semiconductoare, ar avea valori mici. Pe de altă parte, dacă se ține seama de faptul că conductivitatea termică este o suma dintre conductivitatea datorită electronilor $(\gamma_e \sim A\sigma)$ și cea datorită vibrațiilor rețelei (γ_f) , minimalizarea acesteia are loc în materiale în care contribuția la conductivitatea termică datorită fononilor este foarte mică. Aceste condiții sunt satisfăcute nu pentru semiconductorii obișnuiți, cum sunt Si sau Ge, ci pentru unele materiale, denumite uneori "exotice", cum sunt telurura de zinc sau de cadmiu și care fac parte din compușii de tip $A_{II}B_{VI}$.

6.3 Efecte galvanomagnetice

Efectele galvanomagnetice constau în apariția unei diferențe de potențial sau a unei diferențe de temperatură în conductoare electrice străbătute de un curent electric în prezența unui câmp magnetic.

În general, direcția câmpului magnetic este perpendiculară pe direcția curentului electric. Efectele observate pot să apară perpendicular sau paralel cu direcția perturbației electrice, fiind denumite efecte transversale, respectiv longitudinale. Ele se caracterizează prin anumiți coeficienți ai căror semne depind de natura purtătorului. Efectele se numesc *normale* (coeficienții sunt negativi) când se datoresc deplasării electronilor și *anomale* (coeficienții sunt pozitivi) când apar datorită deplasării golurilor. O sinteză a acestor efecte este prezentată în Tabelul 6.1.

Să considerăm mișcarea unui electron într-un câmp magnetic \vec{B} ; asupra acestuia acționează forța Lorentz:

$$\vec{F}_L = -\vec{e} \left(\vec{v} \times \vec{B} \right) \tag{6.36}$$

iar după un timp t viteza sa este dată de expresia:

$$\vec{v}(t) = \vec{v}(0) - \frac{e}{m^*} \int_0^t \left(\vec{v} \times \vec{B} \right) dt$$
 (6.37)

Efecte galvar	omagnetice
a) Efecte transversale :	\vec{B} perpendicular pe \vec{i}

Denumirea efectului	Efectul produs
Efect Hall	Diferență de potențial transversală
Efect Ettingshausen	Diferență de temperatură transversală
b) Efecte longitudinale : \vec{B} perpendicular sau paralel cu \vec{i}	
Denumirea efectului	Efectul produs
Magnetorezistentă	Diferentă de potențial longitudinală

Să presupunem că \vec{v} este perpendicular pe \vec{B} . Forța Lorentz are valoarea maximă, iar electronul care este supus acțiunii unei forțe constante descrie o traiectorie circulară cu rază:

$$r = \frac{m^* v}{eB} \tag{6.38}$$

Diferență de temperatură longitudinală

Egalând forța Lorentz cu forța centrifugă:

$$evB = e\omega rB = m^*\omega^2 r$$

rezultă că această traiectorie circulară este parcursă cu frecvența:

$$\omega = \frac{eB}{m^*} \tag{6.39}$$

denumită frecvență ciclotronică³. Deplasarea electronului se face într-un timp limitat egal în medie cu timpul de relaxare; în acest interval electronul parcurge un arc de cerc. Unghiul:

$$\theta_H = \omega \tau = \frac{eB}{m^*} \tau \tag{6.40}$$

Efect Nernst

³Aceasta este egală cu dublul frecvenței Larmor.



Figura 6.4: Mișcarea electronului într-un câmp magnetic.

se numește unghi Hall.

Relația 6.40 se mai poate scrie și astfel:

$$\theta_H = \mu_{nH} B \tag{6.41}$$

unde μ_{nH} se numește mobilitate Hall.

Aşadar, un electron îşi schimbă în medie direcția vitezei după un timp τ . Viteza sa formează cu direcția initiala $\vec{v}(0)$ unghiul θ_H (Fig. 6.4a).

Când viteza inițială a electronului are și o componentă paralelă cu \vec{B} , traiectoria electronului este o elice, care se înfășoară în lungul direcției lui \vec{B} (Fig. 6.4b). Se poate afirma că în cristal electronii parcurg traiectorii de forma unor porțiuni de elice⁴.

⁴Dacă se ține seama că datorită ciocnirilor cu vibrațiile rețelei și cu alte defecte viteza particulei descrește în timp după o lege de forma $\vec{v} = \vec{v}_0 \exp\left(-t/\tau\right)$, într-un plan perpendicular pe \vec{B} , traiectoria electronului este o spirală logaritmică.



Figura 6.5: (a) Efectul Hall, (b) Efectul Ettingshausen.

6.3.1 Efectul Hall

Să considerăm că în conductor există un singur tip de purtători: electronii. Fie Ox direcția curentului electric și Oz a câmpului magnetic (Fig. 6.5a). Forța Lorentz are direcția Oy iar electronii sunt deviați în această direcție. Scurgerea de curent durează un timp foarte scurt (practic este instantanee): prin aceasta se crează un dezechilibru de sarcini datorită acumulării de sarcini negative respectiv pozitive la capetele conductorului. Apare ca urmare a acestui fapt câmpul Hall \mathcal{E}_y , care împiedică apariția unui curent net de electroni în direcția Oy; acesta compensează în medie forța Lorentz:

$$F_L = -e < v_x > B_z = e\mathcal{E}_y$$

Decarece $\langle v_x \rangle = v_D = e \tau \mathcal{E}_x / m_n^*$ se obține:

$$\mathcal{E}_y = -\frac{e\tau \mathcal{E}_x}{m_n^*} B_z = \theta_H \mathcal{E}_x \tag{6.42}$$

Notăm faptul că relația:

$$\theta_H = \frac{\mathcal{E}_y}{\mathcal{E}_x} \tag{6.43}$$

poate fi considerată ca o altă definiție a unghiului Hall. Deci o caracteristică a mișcării electronului într-un câmp magnetic este apariția câmpului electric (câmpului Hall) \mathcal{E}_y a cărui direcție este perpendiculară pe câmpul aplicat, astfel încât direcția vectorului $\vec{\mathcal{E}}$ nu mai este paralelă cu \vec{j} .

Introducând $j_x = \sigma \mathcal{E}_x$ în relația 6.42 se obține:

$$\mathcal{E}_y = -\frac{e\tau}{m_n^*} \frac{j_x}{\sigma} B_z = -\frac{1}{ne} j_x B_z \tag{6.44}$$

Să considerăm un conductor de secțiune unitate; prin definiție:

$$R_n = -\frac{1}{ne} \tag{6.45}$$

este coeficientul Hall. Acest coeficient este negativ când conductibilitatea se datorește electronilor.

În cazul metalelor concentrația de electroni liberi este foarte mare și coeficientul Hall are valori foarte mici.

Odată cu efectul Hall apare și o diferența de temperatură transversală (efectul Ettingshausen), ca în Fig. 6.5b.

Efectul Hall în semiconductori

În semiconductori la fenomenele de transport participă atât electronii, cât și golurile. Ca și în cazul efectelor termoelectrice explicarea fenomenelor de transport nu se poate face complet printro teorie clasică.

Teoria cuantică exactă arată că în cazul în care numai electronii participă la conducție se obține efectul Hall normal, cu un coeficient Hall $R_n < 0$, iar în cazul în care participă la conducție numai golurile se obține efect Hall anomal, cu un coeficient Hall $R_p > 0$. Fără a prezenta teoria cuantică vom menționa că atunci când statistica purtătorilor în semiconductori este o statistică cuantică

$$R_n = -\frac{1}{ne} \frac{\langle \tau_n^2 \rangle}{\langle \tau_n \rangle^2}; \ R_p = \frac{1}{pe} \frac{\langle \tau_p^2 \rangle}{\langle \tau_p \rangle^2}$$
(6.46)

iar

$$\frac{<\tau_n^2>}{<\tau_n>^2}\approx\frac{<\tau_p^2>}{<\tau_p>^2}\approx1$$

în timp ce în cazul în care statistica purtătorilor este clasică:

$$\frac{\langle \tau_n^2 \rangle}{\langle \tau_n \rangle^2} \approx \frac{\langle \tau_p^2 \rangle}{\langle \tau_p \rangle^2} \approx \frac{3\pi}{8}$$
(6.47)

Timpi
i $\tau_n,$ respectiv τ_p sunt timpii de relaxare pentru electroni și goluri.

Un caz interesant îl prezintă semiconductorul care posedă ambele tipuri de purtători. Densitatea totală de curent \vec{j} este un vector având direcția câmpului electric \mathcal{E}_x când $\vec{\mathcal{B}} = 0$ și reprezintă o sumă vectorială dintre vectorii densitate de curent care se datoresc electronilor (\vec{j}_n) respectiv golurilor (\vec{j}_p) . Fie θ_n , respectiv θ_p unghiurile formate cu vectorul câmp electric $\vec{\mathcal{E}}$ când asupra semiconductorului acționeză câmpul magnetic \vec{B} (Fig. 6.6). Prin definiție, θ_H este unghiul Hall. Să proiectăm vectorul sumă:

$$\vec{j} = \vec{j}_n + \vec{j}_p$$

pe direcția lui \vec{j} și pe o direcție perpendiculară pe \vec{j} . Se obține:

$$j = j_n \cos(\theta_H - \theta_n) + j_p \cos(\theta_p - \theta_H)$$

$$0 = j_n \sin(\theta_H - \theta_n) - j_p \sin(\theta_p - \theta_H)$$
(6.48)



Figura 6.6: Efectul Hall în semiconductori cu ambele tipuri de purtători.

Notăm că deoarece $\mathcal{E}_y \ll \mathcal{E}_x$ unghiurile θ_n , θ_p , θ_H sunt relativ mici. Atunci relațiile 6.48 se mai pot scrie:

$$j(\theta_H - \theta_n) = j_p(\theta_p - \theta_H)$$

 $j = j_n + j_p$

Rezultă:

$$\theta_H = \frac{j_n \theta_n + j_p \theta_p}{j_n + j_p}$$

Introducând:

$$\begin{aligned} \theta_n &= -\mu_{nH} B \quad , \quad \theta_p = \mu_{pH} B, \\ j_n &= en \mu_n \mathcal{E}_x \quad , \quad j_p = ep \mu_p \mathcal{E}_x \end{aligned}$$

se obține:

$$\theta_H = -\frac{en\mu_n\mu_{nH-}ep\mu_p\mu_{pH}}{n\mu_n + p\mu_p}B \tag{6.49}$$

În teoria cuantică exactă a efectelor galvanom
agnetice se arată că: \$2

$$\mu_{nH} = \frac{\langle \tau_n^2 \rangle}{\langle \tau_n \rangle^2} \mu_n \quad ; \quad \mu_{pH} = \frac{\langle \tau_p^2 \rangle}{\langle \tau_p \rangle^2} \mu_p; \tag{6.50}$$

Considerând $\frac{\langle \tau_n^2 \rangle}{\langle \tau_n \rangle^2} \approx \frac{\langle \tau_p^2 \rangle}{\langle \tau_p \rangle^2} \approx \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2}$ 6.49 se mai poate scrie:

$$\theta_H = -\frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} \frac{n\mu_n^2 - p\mu_p^2}{e\left(n\mu_n + p\mu_p\right)} B$$
(6.51)

În acest semiconductor cu ambele tipuri de purtători câmpul Hall este egal cu:

$$\mathcal{E}_y = \theta_H \mathcal{E}_x = \theta_H \frac{j_x}{\sigma} \tag{6.52}$$

Din 6.51 și 6.52 rezultă:

$$\mathcal{E}_{y} = -\frac{\langle \tau^{2} \rangle}{\langle \tau \rangle^{2}} \frac{n\mu_{n}^{2} - p\mu_{p}^{2}}{e\left(n\mu_{n} + p\mu_{p}\right)^{2}} j_{x}B$$
(6.53)

Atunci, în cazul în care la procesul de conducție participă ambele tipuri de purtători, coeficientul Hall este dat de expresia:

$$R = -\frac{n\mu_n^2 - p\mu_p^2}{e\left(n\mu_n + p\mu_p\right)^2} \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2}$$
(6.54)

Se remarcă faptul că aceasta se reduce la una din expresiile 6.46 când semiconductorul este de tip n sau de tip p. Există cazuri în care R = 0; atunci:

$$n\mu_n^2 - p\mu_p^2 = 0$$

și în semiconductor apare o rezistență transversală $\Delta \rho$ datorită diferenței de concentrație a purtătorilor.

În cazul unui semiconductor intrinsec nedegenerat n = p şi ținând cont de relația 6.47 coeficientul Hall devine:

$$R = -\frac{3\pi}{8} \frac{1}{ne} \frac{\mu_n - \mu_p}{\mu_n - \mu_p} \tag{6.55}$$

Această relație are aplicații importante. Măsurând la un astfel de semiconductor atât coeficientul Hall, cât și conductibilitatea $\sigma = en(\mu_n + \mu_p)$ se pot determina, cunoscând concentrația purtătorilor, mobilitățile μ_n respectiv μ_p .

Una dintre cele mai importante aplicații ale efectului Hall constă în determinarea tipului de purtători, precum și a concentrațiilor acestora. Dintr-o reprezentare grafică de forma $\ln R = f(1/T)$ se poate determina energia de activare a unui semiconductor intrinsec sau energiile de ionizare ale donorilor, respectiv acceptorilor în semiconductori de tip n sau p⁵.

Există numeroase aplicații tehnice ale efectului Hall. Astfel:

S-au construit wattmetre în care tensiunea și curentul sunt amplificate și mediate de un voltmetru de curent continuu, care măsoară tensiunea Hall.

S-au construit magnetometre, care se bazează pe faptul că tensiunea Hall este proporțională cu \vec{B} . Aceste dispozitive pot fi miniaturizate și permit măsurarea unor câmpuri magnetice foarte slabe (≈ 1 G), dacă se folosesc amplificatori de tensiune.

S-au construit diferite tipuri de generatoare Hall sau multiplicatori analogici a două semnale, dintre care unul corespunde curentului care trece prin semiconductor și altul comandă un câmp magnetic care străbate semiconductorul.

6.3.2 Magnetorezistența

Experiența arată că în prezența unui câmp magnetic conductibilitatea descrește; variația acesteia este proporțională cu B^2 în câmpuri magnetice intense. Apariția magnetorezistenței își are următoarea justificare fizică: în prezența unui câmp magnetic

⁵Se vor utiliza în acest scop relațiile 4.20 sau 4.38.

apare forța Lorentz care este compensată numai în medie de câmpul Hall. Electronii care au o viteză mai mare sau mai mică decât viteza medie sunt deplasați; ei vor descrie traiectorii nerectilinii (arce de cerc) și ca urmare a acestui fapt, pe unitatea de lungime efectuează mai multe ciocniri. Vom deduce și o relație cantitativă. Fie v_1 viteza inițială a electronului; în timpul t acesta va descrie un arc de cerc cu viteza unghiulară ω ; proiecția vitezei pe direcția curentului este:

$$v = v_1 \cos \omega t = v_1 \cos \left(eB/m_n^* \right) t$$

Electronul nu se deplasează în medie decât într-un interval de timp limitat egal cu timpul de relaxare τ , după care are loc un proces de ciocnire; atunci:

$$v(\tau) = v_1 \cos\left(\frac{eB}{m_n^*}\tau\right) = v_1 \left(1 - \frac{1}{2}\frac{e^2\tau^2}{m_n^{*2}}B^2 + \dots\right)$$

folosind relația j = env se obține conductibilitatea în prezența câmpului magnetic egală cu:

$$\sigma_{H}(B_{z}) = \sigma_{0}(0) \left(1 - \frac{1}{2} \frac{e^{2} \tau^{2}}{m_{n}^{*2}} B^{2} + \dots\right)$$

de aici rezultă variațiile relative de conductibilitate respectiv de rezistență:

$$\frac{\sigma_H - \sigma_0}{\sigma_0} = -\frac{1}{2} \frac{e^2 \tau^2}{m_n^{*2}} B^2$$
$$\frac{\rho_H - \rho_0}{\rho_H} = \frac{1}{2} \frac{e^2 \tau^2}{m_n^{*2}} B^2$$
(6.56)

Variația relativă de rezistență crește cu pătratul inducției câmpului magnetic.

Măsurătorile de acest tip sunt esențiale deoarece prin acestea se poate determina masa efectivă a purtătorilor. Deoarece magnetorezistența este un efect de ordinul al doilea, condițiile de observație impun experiențe la temperaturi foarte scăzute (câteva grade Kelvin) pentru a face ineficiente ciocnirile electronilor cu vibrațiile rețelei.
Capitolul 7

Fenomene de contact

Majoritatea dispozitivelor electronice se bazează pe proprietățile specifice pe care le au suprafețele semiconductorilor și pe fenomenele care au loc când un semiconductor este adus în contact cu un material de natură diferită.

În acest capitol se vor prezenta unele aspecte legate de stările de suprafață în semiconductori, iar apoi se vor discuta fenomenele de redresare pe care le prezintă contactul semiconductor-metal, respectiv joncțiunea p-n.

7.1 Stări de suprafață

Suprafața joacă un rol important în comportarea semiconductorilor deoarece este o imperfecțiune care face ca potențialul periodic din interiorul cristalului să aibă o valoare caracteristică mediului exterior.

Tamm (I. Tamm, Physik, Zs. Sowjetunion, 1, 733, 1947) și Shockley (J. Bardeen, Phys. Rev. 108, 717, 1947) au arătat că în urma acestui fapt apar nivele energetice noi (nivele de suprafață),

care nu sunt caracteristice cristalului masiv și care sunt plasate în zona interzisă. Ele pot capta purtători și, prin aceasta, să modifice caracterul conductibilității la suprafața semiconductorilor.

Există și alte cauze care generează stări de suprafață. Astfel, datorită metodelor mecanice de prelucrare a suprafețelor (tăiere sau şlefuire) precum și corodării chimice, pe suprafețe apar straturi de oxid, imperfecțiuni structurale datorate modificării structurii cristaline, precum și molecule ale unor impurități absorbite pe suprafață. Se constată că originea stărilor superficiale este complexă, ele fiind de proveniență diferită. În pofida acestui fapt, stările de suprafață se pot împărți în două mari categori:

1) Stări de suprafață rapide (cum sunt nivelele de tip Tamm), care pot să atingă o stare de echilibru cu interiorul cristalului întrun timp foarte scurt (de ordinul nanosecundelor sau mai puțin),

2) Stări de suprafață lente (datorate imperfecțiunilor din stratul de oxid sau chemisorbției). În acest caz transferul de purtători din interiorul cristalului la suprafață se face într-un timp mult mai lung (de ordinul secundelor), purtătorii trebuind să străbată, prin tunelare, stratul de oxid.

Stările de suprafață rapide se comportă ca acceptori, în timp ce stările lente pot să prezinte atât un caracter acceptor, cât și donor. Aceste cazuri sunt ilustrate în Fig. 7.1.

La un semiconductor cu stări superficiale nivelul Fermi este constant în interiorul cristalului dar potențialul electrostatic din vecinătatea suprafeței își schimbă alura datorită modificării concentrației purtătorilor. În consecință, benzile energetice se încovoaie. În cazul ilustrat în Fig. 7.1a, într-un semiconductor de tip n, regiunea A, din vecinătatea suprafeței se încarcă pozitiv, pentru a neutraliza sarcina negativă a stărilor superficiale. Este ilustrat și cazul în care regiunea A se încarcă negativ pentru a



Figura 7.1: Stări superficiale lente.

neutraliza sarcina pozitivă a stărilor superficiale (Fig. 7.1b).

În primul caz, semiconductorul fiind de tip n, în interiorul său $n_0 > p_0$, în timp ce în regiunea de tranziție concentrația purtătorilor este $p_s > n_s$. În semiconductorul de tip n se creează astfel un *strat de inversie*, adică cu o conductibilitate de tip p.

În cel de-al doilea caz, $n_s > p_s$ și $n_s > n_0$, iar regiunea de tranziție are același tip de conductibilitate ca a semiconductorului masiv. Ea se numește *strat de acumulare*.

Din exemplele prezentate se poate concluziona că stările de suprafață lente determină tipul de conductivitate al suprafeței semiconductorului.

7.2 Contactul metal-semiconductor

Vom examina fenomenele care apar când se realizează contactul dintre un metal și un semiconductor de tip n. Când acestea sunt izolate, metalul poate fi considerat ca o groapă de potențial de înălțime W, având lucrul de ieșire $\chi_m = W - E_F$ (Fig. 7.2a).



Figura 7.2: Diagrama energetică a metalului și semiconductorului când aceștia sunt izolați (a), respectiv aduși în contact (b).

La semiconductor, lucrul de ieșire este $\chi_{sc} = W - E_F$. O mărime caracteristică acestuia este și afinitatea chimică sau lucrul de ieșire extern $\chi_0 = W - E_C$. χ_0 este un parametru caracteristic materialului, care intervine în procese de neechilibru, cum ar fi efectul fotoelectric extern.

Să presupunem că metalul și semiconductorul sunt aduse în contact (se găsesc la o distanță de ordinul constantei rețelei cristaline) și că $\chi_m > \chi_{sc}$. Neglijând deocamdată stările de suprafață, diagrama energetică arată ca în Fig. 7.2b.

Ca și în cazul contactului a două metale, starea de echilibru finală, precedată de procese tranzitorii, se realizează când energiile Fermi sunt la același nivel. Într-adevăr, notând cu G_1 , G_2 potențialele termodinamice ale metalului, respectiv semiconductorului, variația potențialului termodinamic al sistemului dG = $dG_1 + dG_2$, în condiții de presiune și temperatură constantă este determinată numai de variațiile numărului de particule:

$$dG = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 \tag{7.1}$$

unde μ_1, μ_2 sunt potențialele chimice.

Deoarece numărul de particule este constant $dN_1 = -dN_2$, ecuația 7.1 devine:

$$dG = (\mu_1 - \mu_2)dN_1 \tag{7.2}$$

La echilibru dG = 0, de unde rezultă că potențialele chimice sunt egale ($\mu_1 = \mu_2$), deci nivelele Fermi sunt aceleași. Echilibrul se realizează dacă dG < 0, fapt care implică fie 1) $\mu_1 > \mu_2$ și atunci $dN_1 < 0$, $dN_2 > 0$ fie 2) $\mu_1 < \mu_2$ și atunci $dN_1 > 0$, $dN_2 < 0$. În concluzie, echilibrul se realizează prin trecerea purtătorilor (electronilor în acest caz) de la corpul cu potențialul chimic mai mic la corpul cu potențialul chimic mai mare. Acest proces tranzitoriu durează un timp foarte scurt deoarece ia naștere un potențial de contact φ_0 care se opune unui transport net de purtători.

În cazul ilustrat în Fig. 7.2b, $\chi_m > \chi_{sc}$ și vor trece mai mulți electroni din semiconductor în metal decât în sens invers. Suprafața metalului se încarcă negativ, iar a semiconductorului pozitiv.

Potențialul de contact poate fi determinat astfel. La echilibru, curenții care trec din metal în semiconductor și viceversa, I_{m-sc} , I_{sc-m} sunt egali. Admițând că escaladarea barierei se face după o lege de tip Richardson-Dushmann, se obține:

$$AT^2 \exp(\chi_m/k_B T) = AT^2 \exp[(\chi_{sc} + \varphi_0)/k_B T]$$

și rezultă:

$$\varphi_0 = (\chi_m - \chi_{sc}) \tag{7.3}$$

Datorită stărilor de suprafață are loc încovoierea benzilor energetice din semiconductor, așa cum este indicat și în Fig. 7.3a. Se poate estima că modificarea concentrației electronilor din metal este nesemnificativă¹: în semiconductor însă apare un strat de sarcină spațială pozitivă (sărăcit de electroni), care poartă denumirea de *strat de baraj*.

Variația potențialului datorită sarcinii spațiale se poate obține dacă se integrează ecuația lui Poisson:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{Ne}{\varepsilon} \tag{7.4}$$

în care x este distanța de la suprafața metalului în semiconductor, Ne densitatea de sarcină spațială, iar ε este permitivitatea. Dependența dintre câmpul electric \mathcal{E}_x și φ este $\mathcal{E}_x = \frac{1}{e} \frac{d\varphi}{dx}$. Integrând 7.4 cu condiția la limită:

$$\left. \frac{d\varphi}{dx} \right|_{x=\lambda_0} = 0$$

se obține:

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{Ne}{\varepsilon}(x - \lambda_0) \tag{7.5}$$

Alegând ca origine a energiei potențiale limita metal - semiconductor, adică presupunând că $\varphi(0) = 0$ se obține variația energiei potențiale cu distanța:

$$\varphi(x) = -\frac{Ne}{\varepsilon}\lambda_0 x + \frac{1}{2}\frac{Ne}{\varepsilon}x^2 \tag{7.6}$$

Valoarea absolută maximă a energiei potențiale rezultă din 7.6 și este dată de:

¹În metal concentrația electronilor este de ordinul a 10^{23} cm⁻³, așa încât un aport de electroni din semiconductor de ordinul a $10^{13} - 10^{14}$ cm⁻³ nu produce modificări semnificative.

$$\varphi(\lambda_0) = \frac{Ne}{2\varepsilon} \lambda_o^2 = eV_D \tag{7.7}$$

 V_D se numește potențial de difuzie și are o valoare comparabilă cu a lucrului de extracție. Conform 7.7 V_D depinde de concentrația de electroni. În germaniu, care are ε_r =16, la o concentrație de electroni de 10¹⁴/cm³, rezultă $V_D = 0,72$ Volți și $\lambda_0 = 10^{-4}$ cm.

Câmpul electric din barieră are valoarea maximă la marginea metalului și este:

$$\mathcal{E}_x(0) = \frac{Ne\lambda_0}{\varepsilon} = \left(\frac{2NeV_D}{\varepsilon}\right)^{1/2} \tag{7.8}$$

Forma barierei se modifică dacă se aplică o tensiune. Astfel, dacă este implicată o tensiune directă (sensul acesteia este indicat în Fig. 7.3b), golurile din vecinătarea contactului sunt transportate în interiorul semiconductorului. Înălțimea barierei se micșorează și numărul de electroni care traversează bariera crește. Dacă se aplică o tensiunea inversă (Fig. 7.3c), grosimea stratului de inversie crește întrucât tensiunea favorizează deplasarea mai multor electroni în interiorul semiconductorului de la marginea metalului. Benzile energetice se înclină foarte mult și probabilitatea ca electronii să străbată bariera scade.

Modificarea potențialului de difuzie și a lungimii de difuzie se obțin dacă se integrează ecuația 7.4 cu condițiile:

$$\varphi(\lambda) = 0, \quad \left. \frac{d\varphi}{dx} \right|_{x=\lambda} = 0, \quad \varphi(0) = \varphi_0 \mp eV$$

Se obține:

$$V_D \mp V = \frac{e}{2\varepsilon} N \lambda^2 \tag{7.9}$$



Figura 7.3: Diagrama energetică a contactului semiconductor-metal (a) în absența unei tensiuni electrice și când se aplică tensiunea directă (b), respectiv inversă (c).

și de aici, grosimea stratului de baraj:

$$\lambda = \left(\frac{2\pi\varepsilon}{e} \frac{V_D \mp V}{N}\right)^{1/2} \tag{7.10}$$

7.2.1 Teoria diodei

Când lărgimea barierei este mică în comparație cu drumul liber mijlociu al electronilor care străbat bariera, proprietățile de redresare ale contactului semiconductor-metal pot fi explicate prin *teoria diodei*. Această denumire provine din asemănarea fenomenului cu cel întâlnit în emisia termoelectronică dintr-o diodă cu vid. Teoria este valabilă când contactele se fac cu semiconductori ca Ge, Si, GaAs sau InSb, în care electronii au o mobilitate mare.

Curentul total care străbate bariera este suma algebrică a curenților I_{m-sc} și I_{sc-m} . Pentru a calcula curentul I_{m-sc} vom

ține seama că înălțimea barierei V_D joacă rolul unui travaliu de extracție: electronii vor ieși din metal dacă au o energie cinetică $(1/2)mv_x^2 \ge eV_D$. Curentul va fi dat de legea Richardson-Dushmann:

$$I_{m-sc} = AT^2 \exp\left(-eV_D/k_BT\right) \tag{7.11}$$

Electronii care trec din semiconductor în metal trebuie să străbată o barieră de înălțime variabilă, care depinde de sensul tensiunii aplicate. Condiția ca electronii să părăsească semiconductorul este $(1/2)mv_x^2 \ge eV_D \pm eV$ și deci:

$$I_{sc-m} = AT^2 \exp\left[-\frac{e(V_D \pm V)}{k_B T}\right]$$
(7.12)

Curentul total este:

$$I = I_{m-sc} + I_{sc-m} = AT^2 \exp\left(-\frac{eV_D}{k_BT}\right) \left[\exp\left(\mp\frac{eV}{k_BT}\right) - 1\right]$$
(7.13)

Această relație permite explicarea fenomenului de redresare a contactului semiconductor-metal. Caracterul asimetric al caracteristicii I = I(V), este ilustrat în Fig. 7.4. Când se aplică tensiunea inversă curentul este mic și atinge o valoare constantă în timp. În cazul aplicării tensiunii directe, curentul este mare și crește exponențial cu tensiunea.

7.2.2 Teoria difuziei

Dacă drumul liber mijlociu al electronilor este mai mic decât lărgimea barierei ei vor suferi un număr de ciocniri înainte de a ajunge la barieră. În acest caz proprietățile de redresare ale contactului se explică prin *teoria difuziei*.



Figura 7.4: Caracteristica I = I(V) a contactului semiconductormetal.

Curentul de electroni se datorește atât câmpului electric $\mathcal{E}(x)$, cât și curentului de difuzie. Considerând relația generală 5.41 și introducând 5.44 se obține:

$$I = e\mu_n \mathcal{E}(x)n(x) + k_B T \mu_n \frac{dn}{dx}$$
(7.14)

Pentru a obține dependența curentului de tensiune, vom calcula mai întâi relația dintre potențial și conductibilitate. Dacă ρ , respectiv σ sunt rezistivitatea, respectiv conductibilitatea stratului de baraj, potențialul este dat de:

$$V(x) = I \int_{0}^{\lambda} \rho dx = I \int_{0}^{\lambda} \frac{dx}{\sigma} = I \int_{0}^{\lambda} \frac{dx}{e n \mu_n}$$
(7.15)

Integrala se va evalua după schimbarea variabilei x cu n. Se va presupune că la marginea metalului $n(0) = n_0$ și la o distanța

egală cu lungimea de difuzie $n(\lambda) = n_i$. Atunci, considerând 7.14 se obține:

$$V(x) = -\int_{n_0}^{n_i} \frac{k_B T}{e^2 \mu_n \mathcal{E}(x)} \frac{dn}{n \left[n - \frac{I}{e\mu_n \mathcal{E}(x)}\right]}$$
(7.16)

O evaluare exactă a acestei integrale necesită cunoașterea dependenței $\mathcal{E}(x)$ în domeniul barierei. O expresie mai puțin riguroasă însă satisfăcătoare se poate obține dacă se admite o va loare constantă pentru câmpul electric \mathcal{E}_0 dată de relația 7.8.

Deoarece conductibilitatea electrică este proporțională cu concentrația de electroni, relația lui Boltzmann, care dă raportul concentrațiilor electronilor în cele două regiuni, poate fi scrisă astfel

$$\frac{n_0}{n_i} = \frac{\sigma_0}{\sigma_i} = \exp\left(-\frac{eV_D}{k_BT}\right) \tag{7.17}$$

Considerând 7.17 și integrând 7.18 rezultă

$$V = \frac{k_B T}{e} \ln \frac{1 - \frac{I}{\sigma_i \mathcal{E}_o}}{1 - \frac{I}{\sigma_o \mathcal{E}_o}}$$
(7.18)

de unde

$$I = \sigma_o \mathcal{E}_o \frac{1 - \exp\left(-\frac{eV}{k_B T}\right)}{1 - \exp\left[-\frac{e(V_D \pm V)}{k_B T}\right]}$$
(7.19)

Dacă se aplică tensiunea inversă, numitorul expresiei 7.19 este practic egal cu unitatea, iar curentul:

$$I = \sigma_o \mathcal{E}_o \left[1 - \exp\left(-\frac{eV}{k_B T}\right) \right]$$
(7.20)

atinge o valoare de saturație.

Dacă se aplică tensiunea directă, 7.19 se poate scrie:

$$-I = \sigma_o \mathcal{E}_o \frac{\exp(\frac{eV}{k_B T}) - 1}{1 - \exp\left[-\frac{e(V_D - V)}{k_B T}\right]}$$
(7.21)

de unde rezultă că curentul crește exponențial cu tensiunea aplicată. Această creștere este limitată de rezistența metalului sau a semiconductorului. Dacă este depășită o valoare critică apare fenomenul de *străpungere*.

În concluzie, caracteristica curent-tensiune are aceeași alură cu cea obținută când se aplică teoria diodei.

7.3 Joncțiuni p-n

Se numește joncțiune p - n contactul dintre un semiconductor de tip p și un altul de tip n. Acest contact nu se realizează prin simpla juxtapunere a celor două tipuri de semiconductoare ci este un contact intim în sensul că asigură continuitatea rețelei cristaline. Există mai multe tehnici elaborate în vederea realizării acestuia.

Metoda difuziei constă în a acoperi un semiconductor de tip n (sau de tip p) cu un material care să posede impurități de tip opus celui de bază. De multe ori se depune, prin evaporare în vid, un strat cu conductibilitate diferită de cea a suportului. Se aplică apoi un tratament termic în urma căruia atomii donori sau acceptori difuzează până la o distanță care depinde de temperatură și de durata tratamentului. Această distanță determină joncțiunea.

Metoda alierii constă în a aplica pe o plachetă de Ge sau Si de tip n o pastilă sau o bilă de In sau Al. Ca urmare a încălzirii într-un cuptor (într-o atmosferă de gaz inert) la temperatura de

450-500 ^oC, pastila se topește. Urmează apoi o răcire lentă astfel încât, în regiunea recristalizată, atomii de In conferă Ge sau Si un caracter acceptor; această regiune va fi în contact intim cu regiunea nedizolvată de tip n.

 $Metoda \ implantării \ ionice \ constă \ în \ iradierea \ unei \ plachete semiconductoare de tip p sau n cu un fascicul de ioni care pre$ zintă proprietăți donoare sau acceptoare pentru semiconductoruliradiat. Ionii penetrează semiconductorul până la o adâncime caredetermină joncțiunea.

Metoda creșterii epitaxiale. Creșterea epitaxială este o creștere orientată care se poate realiza fie din fază lichidă, fie din fază gazoasă. În primul caz, placheta semiconductoare se introduce într-o topitură care conține impurități de semn contrar impurităților din plachetă. Urmând o tehnică de răcire adecvată, solidificarea pe suport se realizează orientat. În cel de-al doilea caz, se face o depunere în vid pe placheta semiconductoare a unui strat monoatomic din același material, care conține impurități de semn opus.

7.3.1 Poziția nivelului Fermi în condiții de echilibru termic

Să considerăm cazul în care doi semiconductori din același material dar cu conductibilități diferite ca semn sunt alăturați (Fig. 7.5a). Se constată că există mai mulți electroni în regiunea n și mai multe goluri în regiunea p și deci $\partial n/\partial x \neq 0$ $\partial p/\partial x \neq 0$. Se pune problema de a vedea dacă există curent în cazul în care nu există tensiune exterioară.

Ca și în cazul contactului metal-semiconductor, în condiții de echilibru termic, nivelul Fermi este același în sistemul total, așa cum se indică în Fig. 7.5b.



Figura 7.5: Structura de bandă a doi semiconductori de tip n și tip p: a) izolați, b) în echilibru termic.

Într-adevăr, energia liberă a sistemului este:

$$dG = -Vdp - SdT + \sum_{i} \mu_{i}dn_{i}$$
(7.22)

iar dacă presiunea și temperatura sunt constante, variația acesteia în urma transferului de electroni din semiconductorul cu $\mu_1=E_{Fp}$ în semiconductorul cu $\mu_2=E_{Fn}$ este:

$$dG = (E_{Fp} - E_{Fn})dp$$

și în condiții de echilibru termic:

$$E_{Fn} = E_{Fp} \tag{7.23}$$

Această relație este posibilă numai dacă apare o diferență de energie potențială:

$$\Phi_C = eV_D = E_{Cp} - E_{Cn} \tag{7.24}$$

care crează o regiune de tranziție în care există un câmp intern \mathcal{E}_x . În această regiune curentul total, care ține seama și de curentul de difuzie:

$$j_x = eD_n \frac{\partial n}{\partial x} + e\mu_n n \mathcal{E}_x \tag{7.25}$$

este diferit de zero deoarece $E_C - E_F$ și n variază cu x.

În condiții de echilibru termic $j_x = 0$; din 7.25 și ținând cont că $D_n = k_B T \mu_n / e$ se obține:

$$-e\mathcal{E}_x dx/k_B T = dn/n \tag{7.26}$$

Să presupunem că regiunea de tranziție este limitată de punctele A și B: deci $\mathcal{E}_x = 0$ când $x < x_B$ și $x > -x_A$. Integrând 7.26 se obține:

$$\frac{n_{p0}}{n_{n0}} = \exp\left(\int_{A}^{B} \frac{dn}{n}\right) = \exp\left(-\frac{eV_D}{k_BT}\right)$$
(7.27)

unde n_{p0} și n_{n0} sunt concentrațiile de echilibru ale electronilor în regiunile p și n din semiconductor.

Substituind relații de forma:

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right) \tag{7.28}$$

în 7.27 rezultă:

$$(E_{Cp} - E_{Fp}) - (E_{Cn} - E_{Fn}) = eV_D$$

și deoarece $E_{Fn} = E_{Fp}$ se obține:

$$eV_D = E_{Cp} - E_{Cn}$$

 V_D se numește potențial de difuzie.

7.3.2 Poziția nivelului Fermi în condiții de neechilibru

Purtătorii de neechilibru pot să apară datorită unei radiații electromagnetice (când se produce un efect fotoelectric) sau datorită unui câmp electric extern prin injecție sau extracție. Aceste tipuri de purtători nu pot fi descriși printr-o statistică de tip Fermi-Dirac sau Boltzmann, deoarece acestea depind numai de temperatură. O modalitate de a descrie purtătorii de neechilibru, ale căror concentrații sunt de forma:

$$n = n_o + \Delta n$$
 , $p = p_o + \Delta p$

este prin introducerea unor funcții de distribuție $f_n(E)$, respectiv $f_p(E)$ astfel încât:

$$n = \int q_n(E) f_n(E) dE \tag{7.29}$$

$$p = \int q_p(E) f_p(E) dE \tag{7.30}$$

unde, dacă statistica purtătorilor este de tip Fermi-Dirac:

$$f_n(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mathcal{F}_n)/k_B T] + 1}$$
(7.31)

$$f_p(E) = \frac{1}{\exp[(\mathcal{F}_p - E)/k_B T] + 1}$$
(7.32)

 \mathcal{F}_n , respectiv \mathcal{F}_p se numesc cuasinivele Fermi. Dacă statistica este de tip Boltzmann:

$$f_n(E) \approx \exp\left[-\frac{E_C - \mathcal{F}_n}{k_B T}\right] \quad , \quad f_p(E) \approx \exp\left[-\frac{\mathcal{F}_p - E_V}{k_B T}\right]$$
(7.33)

Concentrațiile de neechilibru se determină utilizând relații similare celor întâlnite în cazul echilibrului, adică:

$$n = N_C \exp\left[-\frac{E_C - \mathcal{F}_n}{k_B T}\right] \quad , \quad p = N_V \exp\left[-\frac{\mathcal{F}_p - E_V}{k_B T}\right] \quad (7.34)$$

Menționăm că în cazul echilibrului concentrațiile purtătorilor sunt:

$$n_0 = N_C \exp\left[-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right] \quad , \quad p_0 = N_V \exp\left[-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right] \tag{7.35}$$

Din 7.34 și 7.35 rezultă:

$$\mathcal{F}_n - E_F = k_B T \ln\left(\frac{n}{n_0}\right) \quad , \quad E_F - \mathcal{F}_p = k_B T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (7.36)$$

Din aceste relații se constată că dacă $n = n_0$ și $p = p_0$, adică în condiții de echilibru termic, se obține un singur nivel Fermi: $E_F = \mathcal{F}_n = \mathcal{F}_p$. În condiții de neechilibru acesta se despică în două nivele.

Să formăm produsul concentrațiilor date de 7.34 și să ținem seama că $N_C N_V = n_i^2 \exp(\Delta E/k_B T)$. Se obține:

$$np = n_i^2 \exp \frac{\mathcal{F}_n - \mathcal{F}_p}{k_B T} \tag{7.37}$$



Figura 7.6: Diagramele benzilor energetice într-o joncțiune p-n când se aplică tensiunea directă (a), respectiv inversă (b).

Din această relație rezultă că dacă

1) $\mathcal{F}_n > \mathcal{F}_p$ atunci $np > n_i^2$; se afirmă că are loc o *injecție* de purtători ($\Delta n > 0, \, \Delta p > 0$) iar dacă

2) $\mathcal{F}_n < \mathcal{F}_p$, atunci $np < n_i^2$ și are loc o *extracție* de purtători $(\Delta n < 0, \Delta p < 0)$.

Să considerăm acum cazul unei stări de neechilibru, care se realizează când pe joncțiunea p-n se aplică o tensiune (Fig. 7.6). Deoarece există curent prin joncțiune, nivelul Fermi se despică în două cuasinivele, astfel:

$$\mathcal{F}_n - \mathcal{F}_p = eV$$

Vom nota cu n_n și p_p concentrațiile purtătorilor majoritari din joncțiune și cu n_p , p_n concentrațiile purtătorilor minoritari. Aplicând relații de forma 7.34 rezultă:

$$n_n = N_C \exp\left(\frac{E_{Cn} - \mathcal{F}_n}{k_B T}\right); \quad n_p = N_C \exp\left(\frac{E_{Cp} - \mathcal{F}_n}{k_B T}\right)$$
(7.38)

de unde:

$$\ln \frac{n_p}{n_n} = -\frac{E_{Cn} - E_{Cp}}{k_B T} = -\frac{\Phi_c}{k_B T}$$

sau:

$$n_p = n_n \exp\left(-\frac{\Phi_c}{k_B T}\right) \tag{7.39}$$

În mod similar se obține și relația:

$$p_n = p_p \exp\left(-\frac{\Phi_c}{k_B T}\right) \tag{7.40}$$

Să considerăm cazul în care pe joncțiune se aplică o tensiune directă (Fig. 7.6a.); bariera de potențial se micșorează iar în relațiile 7.39 și 7.40 se va înlocui Φ_c cu $\Phi_c - eV$. Tinând seama de relația 7.27, se obține în loc de 7.39 dependența:

$$n_p = n_n \exp\left(-\frac{\Phi_c - eV}{k_B T}\right) = n_{p0} \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right)$$
(7.41)

În relația 7.41 s-a presupus că $n_n = n_{n0}$, adică concentrația purtătorilor majoritari rămâne neschimbată. Apare însă un exces de purtători minoritari, adică o injecție de purtători minoritari, care sunt determinați prin relația:

$$n_1 = n_p - n_{p0} = n_{p0} \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right]$$
 (7.42)



Figura 7.7: Diagrama energetică a joncțiunii p-n în condiții de echilibru termic.

7.3.3 Caracterizarea regiunii de sarcină spațială în joncțiunea p-n

În Fig. 7.7 este dată diagrama energetică a joncțiunii p-n în condiții de echilibru termic. Pentru simplificare, se poate admite că impuritățile donoare, respectiv acceptoare sunt complet ionizate astfel încât densitatea de sarcină netă este:

$$\rho(x) = e\left(p + N_d^+ - n - N_a^-\right)$$
(7.43)

 $\rho(x) \neq 0$ în regiunea de tranziție AB, iar când $x > x_B$ și $x < -x_A$ adică în afara acesteia $\rho(x) = 0$ și este respectată condiția de neutralitate.

Într-un punct arbitrar x din regiunea n concentrația purtătorilor majoritari (a electronilor) este:

$$n = n_{n0} \exp\left[-\frac{e\Phi(x)}{k_B T}\right] \tag{7.44}$$

unde Φ este potențialul electrostatic și n_{n0} concentrația de echilibru din regiunea n îndepărtată de joncțiune. Notăm că, dacă concentrația purtătorilor minoritari din regiunea
n este neglijabilă în raport cu $n_{n0,}\ n_{n0}=N_d^+-N_a^-=N_2.^2$

Rezultă că pentru x > 0

$$\rho(x) = eN_2 \left[1 - \exp(-e\Phi/k_B T)\right] \approx eN_2 \tag{7.45}$$

dacă se consideră neglijabilă contribuția exponențialei.

În regiunea $0 < x < x_B$ variația cu distanța a potențialului electrostatic Φ se obține integrând ecuația lui Poisson:

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = \frac{eN_2}{\varepsilon} \tag{7.46}$$

cu condițiile la limită $\frac{d\Phi}{dx}\Big|_{x=x_B} = 0, \ \Phi(0) = 0.$ Rezultă:

$$\frac{d\Phi}{dx} = \frac{eN_2}{\varepsilon}(x - x_B) \tag{7.47}$$

$$\Phi = \frac{eN_2}{2\varepsilon}x(x - 2x_B) \tag{7.48}$$

În regiune
a $-x_A < x < 0$ ecuația lui Poisson este:

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = -\frac{eN_1}{\varepsilon} \tag{7.49}$$

și aplicând condițiile la limită $\left.\frac{d\Phi}{dx}\right|_{x=-x_A}=0, \, \Phi(0)=0,$ rezultă:

$$\frac{d\Phi}{dx} = -\frac{eN_1}{\varepsilon}(x+x_A) \tag{7.50}$$

$$\Phi = -\frac{eN_1}{2\varepsilon}x(x+2x_A) \tag{7.51}$$



Figura 7.8: Variația sarcinii spațiale (a), a câmpului electric (b) și a potențialului (c) în joncțiunea p-n.

Variația sarcinii spațiale, a câmpului electric și a potențialului sunt date în Fig. 7.8.

Deoarece câmpul \mathcal{E}_x are aceiași valoare în cele două regiuni când x = 0, din 7.47 și 7.50 rezultă:

$$eN_2x_B = eN_1x_A \tag{7.52}$$

Notând $\Phi = \Phi_A$ când $x = x_A$ și $\Phi = \Phi_B$ când $x = x_B$ se obține

$$V_D = -(\Phi_A + \Phi_B) = \frac{e}{2\varepsilon} (N_1 x_A^2 + N_2 x_B^2)$$
(7.53)

Din 7.52 și 7.53 rezultă:

$$x_A = \left(\frac{2\varepsilon V_D N_2}{eN_1} \frac{1}{N_1 + N_2}\right)^{1/2}, \quad x_B = \left(\frac{2\varepsilon V_D N_1}{2N_2} \frac{1}{N_1 + N_2}\right)^{1/2}$$
(7.54)

și de aici lărgimea regiunii de sarcină spațială (a stratului de baraj).

²Pentru regiunea p se va introduce notația $N_1 = N_a^- - N_d^+$.

$$W = x_A + x_B = \left(\frac{2\varepsilon V_D}{e} \frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}\right)^{1/2}$$
(7.55)

În condițiile în care se aplică o tensiune pe joncțiune, potențialul electrostatic devine $V_D \mp V$. Se constată că lărgimea stratului de baraj se micșorează dacă se aplică tensiunea directă (-V) și se mărește dacă se aplică tensiunea inversă (+V).

Dacă joncțiunea are suprafața \mathcal{A} , sarcina acumulată pe unitatea de arie este:

$$\frac{Q}{\mathcal{A}} = eN_2 x_B = eN_1 x_A = \left(\frac{2e\varepsilon N_1 N_2}{N_1 + N_2}\right)^{1/2} (V_D \mp V)^{1/2} \quad (7.56)$$

iar capacitatea stratului de baraj

$$C = \frac{dQ}{dV} = \frac{\mathcal{A}}{2} \left(\frac{2e\varepsilon N_1 N_2}{N_1 + N_2}\right)^{1/2} (V_D \mp V)^{-1/2}$$
(7.57)

7.3.4 Caracteristica I(V)

Într-o joncțiune p-n purtătorii minoritari de neechilibru sunt responsabili pentru producerea curentului. Când se aplică o tensiune directă trec prin joncțiune Δn electroni din regiunea p și Δp din regiunea n, iar concentrația purtătorilor minoritari devine $n_1 = n_p + \Delta n$, respectiv $p_1 = p_n + \Delta p$. Existența acestora strică neutralitatea din interiorul semiconductorului; de aceea ia naștere instantaneu un câmp electric care face ca sarcinile Δn , respectiv Δp să fie neutralizate de contactele metalice. Notăm, de asemenea, faptul că în regiunile n, respectiv p, concentrațiile purtătorilor majoritari de neechilibru sunt mici în comparație cu cele de echilibru ($\Delta n \ll n_n$, $\Delta p \ll p_p$) dar mai mari în comparație cu cele de neechilibru ($\Delta n \gg n_p$, $\Delta p \gg p_n$). Din aceste motive apar gradienți mari de concentrație ai purtătorilor minoritari, fapt care face ca să fie semnificativi curenții de difuzie.

Fenomenele care au loc într-o joncțiune p-n au fost explicate de Schockley admițând că grosimea stratului de baraj este mică în comparație cu lungimile de difuzie $(W \ll L_n, L_p)$, că nivelul de injecție este mic $(\Delta p \ll n_p, \Delta n \ll p_n)$ și considerând infinită grosimea regiunilor din exteriorul joncțiunii; de asemenea s-a presupus că recombinările de suprafață sunt neglijabile. În aceste ipoteze se poate determina caracteristica I(V) astfel:

În regiunile n, respectiv p curenții de difuzie generați de purtătorii minoritari sunt:

$$j_p = -eD_p \frac{d\Delta p}{dx} \tag{7.58}$$

$$j_n = eD_n \frac{d\Delta n}{dx} \tag{7.59}$$

 Δp respectiv Δn se pot obține dacă se rezolvă ecuații de difuzie de tipul 5.51 adică:

$$\frac{d^2 \Delta p}{dx^2} = \frac{\Delta p}{L_p^2} \tag{7.60}$$

$$\frac{d^2\Delta n}{dx^2} = \frac{\Delta n}{L_n^2} \tag{7.61}$$

ale căror soluții generale au forma:

$$\Delta p = A \exp\left(-\frac{x}{L_p}\right) + B \exp\left(\frac{x}{L_p}\right) \tag{7.62}$$

$$\Delta n = C \exp\left(-\frac{x}{L_n}\right) + D \exp\left(\frac{x}{L_n}\right) \tag{7.63}$$

Constantele A, B, C, D se determină prin aplicarea condițiilor la limită. Astfel, deoarece $\Delta p(\infty) = \Delta n(\infty) = 0$, rezultă B = D = 0.

Constantele A și C se vor determina admițând că concentrațiile purtătorilor minoritari de neechilibru sunt date de relații de forma 7.39 și 7.40 în care Φ_c se înlocuiește cu $\Phi_c - eV$ (în cazul aplicării tensiunii directe). Se obține:

$$p(x_B) = p_p \exp\left(\frac{\Phi_c - eV}{k_B T}\right) = p_n \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right)$$
(7.64)

$$n(-x_A) = n_n \exp\left(-\frac{\Phi_c - eV}{k_B T}\right) = n_p \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right)$$
(7.65)

Tinând seama de 7.64 și 7.65 soluțiile sunt:

$$\Delta p(x) = p_n \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \exp\left(-\frac{x - x_B}{L_p}\right)$$
(7.66)

$$\Delta n(x) = n_p \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \exp\left(-\frac{x + x_A}{L_n}\right)$$
(7.67)

Din aceste expresii se constată că concentrațiile purtătorilor minoritari cresc exponențial când se aplică tensiunea directă. Ele scad cu distanța de la valori maxime până la valoarea zero când $|x| \gg L_n, L_p$.



Figura 7.9: Distribuția concentrațiilor când se aplică (a) tensiunea directă, (b) tensiunea inversă. Linia punctată indică distribuția concentrațiilor în absența tensiunii.

În condițiile în care se aplică tensiunea inversă, iar $\Phi_c \rightarrow \Phi_c + eV$ se obțin în loc de 7.66 și 7.67 relațiile:

$$\Delta p(x) = -p_n \left[1 - \exp\left(-\frac{eV}{k_B T}\right) \right] \exp\left(-\frac{x - x_B}{L_p}\right)$$
(7.68)

$$\Delta n(x) = -n_p \left[1 - \exp\left(-\frac{eV}{k_B T}\right) \right] \exp\left(-\frac{x + x_A}{L_n}\right)$$
(7.69)

În acest caz concentrațiile descresc cu tensiunea și cu distanța de la marginea stratului de baraj și ating valorile de echilibru când $|x| \gg L_n, L_p$.

Aceste dependențe sunt ilustrate în Fig. 7.9

Utilizând relațiile 7.58, 7.59 și 7.66, 7.67 putem calcula densitățile de curent din regiunile n, respectiv p. Rezultă:

$$j_p(x) = \frac{eD_p p_n}{L_p} \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \exp\left(-\frac{x - x_B}{L_p}\right)$$
(7.70)

$$j_n(x) = \frac{eD_n n_p}{L_n} \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \exp\left(-\frac{x + x_A}{L_n}\right)$$
(7.71)

Curentul total $j = j_n + j_p$ trebuie să aibă aceeaşi valoare în toate secțiunile joncțiunii p-n. Acest lucru implică $j_n(x_B) = j_n(-x_A)$ şi $j_p(-x_A) = j_p(x_B)$ şi constituie una din ipotezele modelului Shockley. Pentru simplicitate, vom considera curentul total în punctele de graniță $x = -x_A$, respectiv $x = x_B$:

$$j_n(-x_A) = \frac{eD_n n_p}{L_n} \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right]$$
(7.72)

$$j_p(x_B) = \frac{eD_p p_n}{L_p} \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right]$$
(7.73)

Se obține:

$$j = \left(\frac{eD_n n_p}{L_n} + \frac{eD_p p_n}{L_p}\right) \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1\right]$$
(7.74)

unde:

$$j = j_{ns} + j_{ps} = \frac{eD_n n_p}{L_n} + \frac{eD_p p_n}{L_p}$$
 (7.75)

este curentul invers de saturație. Acesta este mai mare cu câteva ordine de mărime decât cel care apare în contactul semiconductor -metal. De aceea proprietățile de redresare ale joncțiunii p - n sunt superioare contactului semiconductor-metal.

Când se aplică tensiunea inversă, curentul tinde către valoarea de saturație:

$$j = -j_s = -\left(\frac{eD_nn_p}{L_n} + \frac{eD_pp_n}{L_p}\right)$$
(7.76)

Se constată că curentul invers de saturație este determinat de coeficienții și lungimile de difuzie, precum și de concentrațiile purtătorilor minoritari.

În funcție de caracteristicile celor doi semiconductori, când se aplică tensiunea directă, poate să predomine injecția electronilor sau golurilor. Un parametru important care descrie acest fenomen este *factorul de injecție* definit ca fiind fracțiunea din curentul total datorit injecției electronilor (γ_n) sau golurilor (γ_p). Astfel, în cazul electronilor:

$$\gamma_n = \frac{j_n}{j_n + j_p} = \frac{1}{1 + \frac{j_p}{j_n}} = \frac{1}{1 + \frac{eD_n p_n}{eD_p n_p} \frac{L_p}{L_n}}$$
(7.77)

Relația 7.77 poate fi scrisă sub o formă mai simplă dacă ținem seama de relațiile lui Einstein din care rezultă $D_n/D_p = \mu_n/\mu_p$ precum și de faptul că $n_p/p_n = n_n/p_p$ (deoarece $n_pp_p = n_np_n = n_i^2$). Se obține:

$$\gamma_n = \frac{1}{1 + \frac{e\mu_p n_p L_p}{e\mu_n n_n L_n}} = \frac{1}{1 + \frac{\sigma_p L_p}{\sigma_n L_n}}$$
(7.78)

Relația 7.78 arată faptul că factorul de injecție depinde de conductibilitățile semiconductorilor și de lungimile de difuzie. Dacă $\sigma_n \gg \sigma_p$ atunci $\gamma_n = 1$ și curentul de injecție este datorat electronilor.



Figura 7.10: Poziția cuasinivelelor Fermi în modelul propus de Schockley în condițiile aplicării unei tensiunidirecte (a), respectiv inverse (b).

Pe baza unor considerații similare se poate arăta că factorul de injecție datorat golurilor este:

$$\gamma_p = \frac{1}{1 + \frac{\sigma_n L_n}{\sigma_p L_p}} \tag{7.79}$$

În final vom sublinia faptul că teoria propusă de Schockley are drept consecință prelungirea, fără modificare, a cvasinivelelor Fermi până la marginea stratului; ea este aplicabilă în condițiile în care au fost neglijate recombinările în stratul de baraj, adică în ipoteza că $W \leq L_n, L_p$. Fig. 7.10 ilustrează variația cvasinivelelor în cazul în care, pe joncțiune se aplică tensiunea directă (a), respectiv tensiunea inversă (b). La distanțe $x > x_B, x < x_A$ cuasinivelele variază lent datorită recombinărilor și revenirii în starea de echilibru.

În cazul aplicării tensiunii directe, cuasinivelul Fermi pentru goluri \mathcal{F}'_p în punctul $x = x_B$ este cu eV mai aproape de banda de valență decât \mathcal{F}_n fapt care face ca concentrația golurilor minoritare să crească cu factorul $\exp(eV/k_BT)$. În cazul aplicării tensiunii inverse, \mathcal{F}'_p este mai departe cu eV de banda de valență decât \mathcal{F}_n iar concentrația golurilor minoritare scade cu factorul $\exp(-eV/k_BT)$. Considerații similare se pot face și cu privire la electronii minoritari.

În cazul unor semiconductori slab dopați sau cu timpi de viață foarte mici ai purtătorilor este necesar să se țină seama și de un curent de generare - recombinare, care se adaugă la curentul de difuzie. În acest caz cuasinivelele Fermi prezintă o variație monotonă, distanța dintre ele în mijlocul joncțiunii fiind egală cu $\mp eV$. Un studiu mai extins al diferitelor tipuri de joncțiuni p-npoate fi urmărit în diferite tratate specifice [5, 7, 17].

Capitolul 8

Proprietăți optice ale semiconductorilor

8.1 Considerații generale

În acest capitol va fi discutată interacția radiației electromagnetice cu semiconductorii în cazul în care lungimea de undă a acesteia este în domeniul vizibil.

Pentru a înțelege fenomenele optice este necesar să se cunoască poziția nivelelor energetice în semiconductoare și, în special, structura de bandă și poziția nivelelor de impuritate.

Interacția radiației electromagnetice cu solidele comportă diverse procese în care sunt implicați fotonii.

În primul rând, datorită fotonilor incidenți, electronii pot să părăsească solidul. În acest caz apare efectul fotoelectric extern sau fotoemisia. Pe acest fenomen se bazează funcționarea multor dispozitive.

În al doilea rând, ca urmare a iluminării, se poate modifica și conductivitatea electrică. Acest efect apare datorită tranzițiilor

optice bandă-bandă sau bandă-nivel de impuritate. Se generează astfel un surplus de purtători. Acesta este efectul fotorezistiv sau fotoconducția. Este posibil să se obțină și o fototensiune în interiorul unui semiconductor omogen sau în vecinătatea unei joncțiuni p-n. Acesta este efectul fotovoltaic. Aceste efecte sunt utilizate în diferite dispozitive practice cum ar fi detectoarele de infraroșu sau celulele solare.

În al treilea rând, o substanță care absoarbe energie cedează în general o parte din energia absorbită fotonului. Acest fenomen poartă denumirea de luminiscență și comportă în general două etape: 1) excitarea electronilor în stări cu energii superioare și 2) eliberarea acestei energii de către electronii excitați sub formă de radiație electromagnetică. Dacă procesul de emisie are loc în timpul excitației, el poartă denumirea de fluorescență. Dacă procesul de emisie are loc după excitație, el poartă denumirea de fosforescență (în literatura engleză se utilizează termenii "phosphorescence" ori "afterglow").

Materialele luminiscente se numesc în general "fosfori", fără a exista vreo legatură cu elementul chimic implicat. Majoritatea acestora aparțin compușilor $A_{II}B_{VI}$, cum ar fi ZnS sau CdS și conțin în cantități infime impurități denumite "activatori" pentru a produce luminiscență.

Pentru a produce luminiscența au fost concepute diferite procedee cum ar fi: bombardamentul electronic într-un tub de raze catodice, excitația optică cu un laser cu rubin sau aplicarea unui câmp electric în compuși de tip $A_{III}B_V$ (cum ar f i arsenura de galiu). Acest fenomene vor fi examinate pe larg în capitolul următor.

8.2 Teoria clasică a proprietăților optice

Prima teorie elaborată pentru a explica propagarea luminii în solide s-a bazat pe electrodinamica clasică. Teoria clasică a proprietăților optice se bazează pe ecuațiile lui Maxwell.

Într-un mediu în care nu există electroni liberi (ca de pildă cazul semiconductorilor) aceste ecuații au forma:

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

$$\nabla \vec{D} = 0$$

$$\nabla \vec{B} = 0$$
(8.1)

Admiţând că semiconductorul este omogen și izotrop, ecuațiile de material capătă forma:

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H}$$

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}$$

(8.2)

unde ε este permitivitatea electrică, iar μ este permeabilitatea magnetică.

În aceste condiții, din ecuațiile 8.1 și 8.2 rezultă, în medii nemagnetice după cum se știe, ecuația undelor:

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu_0 \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \mu_0 \varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}$$
(8.3)

care diferă de ecuația undelor din spațiul liber sau de ecuația undelor din medii nedisipative:

$$\nabla^2 \vec{E} = \varepsilon \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \tag{8.4}$$

Ecuații asemănătoare se obțin și pentru \vec{H} . Substituind $\vec{E} = \vec{E}_o \exp(i\omega t)$ în Ec. 8.3 și 8.4 se obține:

$$\nabla^2 \vec{E}_0 + \left(\varepsilon \mu_0 \omega^2 - i\omega \mu_0 \sigma\right) \vec{E}_0 = 0 \tag{8.5}$$

şi

$$\nabla^2 \vec{E}_0 + k^2 \vec{E}_0 = 0 \tag{8.6}$$

unde $k^2=\omega^2\varepsilon\mu_o=\omega^2/v^2$ este vectorul de undă, iar $v=\sqrt{1/\varepsilon\mu_o}$ este viteza de propagare.

Soluția ecuației undelor 8.5 se obține ușor dacă se introduce vectorul de undă complex

$$\widetilde{k^2} = \varepsilon \mu_0 \omega^2 - i \omega \mu_0 \sigma \tag{8.7}$$

care se poate scrie și în felul următor

$$\widetilde{k} = k - \frac{i\alpha}{2} \tag{8.8}$$

unde α poartă denumirea de coeficient de absorbție.

Din Ec. 8.7 și 8.8 se obțin relațiile dintre partea reală și imaginară a vectorului de undă și care depind de parametrii semiconductorului:

$$k^{2} - \frac{\alpha^{2}}{4} = \varepsilon \mu_{0} \sigma \qquad (8.9)$$
$$k\alpha = \omega \mu_{o} \sigma$$

Soluția ecuației unidimensionale pentru un
de plane se obține din Ec.8.3și este dată de expresia:

$$E(z,t) = Ae^{-\frac{\alpha z}{2}}e^{i(\omega t - kz)} + A^* e^{-\frac{\alpha z}{2}}e^{-i(\omega t - kz)}$$
(8.10)

Ecuația 8.10 reprezintă o undă liniar polarizată care se propagă în direcția z. Introducând intensitatea undei, care este dată de o relație de forma $I \cong \vec{E}\vec{E}^*$ se obține:

$$I = I_0 e^{-\alpha z} \tag{8.11}$$

Aceasta este binecunoscuta lege a lui Lambert, care descrie procesele de absorbție în medii disipative; aceasta arată că coeficientul de absorbție α al unui mediu este definit ca fiind valoarea reciprocă a distanței pentru care intensitatea undei descrește cu factorul e.

Soluția Ec. 8.3 poate fi exprimată și prin introducerea indicelui de refracție $n = ck/\omega$ unde c este viteza de propagare a undelor electromagnetice în spațiul vid. În cazul mediilor disipative se introduce indicele de refracție complex. Utilizând relațiile 8.7 și 8.8 se obține:

$$\widetilde{n^2} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} - \frac{i\sigma}{\omega\varepsilon_0} \tag{8.12}$$

unde:

$$\widetilde{n} = n - i\varkappa \tag{8.13}$$

 \varkappa poartă denumirea de coeficient de extincție. Constantele optice n și \varkappa satisfac relațiile:

$$n^2 - \varkappa^2 = \varepsilon_r \tag{8.14}$$

$$2n\varkappa = \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} \tag{8.15}$$

În 8.14 ε_r este constanta dielectrică.

Să considerăm o undă plană care cade normal pe suprafața de separare a două medii dintre care cel de-al doilea are indicele de refracție \tilde{n} . La limita de separare o parte din unda incidentă este reflectată și o parte refractată. În primul, mediu câmpurile electrice incident, respectiv reflectat sunt date de expresiile:

$$E_i = E_1 \exp[i\omega(t - \tilde{n}z/c)] \tag{8.16}$$

$$E_r = E_2 \exp[i\omega(t + \tilde{n}z/c)] \tag{8.17}$$

În cel de-al doilea mediu, câmpul electric transmis este:

$$E_t = E_0 \exp\left[i\omega(t - \frac{\widetilde{n}z}{c}\right] \tag{8.18}$$

Utilizând ecuațiile de continuitate pentru componentele: transversale ale câmpurilor electric și magnetic se obține:

$$E_0 = E_1 + E_2 \tag{8.19}$$

$$\tilde{n}E_0 = E_1 - E_2 \tag{8.20}$$

Atunci coeficienții de reflexie și de transmisie r și t, definiți ca fiind rapoartele dintre câmpul electric reflectat, respectiv transmis și cel incident sunt:

$$r = E_2/E_1 = (1 - \tilde{n})/(1 + \tilde{n}) = (1 - n + i\varkappa)/(1 + n - i\varkappa) \quad (8.21)$$
$$t = E_0/E_1 = 2/(1+\tilde{n}) = 2/(1+n-i\varkappa)$$
(8.22)

Din 8.21 $\,$ și 8.22 se pot obține reflectanța, respectiv transmitanța.

$$R = \frac{(n-1)^2 - \varkappa^2}{(n+1)^2 + \varkappa^2}$$
(8.23)

$$T = \frac{4}{\left(1+n\right)^2 + \varkappa^2} \tag{8.24}$$

Din 8.18 rezultă că amplitudinea lui \vec{E} și, se poate afirma că și amplitudinea lui \vec{H} , descresc cu factorul $\exp(-i\omega\varkappa z/c)$. Din relația 8.10 se obține:

$$\frac{\alpha}{2} = \frac{\omega \varkappa}{c}$$

Menționăm ca α depinde de lungimea de undă deoarece:

$$\alpha = \frac{2\omega\varkappa}{c} = 4\pi\frac{\varkappa}{\lambda}$$

Atât R cât și T depind de lungimea de undă a radiației incidente.

Funcțiile $R(\lambda)$ și $T(\lambda)$ poartă denumirea de spectre de reflexie, respectiv de transmisie.

Deoarece în teoria clasică, care se bazează pe ecuațiile lui Maxwell, $n, \varepsilon \neq \sigma$ sunt considerate constante, funcțiile $R(\lambda) \neq T(\lambda)$ nu se pot obține în cadrul acestei teorii. Aceste relații de dispersie au fost obținute pentru prima dată de Lorentz, care a aplicat o teorie microscopică. Expresii mai exacte se pot obține prin aplicarea mecanicii cuantice.



Figura 8.1: Variația cu lungimea de undă a coeficientului de absorbție α pentru un semiconductor oarecare.

În Fig. 8.1 sunt date caracteristicile principale ale funcției $\alpha(\lambda)$ pentru un semiconductor oarecare. Se constată că apar trei tipuri distincte de fenomene de absorbție care pot fi atribuite următoarelor procese fizice:

1). În domeniul ultraviolet, absorbția se datorește polarizației electronice, care dă naștere unei componente a densității de curent care este în fază cu câmpul \vec{E} .

2). În domeniul vizibil și infraroșu apropiat, absorbția corespunde excitației optice a electronilor din banda de valență în banda de conducție. Deoarece intervalul energetic interzis diferă de la material la material, există o lungime de undă critică pentru care acest tip de absorbție are loc și care este denumită "creastă de absorbție" (absorption edge).

3). În domeniul frecvențelor joase, absorbția se datorește purtătorilor liberi din semiconductor. Ca și în cazul metalelor (unde aceste procese sunt mult mai importante), electronii "liberi"

absorb radiația electromagnetică datorită proprietăților lor de conducție.

Procesele (1) și (3) pot fi tratate clasic în timp ce procesul (2) poate fi descris numai abordând metodele mecanicii cuantice.

8.3 Teoria microscopică a proceselor de absorbție

Conform teoriei microscopice a polarizabilității electronice, electronul este legat elastic de nucleu și poate fi deplasat de un câmp electric. Ecuația de mișcare are forma generală:

$$m\ddot{x} = -\gamma x - \beta \dot{x} - e\mathcal{E}\exp\left(i\omega t\right) \tag{8.25}$$

unde *m* este masa electronului, γ este un coeficient de elasticitate, $\beta \dot{x}$ este o forță de amortizare, ω este pulsația câmpului alternativ iar $\omega_0 = \sqrt{\gamma/m}$ este pulsația proprie de oscilație. Dacă câmpul electric variază sinusoidal în timp polarizabilitatea electronică este un număr complex iar părțile reală respectiv imaginară ale acesteia sunt date de expresiile:

$$\alpha_{e}^{\prime} = \frac{e^{2} (\omega_{0}^{2} - \omega^{2}) / m \varepsilon_{0}}{(\omega_{0}^{2} - \omega^{2})^{2} + \left(\frac{\omega\beta}{m}\right)^{2}}$$

$$\alpha^{\prime\prime} = \frac{e^{2} \omega\beta / m^{2} \varepsilon_{0}}{(\omega_{0}^{2} - \omega^{2})^{2} + \left(\frac{\omega\beta}{m}\right)^{2}}$$
(8.26)

Între constanta dielectrică ε_r și polarizabilitatea α_e există următoarea dependență:

$$\varepsilon_r = 1 + N\alpha_e \tag{8.27}$$



Figura 8.2: Dependența de frecvență a funcțiilor $n^2 - \varkappa^2$ și $2n\varkappa$.

unde N este numărul de electroni din unitatea de volum care contribuie la polarizație. Deoarece $\varepsilon_r = \tilde{n^2}$, după câteva operații rezultă:

$$n^{2} - \varkappa^{2} = 1 + \frac{Ne^{2}}{m\varepsilon_{0}} \frac{(\omega_{o}^{2} - \omega^{2})}{(\omega_{o}^{2} - \omega^{2})^{2} + (\omega\beta/m)^{2}} \qquad (8.28)$$
$$2n\varkappa = \frac{Ne^{2}}{m\varepsilon_{o}} \frac{\omega\beta/m}{(\omega_{o}^{2} - \omega^{2})^{2} + (\omega\beta/m)^{2}}$$

Variația cu frecvența a expresiilor $n^2 - \varkappa^2$ și $2n\varkappa$ este reprezentată în Fig. 8.2. Se constată că apar patru regiuni distincte, în funcție de soluțiile pentru *n*, respectiv \varkappa din Ec. 8.28. Pentru simplificare, vom presupune că pentru frecvențele $\omega < \omega_1$ și $\omega > \omega_2$, valoarea lui $2n\varkappa$ este mult mai mică decât $n^2 - \varkappa^2$ astfel încât $2n\varkappa$ este practic zero. Această aproximație corespunde unui mediu neabsorbant. Într-un astfel de caz, fie n = 0, fie $\varkappa = 0$ în funcție de semnul expresiei $n^2 - \varkappa^2$, care poate fi mai mare sau mai mică decât zero.

În domeniul frecvențelor joase $n \neq 0$ și $\varkappa = 0$, iar mediul este transparent. Când ω descrește, valoarea lui n^2 (obținută din Ec. 8.28), tinde către valoarea constantă $1 + Ne^2/m\varepsilon_o\omega_0^2$. Pentru siliciu se obține $n^2 = 12$, rezultat care este în bună concordanță cu valoarea constantei dielectrice la frecvențe joase.

În regiunea în care $\omega_2 < \omega < \omega_3$ se obține $n^2 - \varkappa^2 < 0$. Un astfel de mediu are o constantă dielectrică negativă. El este un mediu total reflectător, fapt care rezultă și din aceea că Ec. 8.7 nu are soluții sub formă de undă când $\varepsilon_r < 0$.

În regiunea a patra unde $\omega > \omega_3$ constatăm că $n \neq 0$ și $\varkappa = 0$. Un astfel de mediu este transparent pentru frecvențele implicate.

Fie un solid în care există N_j atomi pe unitatea de volum, fiecare având f_j sarcini de tip e_j . Frecvențele oscilatorilor vor fi, în acest caz, diferite; le vom nota cu ω_{0j} . Efectuând un calcul similar celui aplicat pentru a deduce Ec. 8.28, se obține:

$$n^{2} - \varkappa^{2} = 1 + \sum \frac{f_{j} N_{j} e_{j}^{2}}{m_{j} \varepsilon_{o}} \frac{\omega_{oj}^{2} - \omega^{2}}{\left(\omega_{oj}^{2} - \omega^{2}\right)^{2} + \left(\omega\beta/m_{j}\right)^{2}} \qquad (8.29)$$

$$2n\varkappa = \sum \frac{f_j N_j e_j^2}{m_j \varepsilon_o} \frac{\omega\beta/m_j}{\left(\omega_{oj}^2 - \omega^2\right)^2 + \left(\omega\beta/m_j\right)^2}$$
(8.30)

Ecuațiile 8.29 indică faptul că n și $n\varkappa$ sunt dependente de frecvență. Un astfel de solid va prezenta mai multe benzi de absorbție, fiecare din ele corespunzând valorii caracteristice ω_{oj} .

Dacă se aplică teoria cuantică se obțin relații asemănătoare pentru n și $\varkappa n$. Singurul lucru care se modifică este semnificația termenilor f_{j} . În teoria clasică aceștia reprezintă numărul de electroni care se găsesc într-o stare dată. În mecanica cuantică semnificația lui f_j este dată de expresia:

$$f_{jn} = \frac{2m \mid e_j x_{jn} \mid^2 \omega_{jn}}{\hbar^2} = \frac{2m\omega_{jn} \mid d_{jn} \mid^2}{\hbar}$$
(8.31)

care poartă denumirea de "forță a oscilatorului " pentru tranziția $E_j \rightarrow E_n$. d_{nj} este elementul de matrice al momentului electric dipolar indus de câmp iar $\omega_{jn} = (E_j - E_n)/\hbar$ este frecvența corespunzătoare tranziției.

8.4 Absorbția purtătorilor liberi

Absorbția purtătorilor liberi este importantă în metale deoarece concentrația acestora este foarte mare. Totuși, acest fenomen apare și în cazul semiconductorilor deoarece, la o temperatură normală de lucru, există suficient de mulți electroni sau goluri.

Aplicând teoria clasică vom scrie ecuația de mișcare a unui electron într-un câmp electric $E = E_o \exp(i\omega t)$ sub forma:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -eE_o\exp(i\omega t) \tag{8.32}$$

Soluția Ec. 8.32 precum și valoarea momentului electric dipolar p sunt date de expresiile:

$$x = eE/m\omega^2 \tag{8.33}$$

$$p = -ex = -e^2 E/m\omega^2 = \alpha_e E\varepsilon_0 \tag{8.34}$$

unde α_e este polarizabilitatea electronică.

Pentru un gaz electronic, constanta dielectrică este dată de relația

$$\varepsilon_r = 1 + N\alpha_e = 1 - Ne^2/m\omega^2\varepsilon_0 \tag{8.35}$$

unde N este concentrația electronilor liberi. Ecuația 8.35 se poate exprima și în alt mod dacă se introduce frecvența plasmei¹, $f_p = \omega_p/2\pi$ unde:

$$\omega_p^2 = N e^2 / m \varepsilon_o \tag{8.36}$$

Se obține:

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \tag{8.37}$$

Frecvența plasmei depinde de concentrația electronilor. Acest lucru este ilustrat în Tabelul 8.1.

Relația 8.32 este o aproximație grosolană. Într-adevăr, într-un metal sau într-un semiconductor electronul suferă ciocniri inelastice cu vibrațiile rețelei sau cu impuritătile. Din aceste motive viteza sa de transport se va modifica nu numai datorită câmpului ci și ciocnirilor. Dacă τ este timpul liber mijlociu în care viteza de transport a electronului se anulează (timpul de relaxare), ecuația de mișcare a electronului poate fi scrisă astfel:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{eE}{m} - \frac{v}{\tau} \tag{8.38}$$

¹Plasma este un mediu în care particule cu sarcini diferite coexistă în concentrații egale. În plasmă cel puțin una din sarcinile purtătorilor este mobilă. Acesta este cazul electronilor de conducție din metale care au o sarcină negativă egală cu cea pozitivă a resturilor atomice.

Tabelul 8.1

Frecvența plasmei și lungimile de undă corespunzătoare în funcție de concentrația electronilor

$n (cm^{-3})$	10^{22}	10^{18}	10^{14}	10^{10}
$\omega_p \; (rad/s)$	$5,7x10^{15}$	$5,7x10^{13}$	$5,7x10^{11}$	$5,7x10^{9}$
$\lambda_p \ (\mathrm{cm})$	$3,3x10^{-5}$	$3,3x10^{-3}$	$3,3x10^{-1}$	33

Acest caz poate fi rezolvat dacă se utilizează metodele mecanicii cuantice. Totuși putem evita acest lucru obținând un rezultat satisfăcător dacă facem următoarele considerații.

Ecuația de mișcare pentru electronii liberi este similară cu cea pentru electronii legați excepție fiind următoarele:

Pentru electronii liberi nu intervine forța elastică, ceea ce înseamnă că va trebuie să considerăm $\omega_o = 0$ în ecuația de mişcare respectiv în Ec. 8.25. Pe de altă parte, va trebui să ținem seama de ciocnirile inelastice pe care le face electronul cuasiliber. Acest lucru înseamnă că coeficientul β/m , care ia în considerare forța de frecare, trebuie înlocuit cu $1/\tau$. Se obține:

$$n^{2} - \varkappa^{2} = 1 - \frac{Ne^{2}}{m\varepsilon_{o}} \frac{\tau^{2}}{1 + \omega^{2}\tau^{2}}$$

$$2n\varkappa = \frac{Ne^{2}}{m\varepsilon_{o}} \frac{\tau}{(1 + \omega^{2}\tau^{2})\omega}$$

$$(8.39)$$

Introducând ω_p din Ec. 8.36, relațiile 8.39 devin:

$$n^{2} - \varkappa^{2} = 1 - \frac{\omega_{p}^{2}\tau^{2}}{1 + \omega^{2}\tau^{2}}$$

$$2n\varkappa = \frac{\omega_{p}^{2}\tau}{\omega(1 + \omega^{2}\tau^{2})}$$

$$(8.40)$$

Relațiile 8.40 dau dependența de frecvență a părții reale, respectiv imaginare a lui $\widetilde{n^2}$ și se constată următoarele:

1) În domeniul frecvențelor joase, $\omega \ll 1/\tau$ și partea imaginară a lui $\tilde{n^2}$ este cu mult mai mare decât partea reală. Deci $\varepsilon_r < 0$ și mediul este puternic reflectător. Coeficientul de absorbție este proporțional cu conductivitatea electrică deoarece:

$$2n\varkappa \approx \omega_p^2 \tau/\omega = \frac{Ne^2\tau}{m\varepsilon_o\omega} = \frac{\sigma}{\varepsilon_o\omega}$$
(8.41)

Notăm că $\alpha \sim \sigma$ și nu depinde de λ .

2) În domeniul de relaxare unde $1/\tau \ll \omega \ll \omega_p$ putem considera că $\omega \tau \gg 1$ și relațiiile 8.40 pot fi aproximate astfel:

$$n^{2} - \varkappa^{2} = 1 - \frac{\omega_{p}^{2}}{\omega^{2}}$$
 (8.42)

$$2n\varkappa = \frac{\omega_p^2}{\omega^3 \tau} \tag{8.43}$$

Deoarece $\omega_p > \omega$, rezultă $n^2 - \varkappa^2 < 0$, fapt care arată că mediul este puternic reflectător. Coeficientul de absorbție descrește brusc cu ω^3 și este proporțional cu τ^{-1} .

3) În domeniul frecvențelor înalte $\omega \gg \omega_p$ și $n^2 - \varkappa^2$ este întotdeauna pozitiv. Coeficientul de absorbție este proporțional cu λ^2 și poate fi neglijat ($\alpha \approx \omega_p^2 / \omega^2 \tau c \approx \lambda^2$). Un astfel de mediu este transparent. Atunci unda electromagnetică este reflectată când $\omega < \omega_p$ și este transmisă când $\omega > \omega_p$. O astfel de substanță poate fi folosită ca un filtru de radiație "trece-bandă" (High-pass) pentru frecvențele corespunzătoare.

8.5 Teoria cuantică a fenomenelor de absorbție

8.5.1 Absorbția intrinsecă

Tranzițiile optice, care au loc între banda de valență și banda de conducție sunt de o deosebită importanță în studiul proprietăților fundamentale ale semiconductorilor. Într-adevăr, alura curbei de absorbție este determinată de structura de bandă a unui semiconductor implicat în acest fenomen.

Aşa cum s-a arătat experimental și teoretic, structura de bandă a germaniului, respectiv siliciului este destul de complicată. În Ge, marginea de sus a benzii de valență corespunde valorilor $\vec{k}[000]$ din spațiul impulsului în timp ce banda de valență prezintă mai multe minime unul pentru $\vec{k}[000]$, patru la extremitatea $\vec{k}[111]$ și pentru axele echivalente și şase în lungul direcției $\vec{k}[100]$ și a axelor echivalente.

Electronii care sunt excitați din banda de valență în banda de conducție pot să facă tranziții directe sau indirecte (Fig. 8.3).

Conform celor cunoscute din mecanica cuantică într-o tranziție optică este necesar să fie respectate atât legea de conservare a energiei cât și a impulsului (sau, ceea ce este echivalent, a vectorului de undă). Aceste legi de conservare sunt următoarele:

$$\begin{aligned}
\hbar \omega &= E_f - E_i \\
\vec{k}_i &= \vec{k}_f + \vec{q}_f
\end{aligned} \tag{8.44}$$

unde $\hbar\omega$ este energia cuantei emise, E_i , $\vec{k_i}$, E_f , $\vec{k_f}$ sunt valorile inițiale, respectiv finale ale energiei și vectorului de undă al electronului implicat în tranziția optică, iar $\vec{q_f}$ vectorul de undă al radiației electromagnetice.



Figura 8.3: Tranziții directe și indirecte în germaniu.

Mărimea lui \vec{k} este de ordinul lui π/a , a fiind dimensiunile celulei elementare (sau $k = 2\pi/\lambda_e$ unde $\lambda_e = 10^{-7}$ cm), în timp ce $q_f = 2\pi/\lambda_f$ unde λ_f este de ordinul a $10^{-1} - 10^{-5}$ cm. Deci q_f este cu mult mai mic decât \vec{k} și putem să presupunem că:

$$\Delta \vec{k} = \vec{k}_f - \vec{k}_i = 0 \tag{8.45}$$

Relația 8.45 este cunoscută sub denumirea de regulă de selecție pentru tranzițiile electronice din cristale. Ea arată că orice tranziție se realizează pentru același vector de undă. Într-o reprezentare $E(\vec{k})$ tranziția este ilustrată printr-o linie verticală (de exemplu, printr-o săgeată, cum ar fi \vec{a} din Fig. 8.3).

Banda interzisă $\Delta E_0 = E_C - E_V$ reprezintă energia minimă care poate să fie implicată într-un proces de absorbție: ea dă limita (marginea) de absorbție fundamentală a unui spectru. Limita benzii de absorbție este determinată de relația:

$$\omega = \Delta E_0 / \hbar$$

sau:

$$\lambda = hc/\Delta E_0$$

Deoarece h și c sunt constante:

$$\lambda = 1, 24/\Delta E_0 \tag{8.46}$$

În relația de mai sus, λ este exprimat în μ m iar ΔE_0 în electron volți (eV).

În germaniu, banda interzisă directă este de 0,88 eV la 77 K.

Un alt proces de absorbție indicat prin săgeata (b) în Fig. 8.3 se referă la tranziția indirectă. Aceasta corespunde unei tranziții optice provenind de la o stare din partea de sus a benzii de valență într-o stare corespunzătoare unui minim din banda de conducție, care e poziționată la marginea celor patru axe echivalente [111], [111] și [111] din spațiul \vec{k} .

Deoarece rămâne valabilă legea de conservare a impulsului, electronul trebuie să interacționeze cu imperfecțiunile rețelei, cum ar f i fononii sau impuritațile, fapt care face ca acesta să "intre" în spațiul \vec{k} într-o poziție care să corespundă unei tranziții verticale. Într-un astfel de caz, legea conservării energiei impune respectarea relației:

$$\hbar\omega = \Delta E_0 \pm E_{ph} \tag{8.47}$$

semnul \pm indicând faptul că, într-o astfel de tranziție, un fonon poate fi eliberat sau absorbit. În 8.47, E_{ph} este energia fotonului. Deoarece tranziția indirectă este un proces în două etape, probabilitatea de realizare a unui astfel de proces este cu mult



Figura 8.4: Variația coeficientului de absorție cu energia fotonului la diferite temperaturi.

mai mică decât cea a unei tranziții directe. Astfel se explică de ce coeficienții de absorbție care corespund unei tranziții indirecte sunt cu mult mai mici decât cei care corespund regiunii tranzițiilor directe (Fig. 8.4).

Siliciul este un semiconductor cu bandă interzisă indirectă. El are șase minime ale benzii de conducție în lungul celor șase axe echivalente [100].

În siliciu, banda interzisă directă a fost estimată a fi egală cu 2,25 eV. Din aceste motive, nu sunt posibile tranziții directe care să corespundă unei frecvențe în domeniul vizibil.

Este important de semnalat că există tranziții între diferitele minime ale benzilor de valență, cum ar fi între banda cea mai joasă (V_3) și benzile de valență superioare (V_1, V_2) , precum și tranziții între cele două benzi superioare. Aceste tranziții au loc pentru lungimi de undă foarte mici (în domeniul a 3 până la 10 μ m).

8.5.2 Absorbția extrinsecă

Aceste procese se referă la excitarea stărilor de impuritate în semiconductori conținând impurități. Într-o stare localizată, un electron sau un gol poate absorbi un foton, în urma cărui fapt are loc o tranziție într-o altă stare localizată sau liberă. Benzile de absorbție corespunzătoare absorbției extrinseci sunt plasate la frecvențe mai joase decât cele corespunzătoare benzii de absorbție intrinseci. Limita benzii de absorbție este dată de relația:

$$\lambda_{ext} = \frac{1,24}{E_{loc} - E_{ext}} \tag{8.48}$$

unde E_{loc} este energia nivelului de impuritate (localizat) și E_{ext} este energia stării finale.

Funcția de undă a stării localizate este data de expresia:

$$\Psi_l = C \exp\left(-\varkappa\rho\right) \exp\left(-iE_{loc}t/\hbar\right) \tag{8.49}$$

unde $1/2\varkappa$ este distanța la care probabilitatea de a găsi localizat un electron descrește de *e* ori iar $\rho = \left| \vec{r} - \vec{R}_{loc} \right|$. Vectrorul \vec{R}_{loc} reprezintă poziția pe care o are în cristal impuritatea.

Ca urmare a absorbției luminii un electron (sau un gol) suferă o tranziție în starea $E_{ext} = E_{loc} + \hbar \omega$. Această relație corespunde legii conservarii energiei. Legea conservării impulsului se poate obține din teoria generală și, pentru a simplifica lucrurile, din aplicarea principiului de incertitudine:

$$\Delta p \Delta x \ge \hbar$$

Introducând $\Delta x = 1/2\varkappa$ rezultă:

$$k \approx \varkappa \tag{8.50}$$

Această relație arată că în cazul unei absorbții intrinseci, spectrul de absorbție este finit.

Pentru a observa aceste fenomene, trebuie să răcim cristalul la temperaturi foarte scăzute, deoarece, la temperaturi normale, nivelele de impuritate sunt total ionizate sau complet libere. Numai la temperaturi joase este posibilă excitarea electronilor din stările donoare ocupate, în banda de conducție sau din banda de valență pe nivelele acceptoare libere.

Absorbția extrinsecă se face cu generarea unui singur tip de purtători de sarcină. Dacă absorbția se datorește tranzițiilor între nivelele de energie discrete, se obțin benzi de absorbție înguste. În cazul când au loc fotoionizări se constată apariția unor benzi de absorbție extinse.

Acest lucru se deosebește de fenomenele care au loc în cazul când intervine absorbția intrinsecă, deoarece, în acest caz, ca urmare a absorbției sunt generate ambele tipuri de purtători: perechi electron-gol.

În mecanica cuantică se arată că coeficientul de absorbție α , măsurat în vecinătatea crestei (limitei) de absorbție intrinseci este proporțional cu puterea r a diferenței $\hbar \omega - \Delta E_o$, adică:

$$\alpha \sim \left(\hbar\omega - \Delta E\right)^r$$

unde r = 1/2, 3/2 în cazul unor tranziții directe permise, respectiv interzise.

De asemenea, se arată că:

$$\alpha \sim (\hbar\omega - \Delta E \pm \hbar\omega_{fonon})^r$$

în cazul unor tranziții indirecte permise, respectiv interzise².

8.5.3 Absorbția excitonică

Dacă energia fotonului incident este mai mare decât diferența de energie dintre banda de conducție și cea de valență, poate fi generată o pereche electron-gol. Deoarece între electron și gol se manifestă o atracție coulombiană, aceștia formează o stare legată stabilă denumită *stare excitonică*. În condițiile în care intervine o atracție, potențialul de interacție este:

$$U\left(r\right) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon r}$$

unde r este distanța dintre cele două particule și ε permitivitea dielectrică. Dacă se aplică modelul atomului de hidrogen, se pot obține energiile stărilor excitonice; ele sunt date de expresia:

$$E_{ex} = -\frac{m_r^* e^4}{2\hbar^2 (4\pi\varepsilon)^2} \frac{1}{n^2}$$
(8.51)

unde $m_r^* = m_n^* m_p^* / (m_n^* + m_p^*)$ este masa redusă corespunzătoare maselor efective ale electronului, respectiv golului iar *n* numărul cuantic principal.

Nivelele excitonice, precum și tranzițiile optice asociate sunt arătate în Fig. 8.5. Energia stării fundamentale se obține dacă se substituie n = 1 în relația 8.51. Deoarece concentrația excitonilor este foarte mică, se observă numai tranzițiile optice care au loc între marginea de sus a benzii de valență și diferite nivele excitonice.

În Fig. 8.6 este reprezentat coeficientul de absorbție al GaAs în funcție de energia fotonului. Din forma curbei de absorbție se

²Pentru detalii vezi [11].

Banda de conductie



Figura 8.5: Nivele excitonice; E_b este energia de legătură a excitonului.

pot obține intervalul energetic interzis ΔE_0 și energia de legătură a excitonului $E_b = E_C - E_1$. Acestea au valorile $\Delta E_0 = 1,521$ eV și $E_b = 0,0034$ eV. Ultimul rezultat poate fi folosit pentru a obține informații cu privire la masele efective.

Pentru ca să poată fi observate stările excitonice legate, trebuiesc satisfăcute două condiții.

În primul rând, ecranarea datorită altor electroni și goluri trebuie să fie neglijabilă; aceasta înseamnă că lungimea de ecranare Debye trebuie să fie cu mult mai mare decât raza Bohr.

În al doilea rând, deoarece E_{ex} este foarte mic, temperatura la care se realizează experiența trebuie să fie foarte joasă ca să poată fi posibilă apariția unei perechi electron-gol într-una din stările legate. În caz contrar, este mai probabilă apariția unei stări ionizate (electron și gol liberi).

Într-un cristal o stare excitonică poate fi descrisă printr-o undă progresivă. Aceasta poartă denumirea de undă excitonică și descrie perechea neutră electron-gol care se propagă prin cristal.



Figura 8.6: Variația coeficientului de absorție în GaAs în funcție de energia fotonului.

8.5.4 Calculul probabilităților de tranziție optice și a coeficientului de absorbție

Pentru a studia influența radiației electromagnetice asupra distribuției electronilor pe diferite nivele energetice se rezolvă ecuația lui Schrödinger temporală:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \tag{8.52}$$

unde \hat{H} este operatorul Hamiltonienei care pentru electronii din solid include nu numai energia cinetică și potențială a electronului ci, și diferite energii de interacție. În prezența unui câmp electromagnetic, cu potențialul vector \vec{A} , hamiltonianul clasic este dat de:

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{xyz} \left(p_x + \frac{eA_x}{c} \right)^2 + U \tag{8.53}$$

unde c este viteza luminii. În general se alege potențialul vector astfel încât $\nabla \vec{A} = 0$. Atunci expresia cuantică a hamiltonianului este:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{e\hbar}{imc}\vec{A} \bigtriangledown + \frac{e^2}{2mc^2} \left(A_x^2 + A_y^2 + A_z^2\right)$$
(8.54)

Primul termen este hamiltonianul neperturbat al sistemului. Deoarece cel de-al treilea termen este cu mult mai mic decât cel de-al doilea, se poate face aproximația următoare:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W} \tag{8.55}$$

unde:

$$\hat{W} = \frac{e\hbar}{imc}\vec{A}\nabla \tag{8.56}$$

este perturbația.

Așa cum se știe, soluția ecuației Schrödinger neperturbate are forma generală

$$\Psi_{k}(q,t) = \Phi_{k}(q) \exp\left(-\frac{iE_{k}t}{\hbar}\right)$$
(8.57)

În relația de mai sus, q a fost introdus în locul coordonatelor spațiale x, y, z, iar E_k este energia stării Ψ_k . Conform teoriei perturbațiilor, soluția Ec. 8.52 este dată de o suprapunere de funcții de undă neperturbate:

$$\Psi(q,t) = \sum_{k} c_k(t) \Psi_k(q,t)$$
(8.58)

Substituind această soluție în Ec. 8.52 și considerând numai două stări cu energiile E_i , E_j obținem:

$$\frac{dc(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} e^{i\omega_0 t} \iint \Phi_i^*(q) \,\hat{W} \Phi_j(q) \,dq \qquad (8.59)$$

unde:

$$\omega_0 = \frac{(E_j - E_i)}{\hbar} \tag{8.60}$$

este frecvența corespunzătoare tranziției respective.

Fie o undă plană care se propagă în direcția z și este polarizată în direcția x. Potențialul vector are forma:

$$\vec{A} = \vec{1}_x A_0 \exp\left[i\left(\eta z - \omega t\right)\right] \tag{8.61}$$

unde $\vec{1}_x$ este versorul direcției x, iar η modulul vectorului de propagare. Introducând perturbația dată de 8.56 în Ec. 8.59 și integrând în raport cu t obținem

$$c(t) = \frac{1}{i\hbar} \frac{1 - e^{i(\omega_0 - \omega)t}}{\omega_0 - \omega} \frac{e\hbar A_0}{mc} \int \Phi_i^* \frac{\partial \Phi_j}{\partial x} e^{i\eta z} . dq \qquad (8.62)$$

Într-un semiconductor, funcțiile de undă unielectronice sunt date de funcțiile Bloch:

$$\Phi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r})e^{i\,\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

Vom nota cu Ψ_i starea din banda de valență cu energia $E_i(\vec{k}_i)$ și partea spațială a funcției de undă $\Phi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k}_i\vec{r})$ și prin Ψ_j o stare din banda de conducție care are energia $E_j(\vec{k}_j)$ și $\Phi_j(\vec{r}) = u_j(\vec{r}) \exp(i\vec{k}_j\vec{r})$. Aceste funcții se vor introduce în Ec. 8.62. Se obține:

$$c(t) = \frac{1}{i\hbar} \frac{1 - e^{i(\omega_0 - \omega)t}}{\omega_0 - \omega} \frac{e\hbar A_0}{mc} \int \Phi_i^* \frac{\partial}{\partial x} \Phi_j e^{i\eta z} dq \qquad (8.63)$$

În relația 8.63 s-a presupus că termenul $\exp(i\eta z)$ este constant deoarece lungimea de undă a luminii este mult mai mare decât distanțele atomice pe care se efectuează integralele. Integrala din relația 8.63 se poate calcula astfel:

În primul rând se face o integrarea pe celula unitate a cristalului admiţând că funcţiile proprii sunt $u_k(\vec{r})$. În al doilea rând, integrarea asupra exponenţialei $\exp(i\vec{k}\vec{r})$ se va înlocui printr-o însumare asupra tuturor celulelor din cristal. Se obţine:

$$c(t) = \frac{1}{i\hbar} \frac{1 - e^{i(\omega_0 - \omega)t}}{\omega_0 - \omega} \frac{e\hbar A_0}{m^2 c} \int u_i^* \frac{\partial u_j}{\partial x} dq \sum_{cristal} e^{i\left(\overrightarrow{k_j} - \overrightarrow{k_i} + \overrightarrow{\eta}\right)\overrightarrow{r}}$$
(8.64)

Suma care se face asupra diferitelor celule este egală cu unitatea dacă $\vec{k}_i = \vec{k}_j + \vec{\eta}$ și egală cu zero când această condiție nu este satisfăcută.

Notăm că această condiție reprezintă și expresia matematică a legii conservării impulsului.

Cu ajutorul relației 8.64 se pot calcula probabilitățile de tranziție; se obține:

$$|c(t)|^{2} = \frac{\sin^{2}(\omega_{o} - \omega)t/2}{(\omega_{0} - \omega)^{2}(t/2)^{2}}t^{2}\frac{e^{2}A_{0}^{2}}{mc^{2}}\left|\int_{cel}u_{i}^{*}\frac{\partial u_{j}}{\partial x}dq\right|^{2}$$
(8.65)

Vom ţine seama că $|c(t)|^2$ este maxim când $\omega = \omega_o$ şi atunci obţinem:

$$E_j(\vec{k}_j) = E_i(\vec{k}_i) + \hbar\omega$$

Această relație reprezintă legea de conservare a energiei.

Relația 8.65 prezintă următoarea inconsistență: deoarece $|c(t)|^2$ depinde de t^2 , probabilitatea pe unitatea de timp ar fi o funcție de timp, fapt care este absurd. Totul se datorește faptului că în realitate nu există unde strict monocromatice. De aceea se va ține seama de faptul că liniile spectrale au o lărgime finită. Atunci, probabilitatea de tranziție va fi dată de o integrală care se extinde pe lărgimea liniei spectrale frecvența variind în intervalul $\nu + d\nu$, $\nu - d\nu$. Considerând o expresie de forma:

$$\int_{\nu_o-\nu}^{\nu_o+\nu} \mid c(t) \mid^2 d\nu$$

sau, dacă se ia în considerare faptul că expresia $|c(t)|^2$ are un maxim foarte pronunțat în jurul valorii ω_o și descrește foarte rapid când $\nu \neq \nu_o$, probabilitatea de tranziție poate fi estimată și cu ajutorul integralei

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left| c(t) \right|^2 d\nu$$

În efectuarea calculelor se va tine seama și de relația:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} d\xi = \pi$$

Rezultă:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |c(t)|^2 d\nu = \frac{e^2 A_0^2 t}{m^2 c^2} \left| \int_{cel} u_i^* \frac{\partial u_j}{\partial x} dq \right|^2 \tag{8.66}$$

În expresia 8.66 vom introduce densitatea de energie electromagnetică, egală cu intensitatea medie:³

$$I\left(\nu\right) = \frac{\varepsilon_r \omega^2 A_0^2}{2\pi c^2}$$

Probabilitatea de tranziție în unitatea de timp este dată atunci de expresia:

$$W = \frac{|c(t)|^2}{t} = \frac{e^2}{2\pi\nu^2 m^2 \varepsilon_r} I(\nu) \left| \int_{cel} u_i^* \frac{\partial u_j}{\partial x} dq \right|^2$$
(8.67)

Din 8.67 se pot obține coeficienții lui Einstein. Astfel, coeficientul de emisie stimulată este:

$$B = \frac{e^2}{2\pi\nu^2 m^2 \varepsilon_r} \frac{1}{3} \sum_{x,y,z} \left| \int_{cel} u_i^* \frac{\partial u_j}{\partial x} dq \right|^2$$
(8.68)

În ceea ce privește coeficientul de emisie spontană, notat în general cu A, acesta depinde de coeficientul de emisie stimulată B conform relației:

$$A = \frac{\omega^3 \hbar}{\pi^2 c^3} B \tag{8.69}$$

Valoarea reciprocă a coeficientului de emisie spontană este timpul de viață τ corespunzător tranziției din starea E_i în starea E_j .

Deoarece fenomenele discutate au loc în cristale, procesele de emisie sau de absorbție depind de masa efectivă a electronului. Cu cât masa efectivă este mai mare, cu atât este mai mică probabilitatea de tranziție, respectiv mai mare timpul de viață.

³Expresia $I(\nu)$ este prezentată în sistemul neraționalizat (Gauss) în care a fost scrisă și ecuația Schrödinger. ε_r este constanta dielectrică.

Dacă se cunoaște probabilitatea de tranziție, coeficientul de absorbție al unui semiconductor se poate calcula în felul următor:

Se presupune că $N(\nu)$ reprezintă densitatea de stări pentru care, într-o tranziție directă, diferența dintre cele două nivele energetice este egală cu $h\nu$. În vecinătatea lui $\vec{k}[000]$ energia electronului din banda de conducție E_1 și energia golului din banda de valență E_2 sunt date de relațiile:

$$E_{1} = E_{C} + \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{c}^{*}}$$

$$E_{2} = E_{V} - \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{v}^{*}}$$
(8.70)

Se ține seama că într-o tranziție directă este respectată legea de conservare a vectorului de undă adică:

$$k_e = k_g = k$$

unde $k_e,\,k_g$ sunt vectorii de undă ai electronului respectiv
 golului.

Tinând seama că $h\nu = E_1 - E_2$ și introducând masa redusă:

$$m_{r}^{*} = \frac{m_{n}^{*}m_{p}^{*}}{m_{n}^{*} + m_{p}^{*}}$$

din 8.70 rezultă:

$$h\nu - \Delta E_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r^*}$$
 (8.71)

Se poate arăta ușor că numărul de stări din intervalul $\nu, \nu + d\nu$ poate fi scris și sub forma:

$$N(\nu)d\nu = \frac{8\pi}{(2\pi)^3}k^2dk$$

Considerând relația 8.71, numărul de stări din intervalul de frecvențe $\nu, \nu + d\nu$ devine:

$$N(\nu)d\nu = \frac{(2m_r^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3}(h\nu - \Delta E_0)^{1/2}hd\nu \qquad (8.72)$$

Fie un fascicul de lumină având intensitatea $I(\nu)$. Descreșterea intensității acestuia pe distanța dx este dată de numărul de tranziții din unitatea de timp înmulțit cu energia absorbită per tranziție și raportat la viteza de propagare a luminii în acel mediu, adică:

$$dI(\nu) = -Wh\nu N(\nu)n\frac{dx}{c}$$
(8.73)

Coeficientul de absorbție este prin definiție:

$$\alpha = -\frac{1}{I}\frac{dI}{dx} \tag{8.74}$$

Substituind în 8.74 relațiile 8.67 și 8.66 se obține:

$$\alpha = \frac{2e^2 (2m_r^*)^{3/2}}{\varepsilon_r cm^3 h\nu} (h\nu - \Delta E_0)^{1/2} \left| \int_{cel} u_i^* \frac{\partial u_j}{\partial x} dq \right|^2$$
(8.75)

Această relație este utilizată pentru a calcula coeficienții de absorbție ai semiconductorilor pentru care sunt cunoscute date specifice privitoare la masele efective sau lărgimea intervalului energetic interzis.

La germaniu, relația 8.75 conduce la rezultatul $\alpha = 4, 4 \times 10^3$ cm⁻¹ care este în bună concordanță cu datele experimentale.

O relație mai puțin specifică dar foarte frecvent folosită, pentru a marca dependența coeficientului de absorbție de lărgimea benzii interzise, este cea care rezultă din 8.75:

$$\alpha = \operatorname{const}(h\nu - \Delta E_0)^{1/2} \tag{8.76}$$

și a cărei formă a fost deja menționată în §8.52.

Capitolul 9

Efecte induse de radiația electromagnetică în semiconductori

9.1 Fotoconductibilitatea

9.1.1 Considerații generale

Fotoconductibilitatea sau efectul fotoelectric intern constă în modificarea rezistenței semiconductorului ca urmare a iluminării. Acest lucru se datorește modificării concentrației purtătorilor de sarcină.

Fotoconductivitatea σ_f se poate exprima astfel:

$$\sigma_f = e\mu_n \delta n + e\mu_p \delta p \tag{9.1}$$

unde δn şi δp sunt concentrațiile în exces ale electronilor, respectiv golurilor, care apar ca urmare a iluminării. Dacă $\sigma_f > 0$ efectul fotoconductiv (fotorezistiv) este pozitiv; dacă $\sigma_f < 0$, efectul este negativ.

Conductivitatea $\sigma_0 = \sigma_d$ care este măsurată în absența iluminării se numește conductivitate de întuneric; ea corespunde echilibrului termic și este dată de expresia:

$$\sigma_d = e n_o \mu_n + e p_o \mu_p \tag{9.2}$$

Conductivitatea totală a semiconductorului este suma dintre conductivitatea de întuneric și cea care apare în prezența iluminării:

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_f \tag{9.3}$$

9.1.2 Generarea și recombinarea purtătorilor

Creșterea concentrației electronilor, respectiv golurilor are loc datorită următoarelor procese:

1. Absorbția intrinsecă. Când semiconductorul este iradiat cu o cuantă de energie $h\nu \ge \Delta E$ iau naștere un electron în banda de conducție și un gol în banda de valență. În acest caz electronii și golurile sunt generați în număr egal și $\delta n = \delta p$.

2. Absorbția datorită excitonilor. Excitonii care apar ca urmare a absorbției luminii constau dintr-o pereche legată electrongol și, în consecință se comportă ca o particulă neutră. Totuși, în cazul în care excitonul a absorbit un surplus de energie, el se poate disocia dând astfel naștere unei perechi electron-gol.

3. Fotoionizarea stărilor localizate. Când semiconductorii posedă impurități cu sarcină, în prezența iluminării, prin fotoionizare, se poate genera un singur tip de purtători de sarcină. Se poate întâmpla uneori ca acești purtători generați prin iluminare să fie în număr mai mare decât purtătorii majoritari și ca urmare semiconductorul să-și schimbe caracterul conductivității. De exemplu, un semiconductor de tip n, poate deveni de tip p când este

iluminat. Acest fapt poate fi pus în evidență experimental; semnul coeficientului Hall și evident al tensiunii Hall se inversează.

Electronii sau golurile în exces tind să se recombine, variația în timp a concentrației lor fiind proporțională cu abaterea de la valoarea de echilibru. Neglijând contribuția curentului de difuzie și ratele de generare, variația în timp a concentrațiilor electronilor, respectiv golurilor sunt date de expresiile:

$$\frac{dn}{dt} = -R_n = -\frac{n - n_o}{\tau_n} \tag{9.4}$$

$$\frac{dp}{dt} = -R_g = -\frac{p - p_o}{\tau_p} \tag{9.5}$$

unde R_n , τ_n , respectiv R_p , τ_p sunt ratele de recombinare și timpii de viață ai electronilor, respectiv golurilor; practic, se constată că $\tau_n \neq \tau_p$.

Recombinarea electronilor sau a golurilor are loc atât în volumul, cât și la suprafața probei. Dacă se notează cu τ_s , τ_v timpii de viață corespunzători recombinării la suprafață, respectiv în volum, timpul de viață determinat experimental este:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_v} \tag{9.6}$$

Verificarea relației se poate face măsurând timpii de recombinare pe probe de dimensiuni diferite. Intervalul de timp τ_v este sensibil la imperfecțiile rețelei și impuritățile din cristal, în timp ce τ_s depinde de dimensiunile probei și de modul de prelucrare a suprafeței¹.

¹La germaniu, rata de recombinare la suprafață variază între 10^6 cm⁻²s⁻¹ și 15 cm⁻²s⁻¹, după cum suprafețele sunt șlefuite sau polisate, respectiv atacate cu reactivi chimici corespunzători.

Există două procese fundamentale prin care are loc recombinarea electronilor și golurilor; acestea sunt ilustrate în Fig. 9.1. În cazul recombinării directe, apare un foton având energia corespunzătoare benzii interzise (Fig. 9.1a). În cel de-al doilea proces, electronii și golurile se recombină indirect, fiind implicate stări intermediare cunoscute sub denumirea de centre de recombinare. Recombinarea directă depinde de proprietățile specifice semiconductorului în timp ce recombinarea indirectă depinde de imperfecțiunile rețelei datorate în special impurităților. Timpii de viață corespunzători celor două procese sunt diferiți. Se demonstrează că în condițiile în care ambele sarcini sunt mobile, probabilitatea de recombinare este mai mică decât în cazul când o sarcină este captată pe un nivel de impuritate. Recombinarea indirectă are loc în două etape: mai întâi electronul din banda de conducție este captat pe nivelul capcană (Fig. 9.1b) și apoi are loc recombinarea acestuia cu un gol, urmată de emisia unui foton (Fig. 9.1c) sau golul din banda de valență este captat pe nivelul de captură și apoi are loc recombinarea cu un electron. În procesele de recombinare directă (intrinsecă) timpii de viață sunt de ordinul secundelor în timp ce în cazul recombinării indirecte (extrinseci) timpii de viața pot fi cu câteva ordine de mărime mai mici.

Procesele de recombinare pot fi radiante sau neradiante, după cum ele sunt însoțite sau nu de emisia unei cuante de energie. În cadrul acestora vom mai menționa și următoarele:

-Recombinarea radiantă excitonică constă în dezexcitarea sau anihilarea excitonilor prin tranziții în spectrul discret sau continuu.

-Recombinarea radiantă donor-acceptor, se datorește interacțiilor impurităților cu sarcini diferite. Energia de ionizare a donorilor este micșorată datorită atracției pe care o exercită acceptorul vecin. Un astfel de tip de recombinare este specific materialelor



Figura 9.1: Reprezentarea schematică a celor două procese de recombinare fundamentale (a) recombinarea intrinsecă, (b) și (c) recombinarea extrinsecă.

luminiscente.

9.1.3 Considerații teoretice

Pentru a descrie fotoconductivitatea este necesar să cunoaștem variația în timp a concentrației purtătorilor de sarcină. Din ecuațiile de continuitate se obțin pentru electroni, respectiv goluri, relațiile:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{1}{e} \nabla \vec{j}_n + G_n - \frac{n - n_0}{\tau_n}$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{e} \nabla \vec{j}_p + G_p - \frac{p - p_0}{\tau_p}$$
(9.7)

unde G_n și G_p sunt ratele de generare ale purtătorilor de sarcină de tip n, respectiv de tip p, iar τ_n , τ_p timpii de viață ai purtătorilor respectivi.

Presupunând că prin semiconductor nu trece curent, adică

 $j_n = j_p = 0$, ecuațiile 9.7 se simplifică și se obține:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G_n - \frac{n - n_0}{\tau_n}$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G_p - \frac{p - p_0}{\tau_p}$$
(9.8)

În cazul staționar $\partial n/\partial t = \partial p/\partial t = 0$ și din 9.8 rezultă:

$$n - n_0 = \delta n = G_n \tau_n$$

$$p - p_0 = \delta p = G_p \tau_p$$
(9.9)

Ecuațiile 9.9 sunt cunoscute sub denumirea de primele ecuații caracteristice ale efectului fotoconductiv. După cum se va vedea ulterior, ele determină dependența fotoconducției de intensitatea luminii și de lungimea de undă.

Rata de generare G depinde de intensitatea lumini
iJși de coeficientul de absorbție α
deoarece:

$$dJ = -\alpha J dx$$

și, pe unitatea de volum:

$$-\frac{dJ}{dx} = \alpha J \tag{9.10}$$

Introducând fluxul de fotoni prin relația $q = J/\hbar\omega$, unde $\hbar\omega$ este energia fotonului, rezultă din 9.10 că numărul de fotoni absorbiți în unitatea de volum și în unitatea de timp este:

$$q_1 = -\frac{1}{\hbar\omega}\frac{dJ}{dx} = \frac{\alpha J}{\hbar\omega} = \alpha q$$

Să presupunem că fiecare foton absorbit generează un purtător liber cu probabilitatea η ; aceasta înseamnă că ηq_1 reprezintă rata de generare a purtătorului. Atunci:

$$G_n = \eta_n q_1 = \eta_n \alpha q \qquad (9.11)$$

$$G_p = \eta_p q_1 = \eta_p \alpha q$$

unde η_n, η_p se numes c randamentele cuantice de fotoionizare sau eficacitățile cuantice de ionizare.

Valorile η_n , η_p pot fi determinate experimental prin măsurarea concentrațiilor δn , δp . Uneori acestea sunt mai mari decât unitatea: aceasta înseamnă că efectele secundare sunt importante prin contribuția pe care o au în generarea unor noi purtători de sarcină.

Deci fotocurentul se poate exprima sub forma:

$$j_f = \sigma_f \mathcal{E} = e\mu_p \left(\eta_p \tau_p + b\eta_n \tau_n\right) \alpha q \mathcal{E}$$
(9.12)

unde $b = \mu_n / \mu_p$.

Intensitatea câmpului electric poate fi exprimată în funcție de timpul în care purtătorii traversează proba. Într-adevăr, dacă presupunem că semiconductorul are lungimea l și i se aplică o tensiune V, atunci $\mathcal{E} = V/l$. Introducând vitezele de transport:

$$v_p = \mu_p \mathcal{E} = \mu_p V/l,$$

$$v_n = -\mu_n \mathcal{E} = -\mu_n V/l$$

și timpul de deplasare pentru electroni și goluri:

$$t_n = l/v_n \quad , \quad t_p = l/v_p$$

se obține:

$$\mathcal{E} = \frac{v_p}{\mu_p} = \frac{l}{\mu_p t_p} = -\frac{l}{\mu_n t_n}$$

și în loc de 9.12:

$$j_f = e\left(\eta_p \frac{\tau_p}{t_p} + \eta_n \frac{\tau_n}{t_n}\right) l\alpha q \qquad (9.13)$$

Considerând un semiconductor cu secțiune
a ${\cal S},$ fotocurentul este:

$$I_f = j_f S l$$

iar numărul total de fotoni absorbiți în întregul volum este $q_v = \alpha q l S$. Atunci curentul total se mai poate scrie:

$$I_f = eq_v A' \tag{9.14}$$

unde:

$$A' = \eta_n \frac{\tau_n}{t_n} + \eta_p \frac{\tau_p}{t_p}$$

Ecuația 9.14 se poate exprima și în alt mod. Dacă se admite că $\eta_n = \eta_p = \eta$ atunci rata totală de generare este:

$$G = q_v \eta \tag{9.15}$$

iar fotocurentul este:

$$I_f = eGA'' \tag{9.16}$$

unde:

$$A'' = \frac{\tau_n}{t_n} + \frac{\tau_p}{t_p} \tag{9.17}$$

poartă denumirea de factor de amplificare.

Ecuația 9.17 poartă denumirea de cea de-a doua relație caracteristică a efectului fotoelectric.

Cu ajutorul relației 9.17 se poate determina eficacitatea cuantică η care depinde de energia fotonului. În Fig. 9.2 este dată dependența spectrală a eficacității cuantice în germaniu. Se poate



Figura 9.2: Dependența spectrală a eficacității cuantice pentru germaniu.

constata că η este practic egal cu unitatea până la 2,7 eV pentru ca apoi să crescă brusc când energia fotonului este mai mare. Acest fenomen are următoarea explicație:

Când cuantele au energii mici, sunt generate perechi electrongol dacă $\hbar \omega \geq \Delta E_0$, (unde ΔE_0 este lărgimea benzii interzise în germaniu). Se poate arăta că $\eta = 1$, atâta timp cât $\hbar \omega \geq \Delta E_0$, (admiţând cazul în care $m_n^* = m_p^*$). Când $\hbar \omega > 3\Delta E_o$ electronii și golurile capătă suficientă energie încât să devină "particule fierbinți" și să fie capabile să realizeze ionizări prin impact. Aceste efecte secundare sunt responsabile pentru apariția unor eficacități cuantice mai mari decât unitatea.

Dependența fotocurentului de intensitatea luminoasă este o funcție de mecanismul de recombinare. Pentru a arăta acest lucru, vom face următoarele ipoteze simplificatoare.

În primul rând, așa cum rezultă din 9.11, rata de generare G depinde de intensitatea luminii și putem scrie G = BJ.

În al doilea rând, termenul $(n - n_0)/\tau_n$ corespunde ratei de recombinare R, care depinde de concentrația purtătorilor. Dacă se consideră că are loc un proces de recombinare intrinsecă (bandă

- bandă) se poate presupune că R = Anp, unde A este o constantă (denumită și coeficient de recombinare).

Neglijând curentul de difuzie în 9.4, ecuația care dă variația în timp a concentrației purtătorilor are forma:

$$\frac{d\delta n}{dt} = G_0 + G - R \tag{9.18}$$

unde prin G_0 s-a notat rata de generare termică de echilibru. La echilibru, $\delta n = 0$, deoarece $n = n_0$. Notând cu $r = R - G_0$, rata netă de recombinare și observând că $G_0 = R_0 = An_0p_0$, rezultă:

$$\frac{d\delta n}{dt} = G - r \tag{9.19}$$

unde:

$$r = A(np - n_0 p_0) (9.20)$$

Substituind $n = n_0 + \delta n$, $p = p_0 + \delta p$ în 9.20 și presupunând că $\delta p = \delta n$ rezultă $r = A(n_0 + p_0 + \delta n)\delta n = \delta n/\tau$, de unde:

$$\tau = \frac{1}{A(n_o + p_o + \delta n)} \tag{9.21}$$

Două cazuri extreme prezintă un interes deosebit:

1. Cazul în care $\delta n \ll (n_0 + p_0)$.

Această situație corespunde unui nivel de injecție mic, caracterizat prin abateri nesemnificative ale concentrațiilor purtătorilor de la valorile de echilibru. În această categorie intră semiconductorii cu ΔE mic, aflați la temperaturi medii când n_0 , p_0 au valori mari, iar $\tau \approx 1/A(n_0 + p_0)$ este practic constant. În condițiile precizate, ecuația 9.19 devine:

$$\frac{d\delta n}{dt} = -\frac{\delta n}{\tau} + G \tag{9.22}$$
și are soluția:

$$\delta n = G\tau [1 - \exp(-t/\tau)] \tag{9.23}$$

Când t are valori mari se atinge regimul staționar și:

$$\delta n = \delta n_{st} = G\tau \tag{9.24}$$

Regăsim astfel ecuația 9.9, denumită prima ecuație caracteristică a fotoconductibilității.

Dacă după atingerea echilibrului staționar se întrerupe iluminarea (G = 0), ecuația 9.19 are soluția:

$$\delta n = \delta n_{st} \exp(-t/\tau)$$

Se constată că relaxarea fotoconducției se face după o lege exponențială cu constanta de timp τ , care este timpul de relaxare al purtătorului.

Aceste aspecte sunt ilustrate în Fig. 9.3, care arată variația fotocurentului $(j_f \sim \sigma_f \sim \delta n)$ când semiconductorul este supus unor pulsuri dreptunghiulare de lumină. Fenomene similare au loc și când pe semiconductor se aplică pulsuri dreptunghiulare de tensiune. Pe aceste considerente se bazează unele metode de măsură a timpului de viață al purtătorilor.

În ceea ce privește dependența fotoconducției de intensitatea luminoasă, vom observa că $I_f \sim \sigma_f \sim \delta n$ astfel că din 1.20 se obține:

$$I_f \sim G\tau = BJ\tau \tag{9.25}$$

Această relație arată că intensitatea curentului este proporțională cu intensitatea luminoasă. Relația nu este satisfăcută pe deplin în cazurile reale, fapt care se explică și prin aceea că modelul teoretic este simplificat deoarece nu au fost luate în considerare și alte mecanisme de recombinare.



Figura 9.3: Variația curentului fotoelectric când semiconductorul este supus unor pulsuri dreptunghiulare de lumină.

2. În cazul când $\delta n \gg (n_0 + p_0)$ nivelul de injecție este mare. El este întâlnit la materiale cu ΔE mare, la temperaturi scăzute când concentrațiile n_0 , p_0 sunt mici. În acest caz, $r \approx A(\delta n)^2$ și ecuația 9.19 devine:

$$\frac{d(\delta n)}{dt} = G - A(\delta n)^2 \tag{9.26}$$

și are soluția:

$$\delta n = \sqrt{G/A} \operatorname{th}(t\sqrt{AG}) \tag{9.27}$$

Constatăm că pentru un timp foarte mare $(t \to \infty), \ \delta n = \delta n_{st} = \sqrt{G/A}.$

Când iluminarea este întreruptă (G=0), soluția ecuației 9.26 este:

$$\delta n = \frac{\delta n_0}{1 + At\delta n_0} = \frac{\delta n_{st}}{1 + t\sqrt{AG}} \tag{9.28}$$

deoarece:

$$\delta n_0 = \delta n_{st} = \sqrt{G/A} \tag{9.29}$$

Expresia $\tau = 1/(A\delta n)$ are dimensionile unui timp dar nu reprezintă un timp de viață în sens adevărat decât în cazul unui regim staționar când pentru $t \to \infty$ se obține $\tau_{st} = 1/\sqrt{AG}$.

În acest caz, se constată că curentul fotoelectric depinde de puterea 1/2 a intensității luminoase. Într-adevăr, din 9.24 și 9.29 rezultă:

$$I_f \sim \delta n_{st} \sim \sqrt{G/A} \sim \sqrt{B/A} J^{1/2} \tag{9.30}$$

9.1.4 Aplicații ale fotoconductibilității

Din multiplele aplicații ale fotoconductibilității vom menționa numai câteva. Una dintre cele mai simple este fotorezistența. Aceasta este un strat semiconductor plasat între doi electrozi dintre care unul este transparent (Fig. 9.4). Ca urmare a iluminării are loc o creștere a conductibilității conform relației 9.3. Calitatea unei fotorezistențe este dată de raportul $M = \sigma/\sigma_f$, care arată măsura în care conductibilitatea totală crește ca urmare a iluminării. Când fotorezistența este legată în serie cu o sursă de tensiune U, prin circuit trece un curent:

$$I_f = U/R_t \tag{9.31}$$

unde R_t este rezistența totală a dispozitivului supus iluminării. Rezistența R_t se poate pune sub forma:

$$R_t = 1/b\sigma_f \tag{9.32}$$

unde b este un factor de proporționalitate. Atunci 9.31 devine:

$$I_f = b\sigma_f U \tag{9.33}$$



Figura 9.4: Fotorezistență.



Figura 9.5: Fotorezistență de tip "pieptene".

de unde rezultă că fotocurentul este proporțional cu tensiunea aplicată.

Fotorezistențele se realizează din materiale de tip $A^{III}B^V$, cum ar fi: InSb, PbS, PbSe, din germaniu pentru infraroșu sau din CdS, CdSe pentru ultravioletul apropiat. De multe ori, pentru a mări eficacitatea dispozitivului, se depune prin evaporare un electrod metalic sub formă de pieptene (Fig. 9.5).

Monocristale, materiale policristaline sau straturi subțiri ori materiale amorfe sunt utilizate în diferite dispozitive fotoconductoare. Sulfura de cadmiu este folosită în contoare de radiații X sau γ datorită variației sensibile la iradiere a conductibilității.

Vom descrie și o aplicație a fotoconductibilității în tehnica xerografiei.



Figura 9.6: Etape ale procedeului de xerografiere.

Un strat subțire de seleniu amorf, având o rezistivitate de întuneric de ordinul a ~ 10^{18} Ω cm este depus pe o suprafață metalică. Filmul de seleniu este încărcat electric la suprafață prin aplicarea unei descărcări corona de înaltă tensiune, așa cum se arată în Fig. 9.6a. Deoarece seleniul este un semiconductor cu rezistență electrică mare, sarcina rămâne la suprafață. Când are loc o iluminare, regiunile suprafeței iluminate se descarcă. Regiunile neiluminate rămân încărcate (Fig. 9.6b). Pe suprafață se împrăștie o pulbere de rășină (pigmenți). Aceștia se atașează pe regiunile cu sarcină (Fig. 9.6c). Următoarea operație constă în atașarea pe o coală de hârtie a pigmenților și supunerea acesteia unui proces de încălzire. Astfel apare imaginea luminoasă pe hârtie (Fig. 9.6d).

9.2 Luminescența

9.2.1 Considerații generale

În condiții adecvate, mulți izolanți sau semiconductori pot să emită radiații care să aibă o frecvență diferită de cea cu care sunt iluminate. Fenomenul se numește luminescență iar corpurile luminescente "fosfori".

Există diferite moduri în care poate fi indusă luminiscența.

Fosforescența

Fosforescența apare când solidul este iluminat de fotoni. Fotonii emiși au o energie mai mică decât a fotonilor absorbiți.

E lectroluminescența

Electroluminescența apare ca urmare a excitării electronilor din izolator prin aplicarea unor câmpuri electrice intense. Fenomenul a fost descoperit de Destriau (G. Destriau, Journal de Chimie Physique, 33, 620, 1936), substanțele care prezintă acest efect fiind denumite și electroluminofori.

Catodoluminescența

Catodoluminescența apare ca urmare a bombardamentului cu electroni de înaltă energie. Ea apare în oscilografe catodice sau în tuburi de televiziune.

Termoluminescența

Termoluminescența are loc ca urmare a încălzirii solidelor, care se găsesc în stări metastabile. În acest caz, electronii care se găsesc în stări metastabile pot să efectueze tranziții radiative. În funcție de mărimea saltului energetic, frecvențele radiației emise vor avea diferite valori. Un exemplu tipic în care acest fenomen apare este cel al materialelor iradiate în reactoare nucleare sau cu alte tipuri de surse. Termoluminescența este urmărită pentru a obține informații cu privire la natura defectelor introduse prin

iradiere.

Triboluminescența

Triboluminescența este fenomenul de luminescență care apare prin frecare. El este frecvent constatat la majoritatea materialelor plastice.

Chemiluminescența

Chemiluminescența este observată în cazul unor reacții chimice exoterme ca urmare a eliberării energiei sub formă de fotoni și nu pe cale termică.

Cea mai importantă clasă de semiconductori care prezintă fotoconducție sau luminescență sunt compușii de tip $A_{II}B_{VI}$. În cadrul acestui grup, compușii ZnS și CdS au fost cei mai studiați.

Pentru ca un izolant să devină "fosfor" el trebuie să fie" activat", adică să conțină un număr adecvat de impurități, cunoscute sub denumirea de "activatori". De obicei, se introduc și alte tipuri de impurități, denumite "coactivatori", pentru a compensa sarcina activatorului.

Fie un compus, cum ar fi ZnS, activat cu cupru (ZnS:Cu). Ionul monovalent Cu⁺ intră în rețeaua cristalină a sulfurii de zinc substituind ionul de zinc, Zn⁺⁺. Pentru a compensa sarcina se adaugă un coactivator, cum ar fi un ion de Ga³⁺ care va înlocui un ion de Zn²⁺. În acest mod un ion de Cu⁺ și un ion de Ga³⁺ vor fi echivalenți cu doi ioni de Zn²⁺.

În Fig. 9.7 sunt prezentate nivelele energetice ale monocristalului de ZnS activat cu Cu. Se poate dovedi experimental că spectrul de emisie al acestui cristal iluminat, constă din două benzi: una plasată în vecinătatea lungimii de undă de 5230 Å (banda verde) și alta corespunzând lungimii de undă de 4450 Å (banda albastră). Din figură rezultă că cuprul, ca impuritate, acționează ca un centru de recombinare în procesele de emisie. Conform modelului elaborat de Prener și Williams, emisia verde este datorată



Figura 9.7: Nivelele energetice ale monocristalului de ZnS activat cu Cu.

capturii unui electron pe un nivel donor, urmată de recombinarea acestuia cu un gol (care provine din banda de valență) pe cel deal doilea nivel acceptor. Modelul poartă denumirea de modelul centrelor donor-acceptor asociați.

După cum am menționat anterior, în terminologia generală de luminescență trebuie să facem o distincție între fluorescență și fosforescență.

Timpul de viață al unei tranziții atomice (spontane) este de ordinul a 10^{-8} s deci electronul, după ce a fost excitat din starea fundamentală într-o altă stare, efectuează o tranziție spontană în starea fundamentală. Aceasta este caracteristica fenomenului de fluorescență: existența unei tranziții unice, astfel încât fenomenul apare instantaneu.

În cazul când emisia are loc după iluminare, adică este implicată fosforescența, electronul, după ce a fost excitat din starea fundamentală într-o stare cu energie înaltă este captat de o stare metastabilă, denumită capcană de electron. În această stare metastabilă electronul poate rămâne un interval de timp τ (denumit timp de viață) dat de expresia:

$$\frac{1}{\tau} = s \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \tag{9.34}$$

unde s este un factor de proporționalitate constant, iar E intervalul energetic dintre starea metastabilă și următoarea stare cu energie superioară.

Să considerăm un fosfor în care există mai multe nivele metastabile $E_1, E_2, ... E_n$, fiecare dintre acestea având inițial o concentrație de electroni captați $n_{t1}, n_{t2}, ... n_{tn}$. Dacă se presupune că electronii eliberați din aceste capcane participă la fenomenul de luminescență, intensitatea luminescenței la momentul t este dată de relația:

$$I(t) = \sum C\left(\frac{n_{ti}}{\tau_i}\right) \exp\left(\frac{t}{\tau_i}\right)$$
(9.35)

Este posibil să se determine experimental energiile stărilor metastabile E_i , precum și timpii de viață corespunzători τ_i dacă se aplică procedeul denumit termoluminescență.

Substanța luminiscentă (fosforul) se încălzește și se înregistrează intensitatea luminii emise în funcție de temperatură. Temperaturile la care apar maxime în dependența I(T) oferă posibilitatea de a determina valorile energiilor nivelelor de captură (capcanelor). Un exemplu de acest tip este ilustrat în Fig. 9.8.

9.2.2 Aplicații

Cele mai frecvente aplicații ale luminescenței sunt la ecranele tuburilor catodice sau de televiziune.

Fenomenul de luminiscență are aplicații și în realizarea unor contori de scintilație. O particulă nucleară generează un puls



Figura 9.8: Aplicarea fenomenului de termoluminescență pentru a determina energia nivelelor de captură.

de lumină într-un cristal fluorescent. Cristale de KI se folosesc pentru înregistrarea particulelor gama.

Au fost realizate atât celule (condensatoare) electroluminescente, cât și diode luminiscente cu injecție.

Celulele electroluminescente au o inerție mică, un monocromatism înalt dar prezintă o intensitate luminoasă mai mică, comparativ cu sursele incandescente. Structura cea mai simplă a unei astfel de celule este similară cu cea a fotorezistenței: strat electroluminiscent plasat între doi electrozi dintre care unul este transparent. Ele pot fi obținute astfel încât să aibă dimensiuni mari (sub formă de panouri). Pentru realizarea lor se folosesc compuși de tip $A_{II}B_{VI}$, ca de exemplu ZnS activați cu Mn, Al, Cu, Ag, fapt care le conferă, în funcție de activator, o emisie cuprinsă între 4000-6000 Å.

Diodele luminiscente sau LED-urile (Light Emitting Diodes) sunt realizate din joncțiuni p - n sau din contacte metal - semiconductor și au proprietatea de a emite radiații electromagnetice în domeniul vizibil sau infraroșu când li se aplică o tensiune electrică. Principiul de funcționare al acestora se bazează pe electroluminiscență: are loc o injecție a purtătorilor de neechilibru, urmată de o recombinare radiantă. Intensitatea emisiei (determinată de numărul de fotoni emiși și implicit de numărul de purtători care străbat joncțiunea) variază după o lege de forma:

$$I \sim \exp(eV/k_B T)$$

unde V este tensiunea aplicată (1-3 V).

Domeniul spectral de emisie depinde de caracteristicile semiconductorilor (cum ar fi ΔE) precum și de natura impurităților.

S-au realizat LED-uri în roșu din GaP:O și GaAs_{1-x}P_x, în verde din GaP dopat cu N, în albastru din GaN, în infraroșu apropiat (0,6-10 μ m) din compuși de tip A^{III}B^V, cum ar fi InP, InSb, GaAs și în infraroșu îndepărtat (10-40 μ m) din compuși ternari ca PbSnTe, PbSnSe, etc.

LED-urile sunt folosite ca elemente de semnalizare în automatizare, protecție, ca elemente de afișare numerică sau alfanumerică.

9.3 Efectul Dember

Efectul Dember constă în generarea unui câmp electric în interiorul unui semiconductor omogen, care este supus acțiunii unei radiații electromagnetice. El se mai numește și efect fotoelectric intern.

Fie un semiconductor omogen; dacă suprafața semiconductorului este iluminată, se formează în număr egal perechi electrongol. Concentrația acestora este foarte mare în vecinătatea suprafeței și descrește în interiorul semiconductorului. Datorită existenței unui gradient de concentrație, purtătorii de sarcină migrează în interiorul semiconductorului. În majoritatea cazurilor, electronii au o mobilitate mai mare decât golurile și, ca urmare a acestui fapt, suprafața semiconductorului care nu este iluminată, se încarcă negativ, în timp ce suprafața iluminată se încarcă pozitiv. Apare în consecință un câmp electric, care dă naștere unei forțe electromotoare V_D ce poartă denumirea de *tensiune Dember*.

Fenomenul poate fi explicat dacă se iau în considerație relațiile generale care dau densitățile de curent ale electronilor, respectiv golurilor. Pentru a simplifica demonstrația, fără a-i restrânge prin aceasta generalitatea, vom admite că Ox este direcția de deplasare. Atunci, densitățile de curent pentru electroni și goluri sunt date de:

$$j_n = en\mu_n \mathcal{E}_x + eD_n \frac{\partial n}{\partial x} \tag{9.36}$$

$$j_p = ep\mu_p \mathcal{E}_x - eD_p \frac{\partial p}{\partial x} \tag{9.37}$$

În aceste expresii \mathcal{E}_x este câmpul intern generat de distribuția neomogenă de sarcină.

Introducând în 9.36 și 9.37 relațiile lui Einstein:

$$D_n = e\mu_n/k_BT$$

$$D_p = e\mu_p/k_BT$$
(9.38)

densitatea totală de curent este dată de relația:

$$j = j_n + j_p = e\left(n\mu_n + p\mu_p\right)\mathcal{E}_x + \frac{e^2}{k_BT}\left(\mu_n\frac{\partial n}{\partial x} - \mu_p\frac{\partial p}{\partial x}\right) \quad (9.39)$$

În cazul unui semiconductor izolat j = 0, iar din 9.39 se obține câmpul Dember:

$$\mathcal{E}_x = \frac{k_B T}{e} \frac{\left[\mu_p(\partial p/\partial x) - \mu_n(\partial n/\partial x)\right]}{n\mu_n + p\mu_p} \tag{9.40}$$

Pentru a obține tensiunea Dember vom presupune că:

$$\frac{dn}{dx} = \frac{d(\Delta n)}{dx} \tag{9.41}$$

O relație similară este valabilă și pentru goluri. Se poate presupune, de asemenea, că concentrațiile în exces sunt egale, adică $\Delta p = \Delta n$. Deci, tensiunea Dember este dată de expresia:

$$V_D = \frac{k_B T}{e} \int_{x_1}^{x_2} \frac{(\mu_p - \mu_n)}{n\mu_n + p\mu_p} \frac{d(\Delta n)}{dx} dx$$
(9.42)

unde x_1 și x_2 sunt coordonatele marginilor semiconductorului.

 V_D se mai poate exprima și altfel. După cum se știe, conductivitatea unui semiconductor este dată de:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p)$$

iar variația ei datorită difuziei sarcinilor este:

$$\Delta \sigma = e(\mu_n + \mu_p) \Delta n \tag{9.43}$$

Dacă se admite că:

$$\frac{d(\Delta n)}{dx} = \frac{1}{e(\mu_n + \mu_p)} \frac{d(\Delta \sigma)}{dx}$$
(9.44)

se obține în loc de 9.40:

$$\mathcal{E}_x = \left(\frac{k_B T}{e}\right) \left(\frac{\mu_p - \mu_n}{\mu_p + \mu_n}\right) \left(\frac{1}{\sigma}\right) \frac{d\Delta\sigma}{dx} \tag{9.45}$$

Integrând această ecuație rezultă:

$$V_D = \left(\frac{k_B T}{e}\right) \left(\frac{\mu_p - \mu_n}{\mu_p + \mu_n}\right) \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \frac{d\sigma}{\sigma}$$
(9.46)

unde σ_1 , respectiv σ_2 sunt conductivitățile celor două margini ale semiconductorului.

Tensiunea Dember este:

$$V_D = \left(\frac{k_B T}{e}\right) \left(\frac{\mu_p - \mu_n}{\mu_p + \mu_n}\right) \ln \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \tag{9.47}$$

Relația obținută indică faptul că efectul Dember depinde de diferența dintre mobilitățile electronului și golului. Cum aceste diferențe sunt în general destul de mici, tensiunea Dember nu are valori suficient de mari încât să fie interesantă din punct de vedere aplicativ.

9.4 Efectul fotovoltaic

Când o joncțiune p - n este iluminată, perechile electron-gol generate prin absorbția luminii sunt separate de natura unidirecțională a sarcinii spațiale și obligate să circule în circuitul extern. Acest lucru conduce la apariția unei tensiuni electromotoare, efectul produs purtând denumirea de *efect fotovoltaic*. Pe acest efect se bazează funcționarea unor dispozitive fotoelectrice, care transformă energia luminoasă în energie electrică. În această categorie intră fotocelulele (fotoelementele sau dispozitivele fotovoltaice) și fotodiodele. Deosebirea dintre acestea constă în faptul că pentru primele nu se folosește tensiune externă în timp ce pentru celelalte tensiunea externă este necesară



Figura 9.9: Efectul fotovoltaic.

9.4.1 Considerații teoretice. Fotocelule

Fie o joncțiune semiconductoare p - n. Pentru a observa un efect fotovoltaic, joncțiunea trebuie iluminată fie perpendicular, fie paralel cu joncțiunea.

Să presupunem că joncțiunea este iluminată prin regiunea p, așa cum este indicat în Fig. 9.9a. Este bine cunoscut faptul că, datorită câmpului de contact, apare o încovoiere a benzilor energetice în regiunile n și p: acest lucru este indicat în Fig. 9.9b.

Ca urmare a iluminării se creează perechi electron-gol în vecinătatea suprafeței și concentrația lor descrește cu distanța. Dacă distanța d de la punctul în care are loc generarea de perechi și joncțiune este mai mică decât lungimile de difuzie L_n și L_p pentru electroni, respectiv pentru goluri, purtătorii ajung la joncțiune și sunt separați de câmpul de contact. Electronii ajung în regiunea niar golurile se acumulează în regiunea p. Datorită sarcinii spațiale, potențialul barierei de contact se micșorează (Fig. 9.9c) și apare un curent generat de lumină $I_L = AJ_L$ (unde A este aria celulei), care se deplasează în sens opus curentului generat de tensiunea directă a diodei.

Dacă $d \gg L_n$ și $d \gg L_p$ purtătorii nu ajung la joncțiune și nu apare efect fotovoltaic. Rezultă că, pentru ca acest efect să apară, este necesar să se utilizeze semiconductori în care L_n respectiv L_p să fie destul de mari. De asemenea, joncțiunea trebuie să fie poziționată în vecinătatea suprafeței iluminate și să aibă o suprafață destul de mare pentru a putea colecta un flux apreciabil de fotoni.

În absența iluminării, reprezentarea I = I(V) este asimetrică și tipică pentru o joncțiune redresoare. Densitatea de curent corespunzătoare tensiunii directe este dată de expresia:

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \tag{9.48}$$

unde J_0 este densitatea curentului de saturație, adică $J_0 = J_{0n} + J_{0p}$, iar J_{0n}, J_{0p} sunt densitățile de curent de saturație corespunzătoare electronilor, respectiv golurilor.

Deoarece în prezența iluminării dependența curent-tensiune I = I(V) este deplasată așa cum este indicat în Fig. 9.10, curentul este dat de diferența:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV_D}{k_B T}\right) - 1 \right] - I_L \tag{9.49}$$

Când se lucrează în circuit deschis $(I = 0, R = \infty)$ cei doi



Figura 9.10: Caracteristica I(V) a unei joncțiuni neiluminate(a), respectiv iluminate(b).

curenți de sens contrar sunt egali; atunci:

$$I_0 \left[\exp\left(\frac{eV_D}{k_B T}\right) - 1 \right] = I_L \tag{9.50}$$

și tensiunea în circuit deschis V_D este:

$$V_D = \frac{k_B T}{e} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \tag{9.51}$$

Când celula fotovoltaică este scurtcircuitată (R = 0, V = 0):

$$-I = I_L = I_{sc}$$

unde ${\cal I}_{sc}$ este curentul care trece prin semiconductor.

Când rezistența de sarcină este diferită de zero, $I \neq 0$ și tensiunea fotovoltaică este mai mică decât valoarea maximă V_D și

dată de expresia:

$$V = \frac{k_B T}{e} \ln\left(\frac{I_L - I}{I_0} + 1\right) \tag{9.52}$$

Curentul I_L este similar curentului de saturație I_s dintr-o joncțiune obișnuită și se poate evalua astfel:

$$I_L = I_{sc} = eA(L_n + L_p)G \tag{9.53}$$

unde prin G s-a notat rata de generare adică numărul de purtători generați în unitatea de volum și în unitatea de timp.

Puterea maximă dată de celula fotovoltaică este:

$$P_m = I_m V_m \tag{9.54}$$

Se constată că aceasta este proporțională cu aria dreptunghiulară indicată în Fig. 9.10. Pentru a evalua această mărime vom menționa că:

$$P = JAV = \{J_0[\exp(eV/k_BT) - 1] - J_L\}AV$$
(9.55)

unde prin A s-a notat suprafața joncțiunii.

Puterea maximă se obține când:

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{V_m} = 0$$

și rezultă:

$$\exp(eV_m/k_BT)(1 + eV_m/k_BT) = 1 + I_L/I_0$$
(9.56)

Atunci curentul corespunzător se obține considerând relațiile 9.49 și 9.56 și este dat de expresia:

$$I_m = \frac{eV_m/k_BT}{1 + eV_m/k_BT} I_o \left(1 + \frac{I_L}{I_0}\right)$$
(9.57)

Punctul de funcționare a fotocelulei când puterea debitată are valoarea maximă este determinat de intersecția dreptei V = -RIcu caracteristica I = I(V) și are coordonatele I_m, V_m .

Se definește eficiența conversiei fotovoltaice η ca f iind raportul dintre puterea maximă P_m și puterea incidentă P_i :

$$\eta = \frac{P_m}{P_i} = \frac{I_m V_m}{P_i} \tag{9.58}$$

Există mai multe modalități de a discuta această relație. Astfel, 9.58 se mai poate scrie și sub forma:

$$\eta = \langle FF \rangle \frac{V_D I_{sc}}{P_i} \tag{9.59}$$

unde $\langle FF \rangle$ este factorul de umplere (Fill Factor), care reprezintă raportul dintre ariile dreptunghiurilor corespunzătoare puterii reale și puterii ideale. La fotocelulele uzuale, cum ar fi cele realizate din Si sau CdS, $\langle FF \rangle$ are valori de 0,65, repectiv de 0,85.

Un alt mod de exprimare a factorului η este următorul:

$$\eta \approx \frac{V_D N_f(\Delta E)}{n_f \overline{\varepsilon}} \tag{9.60}$$

În acest caz s-a considerat că $V_m = V_D$ și că curentul I_{sc} este proporțional cu numărul de fotoni N_f care au energia mai mare decât ΔE . Puterea de intrare s-a estimat a fi egală cu numărul de fotoni n_f care au energia medie $\overline{\varepsilon}$.

Dacă se reprezintă grafic eficiența η în funcție de lărgimea benzii interzise ΔE se constată că aceasta prezintă un maxim pentru $\Delta E \approx 1, 4$ eV. Această valoare este apropiată de cea corespunzătoare unor semiconductori uzuali. Există mai mulți factori care împiedică obținerea unei eficiențe maxime teoretice. Dintre aceștia menționăm

- absorbția incompletă;

- pierderi prin reflexie pe suprafață;

- utilizarea numai a unei părți din energia fotonilor pentru a crea perechile electron-gol;

- colectarea imperfectă a perechilor electron-gol;

- condiții atmosferice nefavorabile.

Celulele fotovoltaice au o configurație asemănătoare cu a fotorezistențelor. Menționăm că contactul metalic de pe fața iluminată se realizează sub formă de "pieptene" (Fig. 9.9) pentru a asigura o cât mai bună colectare a purtătorilor generați prin iluminare.

Au fost realizate fotocelule din monocristale de siliciu în care densitatea de curent $j_{sc} \approx 40 \text{ mA/cm}^2$ are o valoare apropiată de valoarea maxim posibilă din cazul ideal. Aceste fotocelule prezintă interes datorită faptului că siliciul este un material răspândit în natură, iar tehnologia creșterii monocristalelor este bine pusă la punct.

S-au realizat, de asemenea, fotocelule din heterojoncțiuni, cum ar fi CdS $-\rm Cu_2S$, care sunt relativ ușor de obținut dar prezintă o eficientă mai slabă, precum și heterojoncțiuni din GaAs $-\rm AlGaAs,$ care se obțin printr-o tehnologie mai complicată dar au o eficiență foarte mare.

Conversia fotovoltaică a energiei solare s-a dovedit a fi avantajoasă în regiunile care sunt însorite cel puțin 1500 de ore pe an.

Efectul fotovoltaic are aplicații și în conversia energiei nucleare în energie electrică. S-au realizat elemente fotovoltaice din Si impurificat cu Sr⁶⁰ radioactiv, care emite radiații β de 1,6 MeV cu o perioadă de dezintegrare de 20 de ani sau joncțiuni acoperite cu un



Figura 9.11: Fotodioda.

element β -activ. Aceste elemente furnizează tensiune o perioadă de timp relativ lungă, care depinde de timpul de înjumătățire a izotopului folosit. Utilizarea lor este limitată de deteriorarea structurii rețelei datorită defectelor induse prin iradiere. Aceste fotoelemente pot fi folosite ca stimulatori cardiaci sau în alte scopuri medicale.

O altă aplicație a fotocelulelor este în detecția radiațiilor nucleare, cum ar fi radiațiile α , β , γ sau a neutronilor termici.

9.4.2 Fotodiode

Fotodiodele fac parte din categoria fotoreceptoarelor; ele transformă semnalele optice în semnale electrice.

Pentru a funcționa ca fotodiodă o joncțiune p-n este alimentată invers cu o tensiune de polarizare $-V_a$. În absența iluminării tensiunea cade pe joncțiune și prin aceasta trece un curent mic (curentul de saturație I_{sc}), denumit și curent de întuneric. Când joncțiunea este iluminată, curentul prin joncțiune crește apreciabil. El este dat de expresia:

$$I = I_f - I_0 \left[\exp\left(\frac{-eV_a}{k_B T}\right) - 1 \right]$$
(9.61)



Figura 9.12: Caracteristicile I(V) ale unei fotodiode în prezența iluminării cu diferite fluxuri Φ_i .

unde I_f este curentul care apare datorită iluminării. În condițiile iluminării aproape întreaga tensiune cade pe rezistența de sarcină R_s (Fig. 9.11).

În Fig. 9.12 sunt prezentate caracteristicile inverse I = I(V)obținute pentru diferite fluxuri luminoase Φ_i . Când curentul invers crește, punctul de funcționare al diodei se deplasează din A_0 în lungul dreptei de sarcină $V_a + V + IR_s = 0$. Ca urmare a iluminării, tensiunea variază sensibil, semnalul electric depinzând și de polarizarea $-V_a$.

Pe această proprietate se bazează utilizarea fotodiodelor pentru înregistrarea semnalelor luminoase; ele pot fi folosite ca fotoamplificatoare, fotorelee, sisteme de semnalizare etc.

Spre deosebire de celulele solare, fotodiodele au o arie mică de colectare (de ordinul câtorva mm²). Din aceste motive fotojoncțiunile se introduc în capsule prevăzute cu lentile pentru a focaliza lumina incidentă.

Capitolul 10

Laseri cu semiconductori

Primul laser cu semiconductor a fost realizat în 1962; el constă dintr-o joncțiune p-n a arsenurei de galiu. După aceea s-au desfășurat studii ample cu privire la principiile de funcționare și s-au corelat datele teoretice cu cele experimentale. Datorită inovațiilor tehnologice a fost posibilă realizarea multor dispozitive care au fost folosite ca laseri atât în domeniul vizibil cât și în infraroșu.

10.1 Principii generale de funcționare a laserilor

Dispozitivele care se bazează pe emisia stimulată comportă anumite elemente caracteristice.

Mai întâi, pentru a obține amplif icarea radiației electromagnetice (câștigul optic¹) trebuie să existe cel puțin o pereche de nivele energetice $(E_1 > E_2)$ cu populațiile N_1 , N_2 , distanțate în așa fel încât energia fotonului $\hbar\omega = E_2 - E_1$ să corespundă unei

 $^{^1 {\}rm \hat{I}n}$ literatura engelză se folosește termenul de optical gain.

²³⁹

tranziții puternic radiative (adică să f ie disponibilă eliberarea de energie prin emisia unui foton). Când populația nivelului E_2 este mai mare decât populația nivelului E_1 , adică $N_2 > N_1$, se crează o stare de neechilibru denumită *inversie de populație*.

Practic se impune să existe alte procedee de a excita electronii în stări cu energii superioare, care să difere de cele care au loc într-o absorbție stimulată. Acesta este motivul pentru care toate dispozitivele care se bazează pe emisie stimulată folosesc nivele energetice adiționale, cum ar f i cele cu trei sau patru nivele frecvent utilizate în dispozitivele de tip maser sau laser.

În al doilea rând, dispozitivul trebuie să lucreze ca un oscilator. Într-adevăr, un amplif icator real de energie trebuie să f ie capabil să oscileze deoarece, dacă puterea de intrare o depăşește pe cea de ieșire, o parte din aceasta poate f i utilizată ca putere de intrare prin alimentare inversă (feed back). Un astfel de oscilator are nevoie de o cavitate rezonantă cu pierderi mici pentru tranziția $\omega_{21} = (E_2 - E_1)/\hbar$.

Radiația necesară pentru a iniția oscilațiile există întot deauna sub formă de energie termică. Oscilațiile sunt întreținute numai în cazul în care $N_2 - N_1$ este suf icient de mare încât să poată f i depășite pierderile de energie din cavitate. Când cavitatea este corect acordată oscilațiile se formează rapid, dar pot să descrească tot rapid în amplitudine deoarece $N_2 - N_1$ descrește când sistemul nu mai satisface condiția de oscilație.

Factorul de calitate Q al unei astfel de cavități se def inește ca f iind raportul dintre energia înmagazinată în cavitate și energia pierdută P_{dis} ca urmare a oscitației (pe radian)

$$Q = E\omega_o/P_{dis} \tag{10.1}$$

Condiția de apariție a oscilației implică valori mari ale lui Q, ceea ce înseamnă pierderi electrice mici.

10.2 Principii generale ale laserilor cu semiconductori

Este o caracteristică a laserilor cu semiconductori faptul că nivelele energetice care sunt implicate în tranzițiile stimultate se găsesc f ie în banda de conducție, f ie în banda de valentă a semiconductorului. Aceasta înseamnă că, în acest caz, nu avem de-a face cu nivele izolate ca în cazul celorlalte dispozitive de emisie stimulată.

10.2.1 Semiconductori cu banda interzisă directă sau indirectă

Emisia stimulată a fost observată numai în semiconductori cu bandă interzisă directă. În acești semiconductori atât emisia cât și absorbția fotonilor are loc fără ca să f ie necesară existența unei cuasiparticule (fononul) pentru a stisface legea de consevare a impulsului.

După cum se știe, în arsenura de galiu cel mai mic interval energetic interzis corespunde pentru $\vec{k} = [000]$ și acest fapt explică de ce acest cristal s-a dovedit cel mai indicat în realizarea dispozitivelor de tip laser.

În majoritatea semiconductorilor, minimul benzii de conducție și maximul benzii de valență nu corespund aceleiași valori a lui \vec{k} . În astfel de cazuri cele mai mici probabilități de tranziție bandă-bandă sunt cu mult mai mici decât la semiconductorii cu o lărgime a benzii interzise directe. Acesta este motivul pentru care apariția emisiei stimulate în semiconductori cu interval energetic interzis indirect este mai puțin probabilă.

Experimental s-a arătat că prin mixarea diferiților compuşi semiconductori, se poate realiza o structură de bandă care să prezinte o variație continuă. De exemplu, în GaAs_{1-x}P_x modif icarea de la un semiconductor cu bandă interzisa directă la un semiconductor cu bandă interzisă indirectă, are loc când x = 0, 45, iar $\Delta E = 1,96 \text{ eV}$; în compusul Al_xGa_{1-x}As această modif icare se produce când x = 0,34 iar $\Delta E = 1,92 \text{ eV}$.

Banda interzisă directă se poate obține cu ajutorul unei relații empirice

$$\Delta E_d(x) = \frac{\Delta E_d(\text{GaAs}) + Px + 0, 3x^2}{\{\frac{1}{2}[\Delta E_d(\text{GaAs}) + \Delta E_d(\text{AlAs})]\}^{1/2}}$$

unde ΔE_d (GaAs) = 1,395 eV şi ΔE_d (AlAs) = 2,86 eV.

Astfel, există posibilitatea de a obține experimental semiconductori având largimea dorită a benzii interzise.

10.2.2 Inversia de populație

Pentru a determina probabilitățile de emisie sau de absorbție este necesar să se cunoască densitatea de stări în banda de conducție și în banda de valență precum și probabilitatea ca o stare să f ie ocupată de un electron sau de un gol.

Într-un semiconductor, probabilitatea ca o stare cu energia E să f ie ocupată de un electron este dată de funcția de distribuție Fermi-Dirac. Când în semiconductor sunt injectați purtători minoritari (de exemplu, electroni, într-un semiconductor de tip p), condiția de echilibru termodinamic nu mai este respectată. Totuși, se poate presupune că se realizează în mod independent, o distribuție staționară de purtători în benzile de conducție și de valentă în așa fel încât probabilitățile ca electronul să ocupe un nivel energetic E în banda de valență, respectiv în banda de conducție sunt date de

$$f_c = \frac{1}{1 + \exp(E - E_{Fn})/k_B T}$$
(10.2)

$$f_v = \frac{1}{1 + \exp(E - E_{Fv}) / k_B T}$$
(10.3)

unde E_{Fn} şi E_{Fv} sunt cuasinivelele Fermi pentru electroni, respectiv goluri.

Densitățile de stări pentru electronii din banda de conducție, respectiv pentru golurile din banda de valență sunt:

$$q_n(E) dE = \frac{4\pi}{h^3} (2m_n)^{\frac{3}{2}} (E - E_c)^{\frac{1}{2}} dE \qquad (10.4)$$

$$q_p(E) dE = \frac{4\pi}{h^3} (2m_p)^{\frac{3}{2}} (E_V - E)^{\frac{1}{2}} dE$$
 (10.5)

Amplif icare optică e posibilă numai când s-a realizat inversia de populație. Aceasta înseamnă că probabilitatea de absorbție a unui foton cu energia $h\nu$ trebuie să f ie mai mică decât probabilitatea de emisie a unui foton cu aceiași energie.

Bernard și Duraffourg au arătat că pentru a obține o amplificare netă când este implicat un un foton cu energia $h\nu$ este necesar ca

$$E_{Fn} - E_{Fv} > h\nu \tag{10.6}$$

Această relație arată că semiconductorul trebuie să f ie degenerat. Criteriul se aplică atât probelor omogene cât și joncțiunilor p-n.

Pentru a obține laseri cu materiale degenerate de tip p este necesar să se injecteze o suf icientă densitate de electroni astfel încât să se ocupe stările din banda de conducție până când cuasinivelul Fermi E_{Fn} să se ridice iar cuasinivelul E_{Fv} să coboare



Figura 10.1: Bezile de energie ale materialelor pentru laseri.

suf icient încât condiția 10.6 să f ie satisfăcută. În asemenea condiții benzile energetice se prezintă așa cum indică Fig. 10.1. În banda de conducție stările sunt ocupate până la nivelul E_{Fn} iar în banda de valență stările cu energia mai mare decât E_{Fv} sunt libere.

Se poate constata ușor că un foton cu energia $\hbar \omega < E_{Fn} - E_{Fv}$ nu poate f i absorbit, deoarece nu există stari libere în banda de conducție (toate starile sunt ocupate până la nivelul E_{Fn}). Un astfel de foton poate să participe la emisia stimulată, așa cum rezultă din relația 10.6.

Fie o joncțiune p-n formată din doi semiconductori degenerați pe care a fost aplicată o tensiune directă suf icient de mare. Alura benzilor energetice este ilustrată în Fig.10.2. Se constată că o densitate mare de electroni a fost injectată în regiunea p, injecția de goluri din regiunea n f iind neglijabilă. Cuasinivelele Fermi sunt date în Fig.10.2 de E_{Fn} și E_{Fv} . La temperatura de zero absolut, stările din banda de conducție sunt ocupate până la nivelul E_{Fn} în timp ce stările din banda de valență sunt goale până la nivelul E_{Fv} . Evident, există o stare de inversie totală de populație în



Figura 10.2: Benzi de energie pentru o joncțiune p-n formată din doi semiconductori degenerați pe care a fost aplicată o tensiune foarte mare.

regiunea mărginită de 1 și 2 (care se extinde pe o distanță d de ordinul a câtorva micrometri), Atât populațiile electronilor cât și golurilor sunt puternic degenerate în regiunea activă d când condiția 10.6 este satisfăcută.

Rata totală de recombinare radiativă depinde atât de existența (availability) electronilor din banda de conducție cât și a golurilor din banda de valență. Cum rezultă în mod evident din Fig.10.2 recombinarea radiativă va f i mult mai intensă în regiunea din vecinătatea joncțiunii.

10.2.3 Evaluarea ratei de tranziție

Un factor care inf luențează ratele de tranziție este gradul de ocupare al nivelelor electronice implicate (vezi 10.2 și 10.3). Tranzițiile nu pot f i inițiate de pe nivele libere și nu se pot f inaliza pe nivele ocupate. Probabilitatea ca un anumit tip de tranziție să aibă loc este deci proporțională cu fracțiunea de nivele inițiale care sunt ocupate și cea de nivele f inale, care trebuie să f ie libere.

Cel de-al doilea factor important este densitatea fotonilor incidenți. Putem clasif ica fotonii în două moduri. Într-un caz, putem admite că există fotoni "spectral puri", care ar corespunde unui singur mod al rezonatorului. În cel de-al doilea caz, putem considera fotoni care se deplasează în mai multe direcții cu energii distribuite într- o bandă spectrală.

În primul caz, rata de emisie pe tranziție a fotonului este proporțională cu densitatea fotonilor corespunzători unui singur mod și va f i notată cu Φ . În cel de-al doilea caz, rata de emisie este proporțională cu densitatea de fotoni incidenți, pe unitatea lărgimii de bandă, și va f i notată cu $P(h\nu)$.

Cel de-al treilea factor important este densitatea de tranziții optice posibile, pe unitatea de interval energetic a lărgimii benzii optice. Aceasta va f i notată cu $\rho_{red}(h\nu)$. Densitatea redusă de stări ρ_{red} este determinată de regulile de selecție pentru \vec{k} și de aceea este necesar să determinăm care nivele din banda de conducție interacționează cu cele din banda de valență. ρ_{red} va f i exprimat sub forma

$$\rho_{red} = \frac{\delta N}{2} (\delta E_c + \delta E_v) \tag{10.7}$$

unde $\delta N/2$ este diferențiala numărului de stări energetice având unul sau ambele orientări ale spinului și δE_c , respectiv δE_v variațiile corespunzătoare ale energiei în banda de valență, respectiv în cea de conducție. Atunci:

$$\rho_{red}(h) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{q_n} + \frac{1}{q_p} \right)^{-1}$$
(10.8)

unde q_n și q_p sunt densitățile de stări din banda de conducție,

respectiv de valență, date de relațiile 10.4 și 10.5.

Cel de-al patrulea factor care determină ratele de tranziție este determinat de coef icienții de probabilitate (coef icienții lui Einstein), B_{12} pentru tranziția de absorbție, B_{21} pentru tranziția stimulată (emisia stimulată) și A_{21} pentru tranziția spontană (emisia spontană).

Să considerăm cazul în care fotonii incidenți au o distribuție spectrală continuă.

Rata tranzițiilor de absorbție r_{12} , pe unitatea de volum și pe unitatea lărgimii de bandă este dată de

$$r_{12} = B_{12} f_v \left(1 - f_c \right) P \left(h\nu \right) \rho_{red} \left(h\nu \right)$$
(10.9)

Rata tranzițiilor stimulate r_{21} , pe unitatea de volum și pe unitatea lărgimii de bandă este

$$r_{21} = B_{21} f_c \left(1 - f_v\right) \rho_{red} \left(h\nu\right) P\left(h\nu\right)$$
(10.10)

iar rata emisiei spontane $r_{21}(spon)$ pe unitatea de volum și pe unitatea lărgimii de bandă

$$r_{21}(spon) = A_{21}f_c(1 - f_v)\rho_{red}(h\nu)$$
(10.11)

La echilibru, ratele tranzițiilor care se efectueaza în sus și în jos trebuie să f ie egale. Substituind f_c și f_v din 10.2 și 10.3 și admitând că valorile energiilor Fermi sunt egale se obține următorul rezultat pentru spectrul de radiație

$$P(h\nu) = \frac{A_{21}}{B_{12}\exp(E_c - E_v)/k_B T - B_{21}}$$
(10.12)

10.2.4 Rata totală de emisie stimulată

Până acum au fost considerate tranzițiile care au loc între anumite stări care există în banda de conducție și anumite stări din banda de valență care sunt distanțate în mod convenabil încât să poată da naștere unui foton cu o anumită energie $h\nu$.

Putem preciza o tranziție particulară dacă evaluăm energia stării din banda de conducție E_c și energia fotonului $h\nu$ care corespunde tranziției. Deci, putem scrie coef icienții care intervin în r_{21} și r_{12} sub forma

$$r_{21} = B_{21}(E_c, h\nu)q_n(E_c) \tag{10.13}$$

$$r_{12} = B_{12}(E_v, h\nu)q_p(E_v) \tag{10.14}$$

unde

$$E_v = E_c - h\nu$$

Admiţând că emisia spontană poate f i neglijată, rata netă a emisiei stimulate poate f i obţinută prin integrare pe banda de conducție a diferenței dintre rata tranziţiilor stimulate şi a tranziţiilor corespunzătoare absorbţiei (evaluate în unitatea de timp şi pe unitatea lărgimii de bandă); se obţine

$$R = \int [P(h\nu)B_{21}(E_c,h\nu)q_n(E_c)q_p(E_c-h\nu)(f_c-f_v)\left(1+\frac{q_p}{q_n}\right)^{-1}dE$$
(10.15)

Rezultă că $R(h\nu) > 0$, adică există o emisie stimulată netă când

 $f_c > f_v$

Considerând Ec.10.2 și 10.3 și introducând $E_v = E_c - h\nu$ obținem că condiția ca f_c să f ie mai mare decât f_v este

$$\exp\left(\frac{E_c - h\nu - E_{Fv}}{k_B T}\right) > \exp\left(\frac{E_c - E_{Fn}}{k_B T}\right)$$

sau mai simplu

$$E_{Fn} - E_{Fv} > h\nu$$

Această condiție a fost menționată de Bernard și Duraffour; ea stabilește că o emisie stimulată netă apare pentru toate tranzițiile pentru care energia fotonului $h\nu$ este mai mică decât distanța energetică între cuasinivelele Fermi. Dacă materialul are o bandă interzisă precizată ΔE_0 atunci $E_{Fn} - E_{Fv}$ trebuie să f ie mai mare decât ΔE_0 înainte de a avea loc emisia stimulată.

10.2.5 Condițiile de oscilație

Cea de-a doua condiție a laserilor se referă la condițiile de oscilație. Pentru a obține oscilații întreținute, adică condițiile de lucru ale laserilor, este necesar să f ie satisfăcute următoarele două cerințe:

În primul rând trebuie să existe o structură rezonantă astfel încât radiația electromagnetică eliberată prin recombinări să parcurgă mai multe trasee, pentru a putea f ii ulterior amplif icată în mediul activ înainte de a-l părăsi. Cea mai simplă structură rezonantă constă din două suprafețe ref lectătoare, perpendiculare pe planul joncțiunii (Fig. 10.3). O astfel de configurație este cunoscută sub denumirea de interferometru Fabri-Perot. Interfața semiconductor-aer joacă rolul unei suprafețe ref lectătoare dacă indicele de refracție al semiconductorului este suf icient de mare, cum este cazul cristalului de GaAs. Deoarece regiunea care



Figura 10.3: Stuctură rezonantă formată din două suprafețe reflectătoare pependiculare pe planul joncțiunii.

corespunde unui randament optic important este în vecinătatea joncțiunii, radiația laser se propagă în planul joncțiunii.

Notând cu L lungimea cavității rezonante, modurile de oscilație sunt determinate de relația

$$m\lambda = 2n_m L \tag{10.16}$$

unde m este un număr întreg iar n_m este indicele de refracție corespunzător lungimii de undă λ_m .

Cea de-a doua condiție impune o valoare pozitivă pentru constanta amplificării totale pe întregul traseu prin mediul activ.

În interiorul mediului activ intensitatea radiației electromagentice crește cu factorul $\exp\{(g - \alpha)z\}$, unde g este factorul de amplif icare sau câștigul optic α coef icientul de absorbție (care indică pierderile optice) și care ia în considerare absorbția purtătorilor și absorbția în regiunile învecinate în care nu există inversie de populație iar z este poziția în lungul axei laserului. Atunci:

$$I(z) = I(0) \exp[(g - \alpha) z]$$
 (10.17)

Fie R_1 şi R_2 coef icienții de ref lexie ale celor două limite de interferență și L distanța dintre marginile ref lectătoare ale cavității rezonante. După două ref lexii intensitatea radiației se reduce cu factorul R_1R_2 și, dacă luăm în considerare relația 10.11 se obține

$$I(2L) = I(0) R_1 R_2 \exp[(g - \alpha) 2L]$$
 (10.18)

Condiția de amorsare a oscilațiilor este

$$I(2L) = I(0)$$
 (10.19)

Din relațiile 10.12 și 10.13 se obține o relație care dă pragul nominal (câștigul optic nominal)

$$g_{th} = \alpha + \frac{1}{2L} \ln\left(\frac{1}{R_1 R_2}\right) \tag{10.20}$$

Această relație arată că câștigul pe unitatea de lungime trebuie să f ie suf icient de mare încât să compenseze pierderile optice datorite absorbției.

Pragul apare foarte brusc și depinde de curent. În vecinătatea acestui prag, o parte din lărgimea spectrală a emisiei spontane se despică în maxime care corespund modurilor din cavitatea Fabri-Perot și care sunt amplif icate (Fig.10.4). Când curentul crește, maximele centrale își măresc amplitudinea.

În semiconductorii puțin dopați, factorul g este o funcție liniară de intensitatea curentului și este satisfăcută relația

$$g = \beta I \tag{10.21}$$



Figura 10.4: Despicarea lărgimii spectrale a liniei în maxime care corespund modurilor din cavitatea Fabri-Perot.

unde constanta β este dată de expresia

$$\frac{1}{\beta} = \frac{8\pi e n_2^2 \Delta \nu}{\eta_{int} \lambda^2 \vartheta} \tag{10.22}$$

In 10.22 n_2 este indicele de refracție al regiunii implicate în efectul laser și care are grosimea d, λ lungimea de undă, $\Delta \nu$ lărgimea liniei de recombinare, γ un factor care depinde de temperatură și care ține cont de distribuția purtătorilor în bandă iar η_{int} ef icacitatea cuantică internă.

O altă caracteristică a radiației care se propagă în cavitatea rezonantă o constituie proprietatea de ghid de undă optic. Deoarece indicele de refracție al cavității n_2 diferă de indicii n_1 și n_3 ale celor două regiuni învecinate n și p, astfel încât $n_2 > n_1, n_3$, un fascicul de lumină care se propagă în cavitate este complet ref lectat dacă


Figura 10.5: Fascicol de lumină între două suprafețe refelectătoare care formeză un canal optic.

unghiul θ pe care-l
 formează fasciculul cu interfața este mai mic decât valoarea critică

$$\theta_c = \cos^{-1} \frac{n_2}{n_1} \tag{10.23}$$

Aşa cum este ilustrat în Fig. 10.5, un fascicul care se propagă sub un unghi $\theta < \theta_{cr}$ va avea un traseu în zig-zag între cele două suprafețe ref lectătoare și va f i complet ghidat (direcționat). Din aceste motive se poate considera că zona activă este un canal optic deoarece lumina este limitată (conf inată) complet în interiorul acestei zone. Ca urmare a acestui fapt se obține un ghid de undă deosebit de ef icace.

10.3 Configurații practice de laseri

Principalele configurații de laseri sunt ilustrate în Fig.10.6. Acestea sunt : a) laseri cu homojoncțiune, b) laseri cu o singură heterojoncțiune ("close-conf inement" sau laseri cu structură CC), c) laseri cu dublă heterojoncțiune, d) laseri cu structuri multiple (laseri cu homojoncțiuni sau heterojoncțiuni), e) structuri cu cavități optice mari (large optical cavity structures -LOC). În Fig.10.6 este dată și variația lărgimii zonei interzise, precum și variația indicelui de refracție în regiunea implicată în efectul laser.

a). Laseri cu homojoncțiune

Acești laseri posedă o structură sandvici p⁺pn în care regiunea p este destul de bine compensată: joncțiunea se realizează prin difuzie. Concentrația golurilor din regiunea 1 este de aproximativ 2×10^{18} cm⁻³ iar a electronilor din regiunea 3 de $2-4 \times 10^{18}$ cm⁻³. Regiunea compensată activă 2 are lărgimea benzii interzise foarte mică.

b). Laseri cu o singură heterojoncțiune

Caracteristic acestui dispozitiv este faptul că zona interzisă din regiunea 1 este cu mult mai mare decât în regiunile 2 și 3. Datorită acestui fapt are loc o îmbunătățire a absorbției în regiunea p^+ precum și o îmbunătățire a conf inării electronilor injectați în regiunea activă 2, datorită creșterii barierei de potențial la heterojoncțiunea pp⁺. O descriere mai amplă a functionării acestui tip de laser este dată de inițiatorii săi H. Kressel și H. Nelson (RCA Rev. 30, 106, 1969).

c) Laseri cu heterojoncțiune dublă

Acest tip de laser a fost realizat de Alferov și colab. (Soviet Phys. Semiconductor 2, 1289 (1969) și se bazează pe sistemul (AlGa)As în care atât regiunile p⁺ cât și n au o zonă interzisă cu mult mai mare decât regiunea învecinată p. Structura s-a realizat

254

prin creștere epitaxială fapt care a permis realizarea unei heterojoncțiuni duble având o barieră de potențial înaltă. Dispozitivul oferă o conf inare cu mult mai bună decât cea oferită de o singură heterojoncțiune.

d) Laseri cu heterojoncțiune care posedă emisie stimulată instantanee a două lungimi de undă

Un astfel de dispozitiv a fost realizat de Kressel și Hawrylo (Proc.IEEE (Corr)56, 1998(1968); el permite obținerea efectului laser atât în regiunile p cât și p⁺. Lungimile de undă caracteristice sunt de 8450 Å,respectiv de 7280 Å. Efectul se observă numai la temperaturi scăzute deoarece, la temperaturi mari, pierderile optice sunt semnif icative.

e)Lasere cu heterojoncțiuni și cavităti optice mari (LCC)

Dispozitivul a fost realizat pentru prima dată de H.F.Lockwood și colab. (Appl. Phys. Lett. 17, 499, 1970). O caracteristică a acestuia este faptul că regiunea în care are loc recombinarea perechii electron-gol este cu mult mai îngustă decât regiunea în care are loc ghidarea undei .Deoarece f luxul de lumină este distribuit într-o regiune extinsă, dispozitivul prezintă o rezistență mai mare la degradare catastrof ică.



Figura 10.6: Configurații de laseri.