

CAPITOLUL VIII

FIZICA SOLIDULUI

8.1 Generalități

Intr-o primă fază înțelegem prin corp solid o substanță care are starea de agregare solidă. Starea de agregare solidă ni se prezintă nouă în trei categorii , după cum urmează:

- a. *Solidele cristaline*, care se caracterizează printr-o aranjare spațială regulată a atomilor sau moleculelor, despre care putem spune că prezintă ordine la mare distanță.
- b. *Solide amorfe*, constituie categoria de corpuri care au o așezare dezordonată a atomilor și moleculelor sau o ordonare pe distanțe mici, de exemplu texturi cristaline, raportând aceste distanțe la constantele rețelelor cristaline.
- c. *Solidele mezomorfe* , categorie care prezintă o ordine la mică distanța, obținută de obicei prin introducerea într-un câmp extern a solidului.

Majoritatea corpurilor solide întâlnite în natură sunt cristaline, prezentând o aranjare spațială ordonată atomilor sau moleculelor, aranjare care determină proprietăți de periodicitate, în sensul că dacă ne deplasăm după o direcție în cristal vom întâlni la distanțe egale anumiți atomi sau grupuri de atomi. Din punctul de vedere al proprietăților fizice (conductibilitate termică, electrică, proprietăți elastice, proprietăți optice), această ordine extinsă în tot cristalul duce la așa-numita anizotropie a acestora , adică proprietățile fizice depind de direcția din cristal. Evident la corpurile amorfe nu vom întâlni acest fenomen, la acestea proprietățile fizice nu depind de direcția din cristal, adică aici avem de-a face cu izotropia acestora, de asemenea datorită legăturilor chimice dintre atomi nu avem o temperatură de topire bine determinat.

8.2 Noțiuni de cristalografie.

Pentru studiul structurilor cristaline se introduc noțiunile de *rețea* și *bază*. Rețeaua se definește ca fiind locul geometric al punctelor din spațiu care sunt determinate de vectorul

$$\vec{R}_m = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3 \quad (8.1)$$

cu indicii $m_i, i = 1, 2, 3$ numere întregi. Punctele definite de relația (8.1) se numesc *nodurile* rețelei, iar $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ sunt trei vectori necoplanari numiți *vectori fundamentali* ai rețelei.

Dacă fiecărui nod din rețea îi atașăm un atom sau un grup de atomi, aceștia poartă numele de *bază*. Mărimile $|\vec{a}_1|, |\vec{a}_2|, |\vec{a}_3|$ se numesc *constantele rețelei*.

Acea formațiune din rețea cu ajutorul căreia putem genera întreg cristalul prin translație după direcțiile vectorilor fundamentali poartă numele de *celulă elementară*. Cele trei direcții din spațiu care coincid cu direcțiile vectorilor fundamentali definesc *axele cristalografice*.

Intrucât în solidele cristaline apare această ordonare periodică a atomilor sau moleculelor, fiecărei rețele îi vor fi specifice anumite elemente de simetrie, care constau în axe de simetrie, plane de simetrie, centre de simetrie (inversie), etc. Tinând cont de acestea, s-a constatat că există un număr de șapte *sisteme cristalografice* sau șapte *singonii* care se caracterizează prin următoarele tipuri de celule elementare.

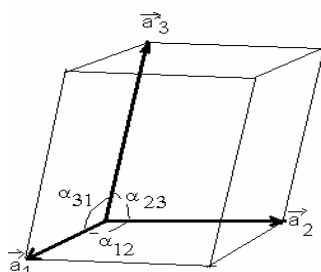


Figura 8.1 Celula elementară tridimensională

1. *Sistemul triclinic* – are următoarele caracteristici:

$$|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2| \neq |\vec{a}_3|$$

$$\alpha_{12} \neq \alpha_{23} \neq \alpha_{31}$$

2. *Sistemul monoclinic*-cu o celulă elementară care are următorii

parametri: $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2| \neq |\vec{a}_3|$
 $\alpha_{12} \neq \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$

3 *Sistemul ortorombic* –care are ca celulă elementară un paralelipiped drept cu baza

un dreptunghi $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2| \neq |\vec{a}_3|$
 $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$

4. *Sistemul hexagonal*-caracterizat prin: $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| \neq |\vec{a}_3|$
 $\alpha_{12} = 60^\circ \text{ sau } 120^\circ \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$

5. *Sistemul romboedric (trigonal)*-pentru care $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = |\vec{a}_3|$
 $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} \neq 90^\circ$

6. *Sistemul tetragonal (pătratic)* cu parametrii de rețea:

$$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| \neq |\vec{a}_3|$$

$$\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$$

7. *Sistemul cubic* – cu simetria cea mai înaltă $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = |\vec{a}_3|$
 $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$

Prin adăugarea de atomi pe baze, pe fețe sau în centrul celulei elementare se obțin configurații cu baze centrate (BC), fețe centrate (FC) sau volum centrat (VC), astfel că în cadrul celor șapte singonii pot fi definite un număr total de 14 tipuri de celule elementare numite și *rețele Bravais*.

8.2.1 Direcții și plane în rețeaua cristalină.

O *direcție cristalină* este determinată de dreapta care trece prin cel puțin două noduri ale rețelei. O direcție cristalină este simbolizată prin trei indici $[n_1 n_2 n_3]$, care sunt indicii nodului cel mai apropiat față de alt nod luat ca origine și care se găsesc pe direcția respectivă, astfel că față de această origine vectorul de poziție al nodului coprespunzător este:

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (8.2)$$

Fiind nodul cel mai apropiat față de origine, acești indici vor fi numere prime între ele.

Un plan cristalografic este un plan imaginar care conține cel puțin trei noduri ale rețelei. Pentru simbolizarea planelor cristalografice se folosesc *indicii Miller*. Indicii Miller sunt cele mai mici numere întregi $h:k:l$ care se găsesc între ele în aceeași rapoarte ca și $\frac{1}{p_1} : \frac{1}{p_2} : \frac{1}{p_3}$, unde p_1, p_2, p_3 sunt distanțe exprimate în unități de

constantă de rețea măsurate pe cele trei axe cristalografice, de la un nod luat ca origine până la fiecare punct în care planul cristalografic intersectează aceste axe.

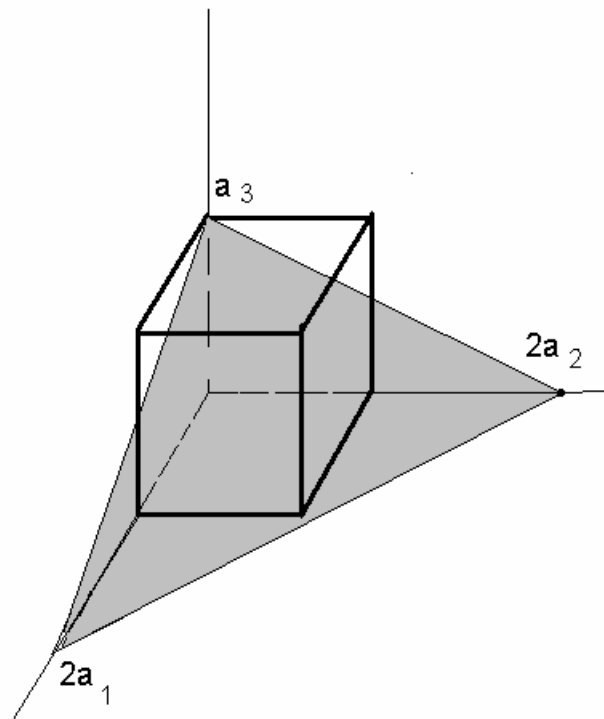


Figura 8. 2 Plan cristalografic

De exemplu dacă avem o rețea ortorombică și un plan ca în figura 2, atunci $p_1 = 2, p_2 = 2, p_3 = 1$

Trebuie să avem deci:

$h:k:l = \frac{1}{2} : \frac{1}{2} : \frac{1}{1}$ și deci planul nostru va avea indicii Miller $(hkl) \equiv (112)$.

Trebuie menționat că datorită simetriei de translație, direcția și planul cristalografic conțin o infinitate de noduri.

8.2.2 Rețeaua reciprocă

Un vector definit ca $\vec{R}_m = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3$, unde $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ sunt vectorii rețelei directe, poartă numele de *vector al rețelei directe*.

În cristalografie se introduce și *rețeaua reciprocă (sau inversă)* care are ca vectori fundamentali următorii vectori:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{V_0}; \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{V_0}; \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{V_0} \quad (8.3)$$

cu $V_0 = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) = \vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)$ volumul celulei elementare. Luând pentru exemplificare aceeași rețea ortorombică și introducând versorii celor trei axe cristalografice $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ astfel că $\vec{a}_1 = a_1\vec{i}, \vec{a}_2 = a_2\vec{j}, \vec{a}_3 = a_3\vec{k}$ se obține conform cu relațiile de mai sus:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a_1}\vec{i}; \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a_2}\vec{j}; \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a_3}\vec{k}, \text{ adică rețeaua reciprocă pentru o rețea ortorombică}$$

simplă este tot ortorombică simplă.

Un vector definit astfel:

$$\vec{K}_l = l_1\vec{b}_1 + l_2\vec{b}_2 + l_3\vec{b}_3 \quad (8.4)$$

poartă numele de *vector al rețelei reciproce*.

O proprietate foarte importantă a vectorului rețelei reciproce

$$\vec{K}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (8.5)$$

unde h, k, l sunt indicii Miller ai planului (hkl) , este aceea că acesta este perpendicular pe acest plan. Această proprietate a vectorului rețelei reciproce poate fi demonstrată foarte simplu, arătând că acesta este perpendicular pe cel puțin două direcții din planul (hkl) . Dacă privim cu atenție figura 8.2, putem alege cele două direcții ca în figura 8.3:

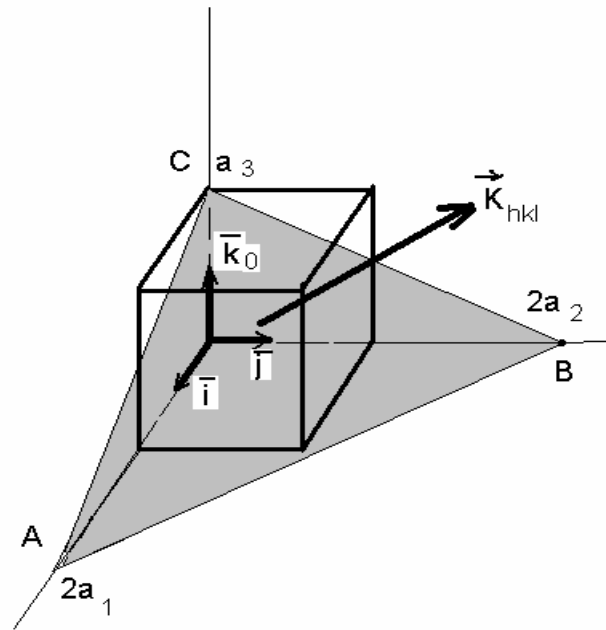


Figura 8.3 Vectorul rețelei reciproce.

$$\begin{aligned} \vec{AB} &= \frac{\vec{a}_1}{h} - \frac{\vec{a}_2}{k} \\ \vec{BC} &= \frac{\vec{a}_2}{k} - \frac{\vec{a}_3}{l} \end{aligned} \quad (8.6)$$

Formăm produsul scalar dintre vectorul rețelei reciproce și vectorii definiți în (8.6), luând spre exemplu o rețea ortorombică:

$$\begin{aligned} \vec{K}_{hkl} \cdot \left(\frac{\vec{a}_1}{h} - \frac{\vec{a}_2}{k} \right) &= 2\pi \left(\frac{h}{a_1} \vec{i} + \frac{k}{a_2} \vec{j} + \frac{l}{a_3} \vec{k}_0 \right) \cdot \left(\frac{a_1}{h} \vec{i} - \frac{a_2}{k} \vec{j} \right) = 0 \\ \vec{K}_{hkl} \cdot \left(\frac{\vec{a}_2}{k} - \frac{\vec{a}_3}{l} \right) &= 2\pi \left(\frac{h}{a_1} \vec{i} + \frac{k}{a_2} \vec{j} + \frac{l}{a_3} \vec{k}_0 \right) \cdot \left(\frac{a_2}{k} \vec{j} - \frac{a_3}{l} \vec{k}_0 \right) = 0 \end{aligned}$$

Dacă produsul scalar a doi vectori este zero, înseamnă că cei doi vectori sunt perpendiculari.

8.2.3 Distanța dintre două plane cristaline

Deoarece indicii Miller sunt cele mai mici numere întregi care se găsesc între ele ca și rapoartele $\frac{1}{p_1} : \frac{1}{p_2} : \frac{1}{p_3}$, rezultă că prin (hkl) simbolizăm o familie de plane

care au o anumită orientare în cristal și care sunt paralele între ele. *Distanța interplanară* reprezintă distanța dintre două plane paralele cele mai apropiate. Astfel, deoarece conform cu figura 8.3, planul figurat aici este paralel cu un plan de referință care conține originea, atunci distanța dintre aceste plane este egală cu lungimea perpendiculară duse din origine până pe planul ABC . Notând cu d_{hkl} distanța dintre aceste plane se vede că:

$$d_{hkl} = \frac{\vec{K}_{hkl}}{|\vec{K}_{hkl}|} \cdot \frac{\vec{a}_1}{h} = \frac{\vec{K}_{hkl}}{|\vec{K}_{hkl}|} \cdot \frac{\vec{a}_2}{k} = \frac{\vec{K}_{hkl}}{|\vec{K}_{hkl}|} \cdot \frac{\vec{a}_3}{l} \quad (8.7)$$

și luând din nou cazul rețelei ortorombice simple:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi \left(\frac{h}{a_1} \vec{i} + \frac{k}{a_2} \vec{j} + \frac{l}{a_3} \vec{k}_0 \right)}{2\pi \sqrt{\frac{h^2}{a_1^2} + \frac{k^2}{a_2^2} + \frac{l^2}{a_3^2}}} \cdot \frac{a_1}{h} \vec{i} = \frac{l}{\sqrt{\frac{h^2}{a_1^2} + \frac{k^2}{a_2^2} + \frac{l^2}{a_3^2}}} \quad (8.8)$$

Evident pentru o rețea cubică simplă (CS) vom avea:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (8.9)$$

Cu calcule ceva mai laborioase obținem de exemplu pentru o rețea cubică cu volum centrat (CVC)

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h+k)^2 + (h+l)^2 + (k+l)^2}} \quad (8.10)$$

sau pentru o rețea cubică cu fețe centrate (CFC):

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(-k+k+l)^2 + (h-k+l)^2 + (h+k-l)^2}} \quad (8.11)$$

8.2.4 Metode experimentale pentru determinat constantele de rețea.

Pentru studiul experimental al structurii cristaline se folosește proprietatea că fiecare familie de plane (hkl) din cristal, acționează ca o rețea de difracție care poate da prin reflexie maxime și minime de difracție, conform cu figura 8.4.

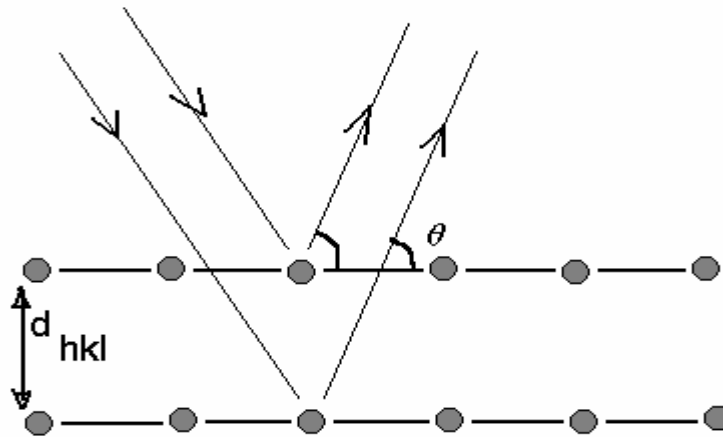


Figura 4. Difracția de raze X

Desigur radiația care se folosește trebuie să aibă o lungime de undă comparabilă cu distanța d_{hkl} . Apariția maximelor de difracție respectă *relația lui Bragg*:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (8.12)$$

unde n este un număr întreg.

Cea mai utilizată metodă de explorare a structurii cristaline este difracția de raze X, razele X fiind obținute cu ajutorul unor tuburi electronice speciale numite tuburi Roentgen. Maximele și minimele de difracție se obțin pe filme fotografice, care după ce sunt expuse fasciculelor difractate de raze X, se dezvoltă ca un film fotografic obișnuit, și apoi sunt examinate. Instalațiile folosite pentru aceste operații poartă numele de difractometre de raze X.

Se mai folosesc de asemenea pentru experimente de difracție fascicule de electroni, accelerate până când lungimea de undă atașată satisface legea lui Bragg.

O metodă prin care putem examina aranjarea momentelor magnetice atomice în cristal este difracția neutronilor pe cristale. Metoda este folosită în special în cercetare, nefiind o metodă relativ uzuală precum difracția de raze X. Mai amintim de asemenea metodele de studiu ale aranjării atomilor în rețeaua cristalină bazate pe *efect Mössbauer*.

8.3 Vibrațiile rețelei cristaline

Așa după cum am mai spus corpul solid cristalin constă dintr-o aranjare periodică a atomilor dintr-o substanță în nodurile unei rețele cristaline. Atomii astfel plasați nu sunt imobili, ci execută mici oscilații în jurul unei poziții de echilibru, care de obicei coincide cu poziția nodului în rețea. Amplitudinea acestor vibrații depinde de temperatura cristalului, fiind cu atât mai mare cu cât temperatura este mai mare. Din acest motiv, mișcarea oscilatorie a atomilor din rețeaua cristalină se numește și mișcare termică. Atât din punct de vedere clasic cât și cuantic mișcarea de vibrație a unei particule poate fi privită într-o primă aproximatie ca fiind o mișcare oscilatorie armonică. și deci rețeaua cristalină poate fi privită ca un ansamblu de oscilatori cuplați între ei.

Dacă privim acești oscilatori din punctul de vedere al mecanicii clasice obținem calculând energia internă a oricărui solid $U = 3\nu RT$ cu ν numărul de

moli, iar pentru căldura molară $C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_{V=ct} = 3R$ deci o constantă independentă

de temperatură. Datele experimentale arată însă o dependență de temperatură a căldurii molare la volum constant, mai exact se constată că C_V tinde la zero când temperatura tinde spre zero absolut și numai în domeniul temperaturilor înalte aceasta este aproximativ constantă și egală cu $3R$. Aceste rezultate demonstrează că putem privi atomii din nodurile rețelei ca niște oscilatori clasici numai în cazul particular al temperaturilor înalte, cazul temperaturilor medii și joase nefiind cuprins de această teorie. Aceasta este echivalent cu a spune că mecanica clasică poate fi aplicată în cazul temperaturilor înalte iar la temperaturi joase trebuie aplicată mecanica cuantică. Din punctul de vedere al mecanicii cuantice, trebuie să atașăm vibrațiilor rețelei niște particule. Aceste particule se numesc *fononi*, fononii având energie care este cuantificată și de asemenea impuls. Prin urmare când calculăm energia internă a solidului trebuie să însumăm energiile fononilor și este important să cunoaștem între ce limite este cuprinsă aceasta și care este legea de repartitie a acesteia pe numărul de fononi ai rețelei și pe domeniul de frecvență.

Există o serie de experimente prin care fononii au fost puși în evidență. Astfel la interacția solidului cu radiație de natură electromagnetică spectrul de absorbție al acestei energii poate fi explicat în parte prin ciocnirile inelastice dintre fotonii de radiație electromagnetică și fononii rețelei. Contribuții datorate fononilor pot apărea și la iradierea unui cristal cu fascicule de electroni, neutroni sau alte particule.

8.3.1 Vibrațiile rețelei unidimensionale

Vom examina în continuare un caz simplu al vibrațiilor termice ale unei rețele unidimensionale formate din atomi identici. Rețeaua unidimensională constă dintr-un șir unidimensional de atomi de același fel, aflați la distanța a unul de celălalt. Notăm cu u_n, u_{n+1}, \dots deplasările atomului $n, n+1, \dots$ față de pozițiile lor de echilibru ca în figura 8.5.

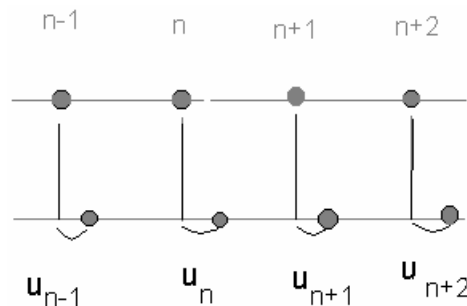


Figura 8.5 Rețeaua unidimensională

Tot pentru simplitate vom considera într-o primă aproximație numai interacțiunea dintre atomi cu vecinii cei mai apropiați și de asemenea că forțele de interacțiune sunt de tip elastic. În această aproximație forța care acționează asupra atomului n va fi:

$$F_n = \gamma \cdot (u_{n+1} - u_n) - \gamma \cdot (u_n - u_{n-1}) \quad (8.13)$$

Aplicând acum legea dinamicii pentru acest atom:

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} = m \ddot{u}_n = \gamma (u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \quad (8.14)$$

Vibrația atomilor are loc în tot cristalul astfel că acest fenomen este similar cu o undă care se propagă prin cristal, în urma propagării atomii fiind puși în stare de

vibrație. Vom căuta atunci soluția ecuației (8.14) sub forma (ținând cont și de periodicitatea rețelei):

$$u_n = Ae^{i(\omega t + kna)} \quad (8.15)$$

Inlocuind (8.15) în (8.14) obținem:

$$-m\omega^2 = 2\gamma \cdot \left(\frac{e^{ika} + e^{-ika}}{2} - 1 \right) = 2\gamma \cdot (\cos ka - 1) = -4 \sin^2 \frac{ka}{2}$$

De aici rezultă că

$$\omega = \pm \sqrt{\frac{4\gamma}{m}} \sin \frac{ka}{2} = \omega_m \cdot \sin \frac{ka}{2} \quad (8.16)$$

Această relație ne arată modul cum depinde pulsația (frecvența) modurilor posibile de vibrație de modulul vectorului de undă k și poartă numele de lege de dispersie a rețelei unidimensionale cu un singur tip de atomi în celula elementară. Existența unei legi de dispersie ne permite să determinăm viteza cu care se propagă undele elastice în interiorul cristalului. Dacă este o undă monocromatică viteza de propagare este egală cu viteza de fază, iar dacă avem de-a face cu un grup de unde de diverse frecvențe, viteza de propagare este egală cu viteza de grup. Aceste viteze sunt:

$$v_{faza} = \frac{\omega}{k} = \frac{\omega_m}{k} \sin \frac{ka}{2}$$

$$v_{grup} = \frac{d\omega}{dk} = \frac{\omega_m a}{2} \cos \frac{ka}{2}$$

În figura 8.6 se prezintă dependența pulsației de k .

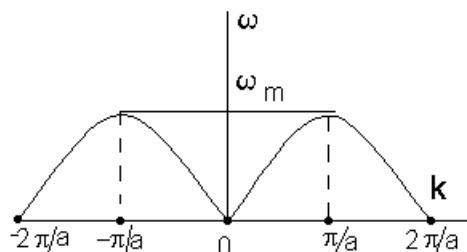


Figura 8.6 Legea de dispersie $\omega(k)$ pentru cristalul unidimensional

Dacă în ecuația (8.16) se înlocuiește k cu $k' = k + n \frac{2\pi}{a}$, soluția nu se schimbă.

Aceasta înseamnă că ne putem limita numai la acele valori ale lui k , pentru care se obțin valori distincte pentru pulsație adică numai valorile lui k din intervalul $\left[-\frac{\pi}{a}, +\frac{\pi}{a}\right]$. Acest interval poartă numele de *prima zonă Brillouin* a rețelei unidimensionale. De asemenea întrucât din (8.16) se vede că pulsația este o funcție periodică de k cu perioada $\frac{2\pi}{a}$, rezultă că este suficient să studiem valorile frecvenței numai în intervalul care coincide cu prima zonă Brillouin.

Valoarea maximă a lui k pentru care se obțin valori distincte a frecvenței este pentru cazul unidimensional $k_{max} = \frac{\pi}{a}$, și deci deoarece $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ acestei valori a lui k_{max} îi corespunde o lungime de undă minimă $\lambda_{min} = 2a$, adică în rețeaua cristalină unidimensională, nu se pot propaga unde cu lungimi de undă mai mici decât dublul constantei rețelei.

În raționamentele de mai sus am considerat că rețeaua noastră este infinită. În realitate orice cristal are dimensiuni finite și deci va trebui să luăm în considerare condițiile la limită datorită suprafeței cristalului, care presupun că pe suprafața cristalului cu o lungime L elongațiile u din relația (8.14) sunt zero. Totuși într-o primă aproximație, considerând un cristal cu un mare număr de atomi, contribuția atomilor de la margine la proprietățile cristalului poate fi considerată foarte mică și deci putem considera că atomii de pe suprafață se găsesc în aceleași condiții ca și atomii din interior. Această ipoteză poartă numele de ipoteza cristalului ciclic și este larg folosită în fizica solidului.

Pentru cazul unidimensional, considerând un cristal cu N atomi, ipoteza cristalului ciclic implică atunci că atomul 1 este echivalent cu atomul $N+1$ adică $u_{n+N} = u_n$, de unde rezultă că $e^{\pm ikaN} = 1$, sau:

$$k = \frac{2\pi}{aN} l, \quad l = \text{int reg} \quad (8.17)$$

Deoarece valorile lui k sunt cuprinse în intervalul $\left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$ rezultă că valorile permise ale lui l sunt limitate la intervalul

$$-\frac{N}{2} \leq l \leq \frac{N}{2} \quad (8.18)$$

și deci în intervalul care aparține primei zone Brillouin vor exista un număr egal cu N valori permise ale lui k . Deoarece fiecărei valori a lui k îi corespunde o undă (sau un mod de vibrație), rezultă că numărul modurilor de vibrație este egal cu numărul de atomi.

Cunoașterea numărului de moduri de vibrație ne permite să calculăm densitatea spectrală de moduri, adică numărul de moduri pe unitatea de interval de frecvență. Pentru cazul unidimensional notând cu $\rho(\omega)$ densitatea spectrală de moduri, vom avea:

$$\begin{aligned} d\omega &= \omega_m \cdot \frac{a}{2} \cos \frac{ka}{2} dk \\ dk &= \frac{2\pi}{aN} dl \\ \rho(\omega) &= 2 \frac{dl}{d\omega} = 2 \frac{N}{\pi} \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega_m^2 - \omega^2}} \end{aligned} \quad (8.19)$$

În (8.19) factorul 2 apare datorită simetriei curbei $\omega(k)$.

Dacă revenim din nou la formula (8.16), se poate vedea că există o limită superioară a frecvenței de oscilație a atomilor din rețea, aceasta fiind dictată de valoarea maximă a lui ω_m . În termodinamică energia termică se exprimă ca fiind produsul $k_B T$, aceasta obligându-ne să introducem un parametru termodinamic al rețelei numit temperatura Debye T_D . Relația de definiție a temperaturii Debye este:

$$T_D = \frac{\hbar \omega_m}{k_B} \quad (8.20)$$

unde $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ cu h constanta lui Planck, iar k_B constanta lui Boltzmann.

Cunoașterea densității spectrale de moduri $\rho(\omega)$ permite calculul unor funcții termodinamice ale cristalului cum ar fi energia internă, energia liberă etc, iar apoi calculul căldurilor molare ale solidului.

Prin trecerea la mecanica cuantică în locul unor oscilatori clasici ca mai sus, se consideră cristalul ca un ansamblu de oscilatori cuantici, fiecărui mod de vibrație de pulsație ω_s asociindu-i o particulă de energie $\hbar\omega_s$. Această particulă se numește fonon și prin urmare fononul reprezintă cuanta de vibrație a rețelei cristaline.

8.4 Starea electronilor în cristale.

8.4.1 Modelul electronilor cvasiliberi.

Electroni cvasiliberi sunt considerați electronii de valență ai atomilor metalici, care nu mai pot fi reținuți pe pătura de valență prin atracția electrostatică a nucleului. Aceștia crează în acest caz un gaz de electroni, care în cazul unui metal sunt colectivizați, aparținând practic întregului cristal. Atomii care pierd electronii de valență formează miezurile ionice, ionii corespunzători având sarcina pozitivă.

Plecând de la acest model care presupune un metal ca un ansamblu de miezuri ionice cufundat într-un gaz de electroni, s-a reușit să se explice în mod satisfăcător unele proprietăți ale metalelor cum ar fi conductibilitatea electrică sau contribuția gazului de electroni la conductibilitatea termică. Astfel, putem considera rezistența electrică a unui metal ca fiind rezultatul împrăștierei electronilor liberi prin ciocniri cu ionii rețelei cristaline sau cu impuritățile din rețea. După cum se știe la metale rezistența electrică crește pe măsură ce temperatura crește, fenomen absolut explicabil deoarece ciocnirile devin tot mai numeroase cu cât agitația termică a miezurilor ionice crește. Nu același lucru se întâmplă la semiconductori la care rezistivitatea electrică scade exponențial cu temperatura și deci nu mecanismul de ciocnire are aici contribuția predominantă. Cu atât mai mult, acest model nu explică existența izolatoarelor electrice.

8.4.2 Benzile de energie în solid

Proprietățile electrice ale solidelor pot fi explicate ușor dacă pornim de la ipoteza că în cristal energia electronilor se structurează în benzi, existând benzi energetice permise și benzi energetice interzise în raport cu energia electronilor. Existența acestor benzi poate fi ușor demonstrată folosind mecanica cuantică.

Vom considera cazul simplu al unei rețele unidimensionale de atomi de constantă a și un electron foarte slab legat de atom practic aproape liber (cvasiliber) și deci care se poate mișca în tot cristalul. Asociem electronului o undă plană de forma:

$$\Psi(x) = \Psi_0 e^{\pm ikx} \quad (8.21)$$

Fiind într-o stare staționară factorul dependent de timp din funcția de undă nu este important.

Datorită periodicității rețelei electronul în mișcarea sa “vede” un câmp de energie potențială periodic ca în figura 8.7.

Tinând cont de interpretarea probabilistă a funcției de undă, trebuie să considerăm că atât funcția de undă cât și densitatea de probabilitate de localizare a electronului în rețea respectă periodicitatea rețelei, adică :

$$\begin{aligned} \Psi(x) &= \Psi(x+a) \\ |\Psi(x)|^2 &= |\Psi(x+a)|^2 = |\Psi(x)e^{ika}|^2 \end{aligned} \quad (8.22)$$

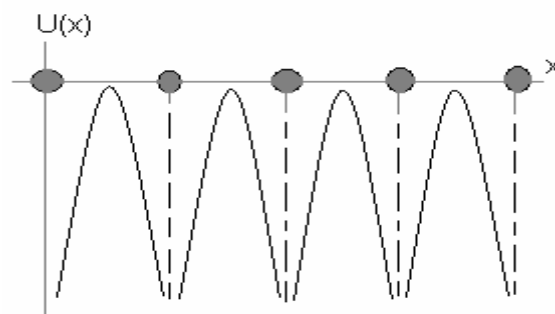


Figura 8. 7 Câmpul periodic al rețelei

de unde se obține:

$$e^{i2ka} = 1$$

$$\cos 2ka + i \sin 2ka = 1$$

$$\cos 2ka = 1 \Rightarrow k = \frac{n\pi}{a} = k_n, n = \text{int reg}$$

adică sunt posibile numai acele unde, pentru care vectorul de undă este un multiplu întreg de π/a .

Studiem în continuare, ce se întâmplă cu starea electronului descrisă de funcția de undă caracteristică undei cu $n=1$, și $k = \pi/a$. Intrucât presupunem un șir foarte lung de atomi electronul în rețea este caracterizat în starea $n=1$ atât de funcția

$\Psi_I = \Psi_0 e^{+i\frac{\pi}{a}x}$ cât și de funcția $\Psi'_I = \Psi_0 e^{-i\frac{\pi}{a}x}$. Orice combinație liniară din cele două funcții de undă este de asemenea o funcție de undă (ecuația Schrodinger este o ecuație diferențială liniară), și deci avem următoarele combinații posibile:

$$\Psi_{I,+}(x) = \Psi_0 (e^{i\frac{\pi}{a}x} + e^{-i\frac{\pi}{a}x}) = 2\Psi_0 \cos \frac{\pi}{a}x \quad (8.23)$$

$$\Psi_{I,-}(x) = \Psi_0 (e^{i\frac{\pi}{a}x} - e^{-i\frac{\pi}{a}x}) = 2i\Psi_0 \sin \frac{\pi}{a}x$$

Produsul dintre sarcina electrică și densitatea de probabilitate se numește densitate de sarcină ρ_e . Se poate vedea că densitatea de sarcină având în vedere funcțiile de undă (8.23) este constantă, dar este o funcție periodică pentru undele staționare de mai sus.

Vom avea deci:

$$\rho_{e+} = e|\Psi_{I,+}|^2 = e \cdot 4\Psi_0^2 \cos^2 \frac{\pi}{a}x \quad (8.24)$$

$$\rho_{e-} = e|\Psi_{I,-}|^2 = e \cdot 4\Psi_0^2 \sin^2 \frac{\pi}{a}x \quad (8.25)$$

$$\rho_e = \rho_{e+} + \rho_{e-} \quad (8.26)$$

Reprezentăm grafic cele două densități de sarcină.

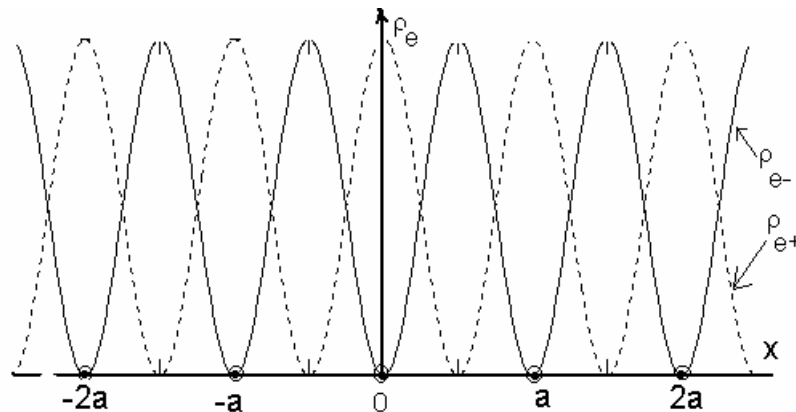


Figura 8.8 Graficul densității de sarcină în cristal

Analizând figura de mai sus, observăm că funcția de undă $\Psi_{I-}(x)$ distribuie electronii în mod preferențial în pozițiile aflate la mijlocul distanței dintre miezurile ionice, în timp ce funcția de undă $\Psi_{I+}(x)$ îi distribuie în pozițiile din dreptul nodurilor (practic pe atomii din noduri), acolo unde energia de interacțiune are valoare maximă. Între cele două poziții există o diferență de energie $\Delta E = E_g$ și deci pentru aceeași valoare a lui $k = \pi/a$ avem două valori posibile ale energiei. Același fenomen are loc și pentru alte valori ale lui k , de exemplu pentru $k = -\pi/a, k = 2\pi/a, k = \pm n\pi/a$ etc. Se distruge astfel spectrul continuu al energiei dacă electronul este introdus în cristal, mișcarea acestuia într-un potențial periodic produce un efect care nu are analogie clasică. Între cele două valori permise ale energiei apare un interval interzis, de lărgime notată de noi cu E_g (notație oarecum standardizată pentru lărgimea benzii interzise unde g provine de la cuvântul “gap”=gaură, spațiu liber). Pentru $k \in \left[0, \pm \frac{\pi}{a}\right)$ electronii au la dispoziție un ansamblu de stări energetice, aici avem deci prima bandă energetică permisă, acest interval constituind chiar prima zonă Brillouin din cristal. Ce-a de-a doua bandă energetică permisă conține ansamblul de stări energetice cu $k \in (\pi/a, 2\pi/a)$ sau

$k \in (-\pi/a, -2\pi/a)$, interval care coincide cu a doua zonă Brillouin , ș.a.m.d. În dreptul valorilor $k = \pm \frac{\pi}{a}, \pm \frac{2\pi}{a}, \dots, \frac{n\pi}{a}$ apar benzile interzise, ca în figura 8.9.

Plecând acum de la existența benzilor de energie a electronilor în solid, putem să analizăm comportarea din punct de vedere electric a celor trei categorii importante de materiale electrice. Mai precizăm că majoritatea elementelor chimice au nivelele energetice ocupate cu excepția ultimului strat energetic care constituie pătura de valență. Intervalul energetic corespunzător energiilor electronilor aflați în această pătură de valență ai atomilor din cristal va forma așa-numita *bandă de valență*, în timp ce energiile primului nivel excitat al atomilor cristalului va forma așa-numita *bandă de conducție*.

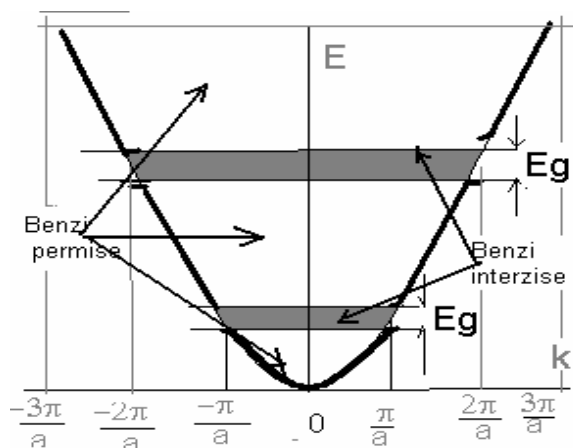


Figura 8. 9 Benzile de energie ale electronilor în solid

Substanțele la care banda de valență este complet ocupată iar lărgimea benzii interzise $E_g = E_c - E_v \geq 5eV$, unde E_c reprezintă limita energetică inferioară a benzii de conducție iar E_v limita energetică superioară a benzii de valență, se numesc *izolatoare*. Dacă zona de valență este incomplet umplută sau se suprapune parțial cu banda de conducție spunem că avem de-a face cu un metal (sau conductor). Dacă zona de valență este aproape plină, sau banda de conducție aproape goală, între cele două existând o bandă interzisă cu lărgimea $E_g < 5eV$, spunem că substanța respectivă este un semiconductor (sau semimetal). Precizăm că un semimetal la 0K are cele două zone aproape pline sau aproape goale, în timp ce un semiconductor pur

la 0 absolut are banda de conducție complet goală, ceea ce înseamnă că un semiconductor la 0 K devine izolator în timp ce un semimetal va prezenta o conductibilitate diferită de zero.

Tabelul 8.1

Cristalul ionic	E_g (eV)	Semiconductorul	E_g (eV)
NaCl	8,5	Ge	0,67
LiF	11,0	Si	1,11
AgBr	6,0	GaAs	1,43

Dintre semiconductorii mai importanți amintim aici: Ge, Si, B, α -Sn precum și o varietate mare de compuși de tipul $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^V$.

În tabelul 8.1 se dau valorile lărgimii benzii interzise la câteva cristale ionice izolatoare și a semiconductorilor Ge, Si, GaAs.

Caracteristic pentru metale este faptul că la $T = 0K$, ultima bandă care conține electroni este ocupată până la un nivel E_F numit energie Fermi.

8.4.3 Calculul electronilor dintr-o bandă.

Electronii având numărul cuantic magnetic de spin $m_s = \pm \frac{1}{2}$, sunt *fermioni* și se supun atunci când completează nivelele energetice *principiului lui Pauli*. Pornind de la acest fapt, se poate arăta că probabilitatea de ocupare a unei stări energetice $E > E_0$ de către un electron, este dată de funcția de distribuție Fermi-Dirac :

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_0}{k_B T}} + 1} \quad (8.27)$$

Numărul de electroni din unitatea de volum care vor ocupa un interval infinitesimal energetic dE este dat de:

$$dn(E) = w(E) \cdot f(E) \cdot dE \quad (8.28)$$

În expresia de mai sus $w(E)$ poartă numele de densitate energetică de stări și reprezintă numărul stărilor energetice ce pot fi ocupate din unitatea de volum și din unitatea de interval energetic.

Energia electronilor în solid este funcție de variabila k , adică de modulul vectorului de undă \vec{k} . După cum am văzut, periodicitatea rețelei face ca și valoarea lui k să aibă numai anumite valori, în cazul unidimensional de exemplu $k = \pm\pi/a, \pm 2\pi/a, \dots, \pm n\pi/a$. Pentru o rețea tridimensională $\vec{k}(k_1, k_2, k_3)$ și deci în interiorul unei zone Brillouin variațiile lui k sunt date de $\Delta k_1 = \frac{2\pi}{a_1} \Delta n_1, \Delta k_2 = \frac{2\pi}{a_2} \Delta n_2, \Delta k_3 = \frac{2\pi}{a_3} \Delta n_3$, cu $\Delta n_1, \Delta n_2, \Delta n_3$ numere întregi. Întrucât energia depinde numai de k , și valorile acestuia sunt limitate la variațiile din zonele Brillouin, este recomandabil să calculăm densitatea de stări trecând în spațiul care are ca și coordonate valorile componentelor lui \vec{k} . Trecând în coordonate sferice, avem:

$$\begin{aligned} k_1 &= k \sin\theta \cos\varphi \\ k_2 &= k \sin\theta \sin\varphi \\ k_3 &= k \cos\theta \\ d\Omega &= dk_1 \cdot dk_2 \cdot dk_3 = k^2 \sin\theta \cdot dk \cdot d\theta \cdot d\varphi = 4\pi k^2 dk \end{aligned} \quad (8.29)$$

iar volumul corespunzător unei stări este dat de:

$$v_0 = \Delta k_1 \cdot \Delta k_2 \cdot \Delta k_3 = \frac{(2\pi)^3}{a_1 a_2 a_3} = \frac{(2\pi)^3}{V_0} \quad (8.30)$$

Densitatea de stări se obține calculând numărul de stări din unitatea de volum care se găsesc între două suprafețe izoenergetice delimitate de intervalul $E, E + dE$, căruia îi corespunde o variație a lui k dată de $k, k + dk$ adică:

$$w(E) \cdot dE = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{d\Omega}{v_0} = \frac{1}{(2\pi)^3} \cdot 4\pi k^2 \cdot dk$$

Având în vedere că pentru energie putem scrie: $E = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$, atunci

$$dE = 2 \frac{\hbar^2}{2m^*} k \cdot dk \text{ și deci } dk = \frac{2m^*}{2\hbar^2} \cdot \frac{dE}{\left[2m^* \left(\frac{E - E_0}{\hbar^2}\right)\right]^{\frac{1}{2}}} \text{ rezultă în final că}$$

$$w(E) = \frac{(2m^*)^{\frac{3}{2}}}{4\pi^2 \hbar^3} (E - E_0)^{\frac{1}{2}}$$

și luând în considerare că pentru fiecare stare putem avea doi electroni cu spinii opuși, se obține în final

$$w(E) = 2 \frac{(2m^*)^{\frac{3}{2}}}{4\pi^2 \hbar^3} (E - E_0)^{\frac{1}{2}} = \frac{(2m^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2 \hbar^3} (E - E_0)^{\frac{1}{2}} \quad (8.31)$$

Numărul de electroni din unitatea de volum care se pot găsi într-o bandă permisă într-o zonă energetică cuprinsă între două energii E_1 și E_2 se va obține acum simplu prin integrare, astfel:

$$n = \frac{(2m^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{E_1}^{E_2} \frac{(E - E_0)^{1/2}}{e^{\frac{E - E_F}{k_B T}} + 1} dE \quad (8.32)$$

Să încercăm să aplicăm acum această formulă.

Pentru cazul unui metal, se știe că la 0K ultimul nivel energetic ocupat este

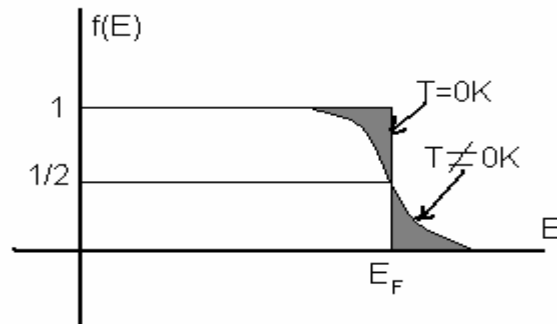


Figura 8. 10 Funcția de distribuție Fermi-Dirac

nivelul Fermi, iar metalul conține întotdeauna electroni în banda de conducție. Funcția de distribuție Fermi-Dirac este o funcție treaptă adică pentru $T = 0K$, $f(E) = 1$; $T > 0K$ $f(E) < 1$, ea arătând ca în figura 8.10.

Luând în considerare schema energetică simplificată a metalului ca în figura 8.11, atunci numărul de electroni din banda de conducție a unui metal la temperatura de $0K$ va fi:

$$n = \frac{(2m^*)^3}{2 \cdot 2\pi^2 \hbar^3} \int_{E_c}^{E_F} (E - E_c)^{1/2} d(E - E_c) = \frac{(2m^*)^3}{2 \cdot 2\pi^2 \hbar^3} (E_F - E_c)^{3/2} \quad (8.33)$$

De aici rezultă că dacă se cunoaște concentrația de electroni ai metalului, putem calcula energia nivelului Fermi.

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (8.34)$$

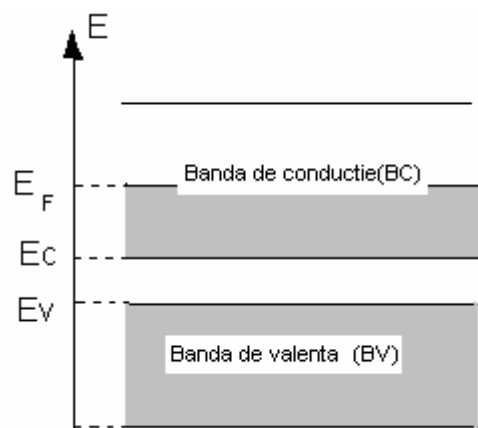


Figura 8.11 Benzile energetice ale metalelor

De exemplu, cuprul care este bivalent și care participă la conducție cu doi electroni pe atom, având masa atomică $A=64$, densitatea $\rho_{Cu} = 8900 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$, un număr $N = 9 \cdot 10^{24}$ atomi pe kilogram, respectiv $8.37 \cdot 10^{28}$ atomi pe metru cub, va avea o concentrație de electroni $n = 16.74 \cdot 10^{28}$ electroni pe metru cub. Introducând această valoare în formula (8.34) obținem pentru nivelul Fermi energia: $E_F = 11.96 \text{ eV}$.

Am folosit pentru a nota masa electronului notația m^* , care nu este chiar egală cu masa electronului liber, aceasta numindu-se *masă efectivă* și care se introduce în mod formal pentru a evidenția gradul de abatere al unui electron în cristal de la starea de electron liber.

8.4.4 Semiconductorii

Pentru semiconductori apar două tipuri de purtători, *electronii și golurile*. Concret, atunci când un electron părăsește o legătură de valență trecând pe o altă poziție vacantă din cristal în locul lui apare un gol, care va avea sarcină electrică pozitivă. Se creează temporar perechi de electron-gol sau *excitoni*, energia de legătură electrostatică dintre aceștia fiind suficient de mică în comparație cu energia datorată vibrațiilor termice ale rețelei, astfel că aceasta poate ușor disocia excitonii formați și electronul se va mișca aproape liber prin cristal. La aplicarea unui câmp extern, electronii se vor mișca în sens invers câmpului iar golurile în același sens cu câmpul, astfel că în proba semiconductoare apare un curent electric care se obține prin însumarea celor două contribuții, a electronilor și golurilor. Aceasta este echivalent cu a spune că electronii de valență trec în banda de conducție (BC) și în banda de valență (BV) locurile rămase libere se numesc goluri..

Pentru un semiconductor pur, cum este Si sau Ge, care din punct de vedere termodinamic are potențialul chimic al rețelei egal cu μ , electronii și golurile din cele două benzi apar perechi, și deci numărul de electroni din BC este egal cu numărul de goluri din BV, sau altfel spus probabilitatea de apariție a unui gol în banda de valență și probabilitatea de apariție a unui electron în banda de conducție sunt complementare. Matematic putem exprima probabilitatea ca o stare energetică să fie neocupată (sau altfel spus ocupată cu un gol) astfel:

$$f_p(E) = 1 - f(E) = \frac{1}{e^{\frac{\mu - E}{k_B T}} + 1} \quad (8.35)$$

Intrucât golurile se află în banda de valență, energia acestora se va măsura în sens invers energiei electronilor și deci numărul de goluri din banda de valență va fi atunci:

$$p = \frac{(2m_g)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{-\infty}^{E_v} \frac{(E_v - E)^{1/2}}{e^{\frac{\mu - E}{k_B T}} + 1} \cdot d(E_v - E) \quad (8.36)$$

cu m_g masa efectivă a unui gol. Introducând variabila $E' = E_v - E$ astfel că

$$p = \frac{(2m_g)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{E'^{1/2}}{e^{\frac{E' - \mu'}{k_B T}} + 1} dE', \text{ unde } \mu' = E_v - \mu.$$

numărul de goluri din banda de valență la $T = 0K$ se calculează imediat, luând pentru $f_p(E) = 1$:

$$p = \frac{(2m_g)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} (E_v - E)^{3/2} \quad (8.37)$$

Este important de precizat aici că, statistica Fermi-Dirac se referă la ocuparea nivelelor energetice în substanțe în care concentrația de purtători este mare adică la metale și semiconductori puternic dopați cu impurități. Astfel de sisteme cu grad mare de ocupare a nivelelor energetice se numesc *degenerate*. Dacă concentrația purtătorilor de sarcină este mică, raportul $dn(E)/w(E)$ calculat pe unitatea de interval energetic este mult mai mic decât 1 și prin urmare $f(E) \ll 1$, adică

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E - \mu}{k_B T}} + 1} \cong e^{-\frac{E - \mu}{k_B T}} \quad (8.38)$$

În condițiile de mai sus, funcția de distribuție Fermi-Dirac poate fi aproximată printr-o funcție de distribuție Boltzmann, iar sistemul se numește *nedegenerat*. Este deci de la sine înțeles că statistica Boltzmann este aplicabilă în cazul semiconductoarelor slab dopați și izolatoarelor.

Considerând cazul nedegenerat, vom avea atunci pentru concentrația de electroni din banda de conducție

$$n = \frac{(2m_e)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{E_c}^{\infty} (E - E_c)^{1/2} \cdot e^{-\frac{E-\mu}{k_B T}} dE ==$$

$$\frac{(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} \cdot e^{-\frac{E_c-\mu}{k_B T}} = N_c \cdot e^{-\frac{E_c-\mu}{k_B T}} \quad (8.39)$$

In mod analog obținem pentru concentrația golurilor:

$$p = \frac{(2\pi m_g k_B T)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} \cdot e^{-\frac{\mu-E_v}{k_B T}} = N_v \cdot e^{-\frac{\mu-E_v}{k_B T}} \quad (8.40)$$

Mărimile N_c și N_v poartă numele de *densități efective de stări* pentru banda de conducție respectiv pentru banda de valență.

Potențialul chimic (Gibbs) al rețelei, care la 0K este chiar nivelul Fermi E_F , se determină din condiția de neutralitate electrică a substanței. Pentru cazul unui semiconductor pur (*intrinsec*), la care numărul de electroni este egal cu numărul de goluri, punând condiția de neutralitate $n = p$ rezultă:

$$\mu \cong E_F = \frac{1}{2}(E_c + E_v) + \frac{3}{4}k_B T \ln \frac{m_g}{m_e} \quad (8.41)$$

Deoarece $m_g \cong m_e$, rezultă că la un semiconductor intrinsec nivelul Fermi se află aproximativ la mijlocul benzii interzise.

In cazul semiconductorilor cu impurități (*extrinseci*) apar aspecte noi ale tratării teoretice. In primul rând trebuie spus că impurificarea se poate face cu impurități *donoare*, care contribuie cu un surplus de electroni, sau cu impurități *acceptoare* care contribuie la mărirea numărului de goluri din semiconductor. Pentru cei mai reprezentativi semiconductor, siliciul Si și germaniul Ge, impuritățile donoare fac parte din elementele din grupa a V-a a tabelului periodic al elementelor (exemplu:P, As, Sb), iar impuritățile acceptoare sunt din grupa a III-a (exemplu:B, Ga, In). Nu toate impuritățile contribuie la creșterea concentrației de purtători de

sarcină, numai acelea care vor fi ionizate. Astfel o impuritate donoare ionizată cedează electroni în banda de conducție și o impuritate acceptoare ionizată creează un gol în banda de valență.

Dacă considerăm că N_d și N_a reprezintă concentrațiile totale ale donoarelor și acceptoarelor, conform cu cele discutate mai sus vom avea:

$$\begin{aligned} N_d &= N_d^0 + N_d^+ \\ N_a &= N_a^0 + N_a^- \end{aligned} \quad (8.42)$$

unde indicele zero simbolizează impuritățile care au rămas neionizate în semiconductor.

Considerând că impuritățile donoare au aceeași energie E_d în cristal, atunci:

$$N_d^0 = \frac{N_d}{e^{\frac{E_d - \mu}{k_B T}} + 1}, \text{ iar } N_a^0 = \frac{N_a}{e^{\frac{\mu - E_a}{k_B T}} + 1} \text{ cu } E_a \text{ energia acceptoarelor în cristal.}$$

Pentru impuritățile donoare ionizate vom avea prin urmare :

$$\frac{N_d^+}{N_d} = 1 - \frac{N_d^0}{N_d} = \frac{e^{\frac{E_d - \mu}{k_B T}}}{e^{\frac{E_d - \mu}{k_B T}} + 1}$$

și de aici:

$$\frac{N_d^0}{N_d^+} = 2 \cdot e^{-\frac{E_d - \mu}{k_B T}} \quad (8.43)$$

$$\frac{N_a^0}{N_a^-} = 2 \cdot e^{\frac{E_a - \mu}{k_B T}} \quad (8.44)$$

unde factorul 2 apare din cauza spinului. Înlocuind pentru $N_d^+ = N_d - N_d^0$ iar pentru impuritățile ionizate acceptoare $N_a^- = N_a - N_a^0$ în formulele de mai sus, obținem funcțiile de distribuție pentru donori și acceptori:

$$N_d^0 = \frac{N_d}{1 + \frac{1}{2} e^{\frac{E_d - \mu}{k_B T}}} \quad (8.45)$$

$$N_a^0 = \frac{N_a}{1 + \frac{1}{2} e^{\frac{E_a - \mu}{k_B T}}} \quad (8.46)$$

Impuritățile donoare și acceptoare introduc nivele energetice corespunzătoare în interiorul benzii interzise a semiconductorului și anume, un nivel donor va introduce un nivel energetic de energie E_d în jumătatea superioară a benzii interzise, iar un nivel acceptor nivelul cu energia E_a în jumătatea inferioară a benzii interzise ca în figura 8.12.

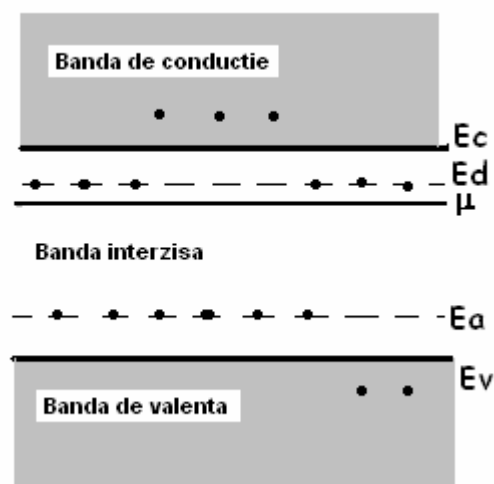


Figura 8. 12 Nivele energetice în semiconductorii cu impurități

Dacă $N_d > N_a$, spunem că avem de-a face cu un semiconductor de tip n și după cum rezultă din formulele (8.45) și (8.46) potențialul chimic în acest caz trebuie să se situeze în jumătatea superioară a benzii interzise (vezi figura), iar dacă $N_a > N_d$ (semiconductor de tip p) acesta se va găsi în jumătatea inferioară a benzii interzise. În cazul semiconductorilor de tip n, spunem că purtătorii de sarcină majoritari sunt electronii, iar în cazul semiconductorilor de tip p purtătorii majoritari de sarcină sunt golurile.

Am dedus formulele de mai sus pentru a găsi poziția potențialului chimic în semiconductor. Considerând cazul simplu al unui semiconductor de tip n, în care N_d este foarte mare, punând condiția de neutralitate

$$n = N_d^+ = N_d - N_d^0 \quad (8.47)$$

obținem pentru μ următoarea expresie:

$$\mu = E_d + k_B T \ln \left\{ \frac{1}{4} \left[\sqrt{1 + 8 \frac{N_d}{N_c} e^{\frac{E_c - E_d}{k_B T}}} - 1 \right] \right\} \quad (8.48)$$

cu N_c densitatea efectivă de stări adin banda de conducție (vezi formula 8.39). Cum

la temperaturi joase $8 \frac{N_d}{N_c} e^{\frac{E_c - E_d}{k_B T}} \gg 1$, și prin urmare $\sqrt{8 \frac{N_d}{N_c} e^{\frac{E_c - E_d}{k_B T}}} \gg 1$,

obținem pentru poziția potențialului chimic al rețelei cristaline a semiconductorului:

$$\begin{aligned} \mu &\cong E_d + k_B T \ln \left[\frac{1}{4} \left(8 \frac{N_d}{N_c} e^{\frac{E_c - E_d}{k_B T}} \right)^{1/2} \right] = \\ &= E_d + k_B T \cdot \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1}{2} \frac{N_d}{N_c} e^{\frac{E_c - E_d}{k_B T}} \right) = \\ &= E_d + \frac{k_B T}{2} \left(\ln \frac{1}{2} \cdot \frac{N_d}{N_c} + \frac{E_c - E_d}{k_B T} \right) = \frac{E_c + E_d}{2} - \frac{1}{2} k_B T \cdot \ln \left(\frac{2N_c}{N_d} \right) \end{aligned} \quad (8.49)$$

Formula de mai sus ne arată că pentru un semiconductor extrinsec de tip n, la $T = 0K$ potențialul chimic (uneori denumit impropriu nivelul Fermi) se află la jumătatea intervalului energetic cuprins între nivelul donor și limita inferioară a benzii de conducție, iar cu creșterea temperaturii se apropie de nivelul energetic corespunzător limitei inferioare a benzii de conducție, atinge un maxim, apoi coboară trecând din nou pe la jumătatea intervalului (E_c, E_d) pentru $N_d = 2N_c$, continuând să coboare și să se apropie de E_d .

Fenomenele fizice discutate mai sus desigur au o mare importanța în practica obținerii unor structuri semiconductoare dopate corespunzător, folosite la obținerea unor dispozitive semiconductoare cu aplicabilitate dedicată.

8.5 Noțiuni de tehnologia semiconductoarelor.

Cea mai importantă aplicație a semiconductoarelor este în domeniul fabricării componentelor electronice, cum sunt diodele semiconductoare, tranzistorii, circuitele integrate sau a diferiți senzori și traductori.

Pentru fabricarea tranzistoarelor și a circuitelor integrate se folosește așa-numita *tehnologie planară*. Aceasta constă dintr-o succesiune de oxidări ale suprafeței unei plachete semiconductoare de obicei de Si, îndepărtarea selectivă a anumitor regiuni de oxid, iar apoi difuzia în stare solidă, controlată, a unor impurități prin deschiderile de oxid, în scopul obținerii zonelor de tip n și p. Această succesiune de operații se repetă pentru a forma alte deschideri în oxid și introducerea altor impurități pentru a obține structura dispozitivului cerut. În final, se oxidează din nou suprafața, se îndepărtează selectiv oxidul pentru a crea regiunile de contact și se depune prin evaporare în vid un metal, cum ar fi aluminiul sau aurul, pentru a forma contactele electrice la diferitele regiuni ale dispozitivului. Toate aceste operații se realizează pe aceeași suprafața a plachetei de siliciu, rezultând un dispozitiv cu suprafața plană, și de aici deci numele de tehnologie planară. Este de la sine înțeles, că pe o plachetă de semiconductor se realizează în același timp sute sau mii de circuite integrate identice, apoi placheta se taie în cipuri individuale.

Oxidarea plachetei de semiconductor se face prin încălzirea plachetei în prezența oxigenului. Pentru a mări rata de oxidare, se folosește un amestec de vapori de apă cu oxigen, care are ca rezultat creșterea mai rapidă a oxidului. Grosimile tipice de oxid care se practică la fabricarea circuitelor integrate, sunt cuprinse între 0.5 și 2 microni. Pentru îndepărtarea selectivă a oxidului de Si sau Ge se folosește *tehnica fotorezistului*. Tehnica fotorezistului este un proces fotolitografic similar în principiu procedurii folosit la realizarea cablajelor imprimate. Placheta

semiconductoare oxidată este întâi acoperită cu un material numit fotorezist, care în mod normal este solubil, dar când este expus la lumină ultravioletă devine insolubil atât în acizi cât și în alți solvenți.

Difuzia în stare solidă este un proces prin care atomii de impuritate sunt introduși în anumite regiuni ale plachetei de semiconductor. Pentru siliciu de exemplu, aceasta se face încălzind în cuptor placheta până la temperaturi de 1000-1250 °C, iar apoi peste suprafața acesteia se trece un curent de vapori ai elementului impuritate. Unii dintre acești atomi vor difuza în plachetă, adâncimea la care pătrund acești atomi depinzând de timpul cât semiconductorul este expus fluxului de vapori și de coeficientul de difuzie a atomilor impuritate. În general difuzia are loc după o lege de forma:

$$N_x = N_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2Dt}\right) \quad (8.50)$$

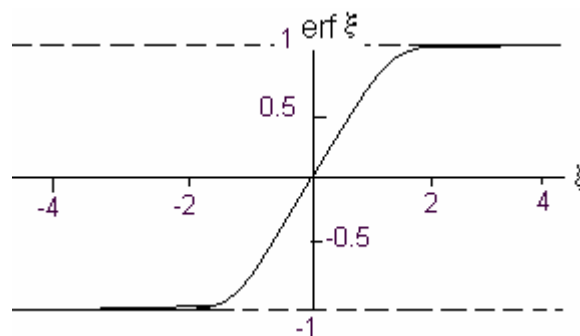
unde: N_x este concentrația impurităților la distanța x de suprafață;

N_0 reprezintă concentrația de impurități la suprafață;

D este coeficientul de difuzie a impurității în semiconductor;

t este timpul exprimat în secunde

erf este funcția erorilor: $\operatorname{erf}(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\xi} e^{-t^2} \cdot dt$



Graficul funcției erf

Dacă difuzăm de exemplu atomi de bor în siliciu de tip n, când concentrația atomilor de bor din regiunea de la suprafață depășește concentrația donatorilor originali,

regiunea de la suprafață va fi transformată într-o regiune de tip p , formându-se astfel o joncțiune p-n. Dacă repetăm procedeul , încălzind din nou placheta și expunând-o unui flux de vapori de fosfor (fosforul este un donor spre deosebire de bor care este acceptor), atomii de fosfor vor difuza prin suprafață în regiunea de tip p și o pot transforma din nou în regiune de tip n, obținându-se prin urmare o structură de tip n-p-n, folosită la fabricarea tranzistoarelor.

Creșterea epitaxială este o metodă prin care se poate acoperi suprafața unei plachete de siliciu cu un strat monocristalin subțire de siliciu, prin depunerea din starea de vapori a unui compus al siliciului. Concret, placheta de siliciu se încălzește la o temperatură de cca 1200 grade Celsius și se trece peste ea un curent de vapori de tetraclorură de siliciu amestecată cu hidrogen. La temperatură înaltă tetraclorura se disociază, atomii de siliciu se depun pe plachetă iar clorul se combină cu hidrogenul formându-se acid clorhidric în stare de vapori, care sunt eliminați. Pentru circuitele integrate placheta substrat este de obicei de tip p și pe suprafața ei se crește un strat epitaxial de tip n pe care se formează structurile elementelor de circuit. Deoarece siliciul datorită impurificării prezintă conductivitate electrică , este necesar ca elementele de circuit ale integratului (rezistențe, capacități etc) să fie izolate electric față de volumul siliciului printr-o rezistență foarte mare pentru evitarea unor cuplaje electrice între componente. Metoda cea mai des folosită constă în înconjurarea fiecărei componente de circuit cu o joncțiune p-n, care în timpul funcționării este polarizată invers , pentru a prezenta o rezistență mare (zeci de megaohmi) între fiecare componentă de circuit și placheta de bază. Aceasta se numește joncțiune izolatoare. Se mai folosește de asemenea tehnica izolării printr-un strat de oxid, metoda fiind folosită numai în cazul unor dispozitive speciale.

Realizarea conexiunilor între diferitele componente ale circuitului integrat se face depunând prin evaporare în vid un strat metalic (de obicei aluminiu) și apoi corodarea selectivă a acestuia, îndepărtând astfel aluminiul nefolositor.

Formatul unui circuit integrat este un pătrat sau un dreptunghi. Acesta se repetă pe placheta de siliciu pe rânduri și coloane. Pentru tăierea plachetei în cipuri

se folosește un diamant, cu care se trasează linii după care placheta se va putea sparge, la aplicarea unui mic efort mecanic.

8.6 Tendințe actuale în știința și tehnologia materialelor electronice avansate

În momentul de față microelectronica este domeniul care este cel mai interesat de descoperirea și utilizarea unor materiale cu proprietăți deosebite. Noua abordare constă în dezvoltarea cercetărilor în direcția apropierii de nivelul structurii atomice, în domeniul nanomaterialelor. Deplasarea interesului către aceste dimensiuni este justificat de, creșterea densității de energie, creșterea vitezei de operare, scăderea puterii consumate și microminiaturizarea.

În domeniul semiconductorilor atenția se îndreaptă din ce în ce mai mult spre compușii semiconductorilor din clasa $A^{III}B^V$. Menționăm în tabelul de mai jos principalii semiconductori din această clasă și mobilitatea purtătorilor de sarcină corespunzătoare acestora.

Tabelul 8.2

<i>Nr.crt</i>	<i>Compusul</i>	μ_n $cm^2/(Vs)$	μ_p $cm^2/(Vs)$	<i>Obs</i>
1	InSb	77000	700	la 300K
2	InAs	27000	450	la 300K
3	InP	4500	150	la 300K
4	GaSb	2500	1420	la 300K
5	GaAs	700		la 300K
6	GaP	8500	435	la 300K
7	AlSb	>100	400	la 300K

Se observă mobilități mult mai mari în cazul acestor compuși în comparație cu mobilitățile purtătorilor în semiconductorii uzuali Si sau Ge. Aceste mobilități cresc

foarte mult cu scăderea temperaturii, de 5-10 ori de exemplu la temperatura azotului lichid (78K). Pentru comparație, în Si de exemplu la $T = 300K$ avem

$$\mu_n = 1350 \frac{cm^2}{Vs}, \quad \mu_p = 480 \frac{cm^2}{Vs} .$$

Anumite funcții pot fi realizate numai folosind acești compuși, de exemplu în domeniul electronicii de frecvență înaltă. O nouă generație de dispozitive a devenit posibilă prin dezvoltarea tehnicilor epitaxiale. Folosirea acestor compuși a deschis calea producerii de *heterostructuri* și a *ingineriei de bandă interzisă* care permite obținerea de compuși cu bandă interzisă prestabilită.

În momentul de față se studiază sisteme semiconductoare bazate pe nitrura de galiu combinată cu alte elemente din clasele III și V. Se studiază de asemenea epitaxia heterostructurală, care încearcă să combine proprietățile compușilor III-V cu posibilitățile foarte mari de integrare microelectronică a siliciului.

Electronica viitorului va fi *optoelectronica*. Din acest motiv se constată o abordare intensă a așanumitei optici moleculare, care constă în studiul și aplicarea proprietăților polimerilor optici neliniari. Ca aplicații menționăm obținerea unor dispozitive pentru generarea armonicii a doua în intervalul spectral verde-albastru, precum și realizarea unor modulatori electro-optici care folosesc acești polimeri neliniari.

Electronica moleculară este electronica superminiaturizată dezvoltată la nivelul unei molecule. Baza acestei electronici este comutatorul molecular, care implică bistabilitatea unei molecule în vederea realizării stărilor binare. Acest comutator trebuie să fie perfect controlabil, reversibil și citibil la nivel molecular.

Mai menționăm aici un alt domeniu deosebit de actual pentru obținerea de materiale noi care implică fizica formelor complexe ale carbonului, cum sunt fullerenele și nanotuburile de carbon. Rezultatele de până acum în ceea ce privește mecanismul de conducție în nanotuburi sunt contradictorii, dar aplicațiile, în cazul în care se vor putea controla mecanismele de creștere la scară microscopică ale

acestora, diametrul și elicitatea nanotuburilor sunt foarte importante în ingineria ADN, a proteinelor, microscopia cu forțe atomice, etc.

8.7. Efecte în solide

8.7.1 Efecte galvanomagnetice

Efectele galvanomagnetice apar atunci când asupra purtătorilor de sarcină acționează simultan două câmpuri după două direcții perpendiculare. Două sunt cele mai importante efecte galvanomagnetice, *efectul Hall și efectul magnetorezistiv*.

8.7.1.1 Efectul Hall în metale.

Dacă printr-o plachetă metalică de dimensiuni $a \times b \times c$ se trece un curent electric de intensitate I și perpendicular pe acesta se aplică un câmp magnetic de inducție \vec{B} ca în figură, electronii care participă la conducție vor fi deviați datorită forței Lorentz spre o față a plăcuței metalice, creând în această zonă un surplus de electroni, iar în partea diametral opusă a plachetei un deficit de electroni. Aceasta duce la apariția unei diferențe de potențial pe aceste fețe, numită tensiune Hall U_H și deci unui câmp electric Hall \vec{E}_H . Acest câmp se opune acumulării nelimitate de sarcină, stabilindu-se un regim staționar, în cursul căruia forța electrică ce acționează asupra electronilor ce participă la conducție egalează forța Lorentz datorată câmpului extern.

$$e(\vec{V} \times \vec{B}) = e\vec{E}_H \quad (8.51)$$

de unde se poate vedea că cele două forțe sunt egale și opuse. Scalar scriind:

$$eVB = e \frac{U_H}{a} \quad (8.52)$$

Dacă introducem densitatea de curent J pentru care avem: $J = \frac{I}{ab} = neV$, atunci

rezultă că

$$U_H = \frac{1}{ne} \cdot \frac{IB}{b} = R_H \cdot \frac{IB}{b} \quad (8.53)$$

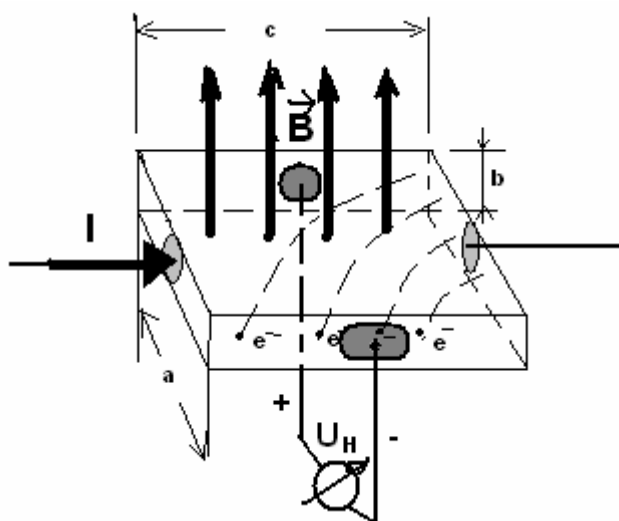


Figura 8.13 Geometria câmpurilor la efectul Hall în metale

Constanta de proporționalitate $R_H = -\frac{I}{n|e|}$, care este funcție de concentrația purtătorilor n și al cărei semn depinde de tipul purtătorilor de sarcină, poartă numele de constantă Hall. Tensiunea Hall depinde de valorile curentului și câmpului magnetic și de asemenea de grosimea plachetei metalice b . Pentru un câmp B de ordinul $0.5 - 1 T$, curent prin probă de câțiva miliamperi și un metal cu $n = 10^{22} \text{ electroni}/m^3$, pentru a obține valori cât de cât măsurabile de ordinul milivolților pentru U_H , va trebui ca grosimea plachetei să fie de ordinul micronilor. Aceste grosimi mici se obțin folosind tehnici speciale de tăiere a microcristalelor sau prin depunere în vid.

Viteza purtătorilor V din formulele de mai sus este viteza de drift a acestora, care pentru cazul unui singur tip de purtători poate fi considerată aceeași. Ea este legată de mobilitatea μ a purtătorilor prin relația:

$$\vec{V} = \mu \vec{E} \quad (8.54)$$

De asemenea se știe din legea lui Ohm că:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (8.55)$$

unde σ poartă numele de conductivitate electrică. Tinând cont de aceste formule obținem că

$$R_H = \frac{\mu}{\sigma} \quad (8.56)$$

Rescriind relația (51) avem că :

$$\vec{E}_H = -R_H(\vec{J} \times \vec{B}) = -R_H \cdot \sigma \cdot (\vec{E} \times \vec{B})$$

se poate defini unghiul Hall φ , care apare între câmpul electric rezultat și curentul I , a cărui semnificație este dată de relația:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\vec{E}_H}{\vec{E}} = -R_H \cdot \sigma \cdot B = -\mu \cdot B \quad (8.57)$$

8.7.1.2 Efectul Hall în semiconductori

Intr-un semiconductor avem de-a face cu conductibilitate mixtă, care se datorează electronilor și gurilor. Presupunând câmpul electric extern aplicat pe direcția Ox , conform cu figura 8.14:

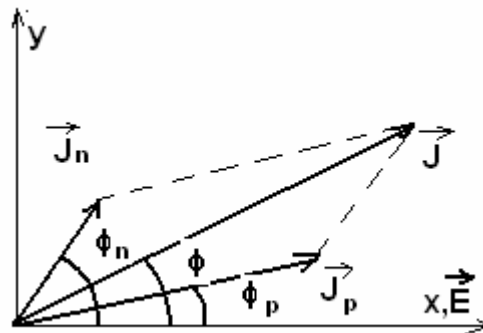


Figura 8.14 Curenții electronici și de guri la efectul Hall în semiconductori.

Conform celor discutate mai sus vom avea:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \phi_n &= R_H \cdot \sigma_n \cdot B \\ \operatorname{tg} \phi_p &= R_H \cdot \sigma_p \cdot B \end{aligned} \quad (8.58)$$

și deci:

$$\begin{aligned} J_x &= J_n \cos \phi_n + J_p \cos \phi_p \\ J_y &= J_n \sin \phi_n + J_p \sin \phi_p \end{aligned}$$

Considerăm cazul câmpurilor magnetice slabe, pentru care unghiurile Hall sunt mici, în acest caz putându-se scrie:

$$J_x \cong J_n + J_p = (ne\mu_n + pe\mu_p)E$$

$$J_y \cong J_n \operatorname{tg}\phi_n + J_p \operatorname{tg}\phi_p = -J_n \sigma_n B + J_p \sigma_p B = (pe\mu_p^2 - ne\mu_n^2)EB$$

Unghiul Hall se va obține acum simplu:

$$\operatorname{tg}\phi = \frac{J_y}{J_x} = \frac{(p\mu_p^2 - n\mu_n^2)}{(n\mu_n + p\mu_p)} \cdot B \quad (8.59)$$

și coform cu (8.57):

$$R_H = \frac{\operatorname{tg}\phi}{\sigma B} = \frac{\frac{(p\mu_p^2 - n\mu_n^2)}{(n\mu_n + p\mu_p)} \cdot B}{(ne\mu_n + pe\mu_p)B} = \frac{1}{e} \cdot \frac{(p\mu_p^2 - n\mu_n^2)}{(n\mu_n + p\mu_p)^2} \quad (8.60)$$

Se poate vedea că dacă avem de-a face cu un semiconductor intrinsec, pentru acesta $n = p$ și deci constanta Hall va depinde numai de diferența mobilităților purtătorilor:

$$R_H = \frac{1}{ne} \cdot \frac{\mu_p - \mu_n}{\mu_p + \mu_n} \quad (8.61)$$

Este ușor de văzut că în general constanta Hall este negativă, deoarece mobilitatea electronilor este mai mare decât cea a golurilor. Putem întâlni de asemenea cazuri, în care cele două mobilități sunt egale, câmpul Hall și tensiunea Hall fiind atunci zero.

Constanta Hall depinde de temperatură. Studiind variația acesteia cu temperatura, putem să obținem informații legate de tipul de purtători și variația concentrației acestora cu temperatura.

Efectul Hall este mult folosit în fizică pentru studiul proprietăților electrice ale solidelor. De asemenea există traductori Hall pentru măsurarea intensității câmpului magnetic (folosiți în construcția teslametrelor cu sondă Hall), senzori de câmp și traductori pentru măsurarea turațiilor. Conform cu cele discutate mai sus este necesar atunci când folosim traductori Hall pentru măsurarea câmpului magnetic, ca aceștia să lucreze la temperaturi constante, pentru a micșora erorile de măsură.

8.7.1.3 Efectul magnetorezistiv.

Câmpul magnetic dă naștere nu numai unui unghi Hall între curentul prin probă și câmpul extern, ci influențează și conductibilitatea electrică, mai precis *duce la modificarea rezistenței electrice a unei probe conductoare, atunci când aceasta este introdusă în câmp magnetic.*

Fenomenologic efectul poate fi explicat astfel. În absența câmpului magnetic, purtătorii de sarcină dintr-un conductor se mișcă, dacă conductorul are aplicată o tensiune electrică la capete, după niște linii drepte, lungimea medie a acestor traiectorii fiind egală cu parcursul liber mediu l . Dacă se aplică un câmp magnetic, atunci traiectoria va fi o porțiune de cicloidă de lungime l , astfel că pe direcția câmpului \vec{E} distanța parcursă va fi mai mică decât l și anume:

$$l_x \cong l \cos \phi \cong l \left(1 - \frac{1}{2} \phi^2\right) \cong l \left(1 - \frac{\mu^2 B^2}{2}\right) \quad (8.62)$$

Faptul că particula va parcurge un spațiu mai mic după direcția câmpului, este echivalent cu o micșorare a vitezei de drift, sau a mobilității, ceea ce este echivalent cu o creștere a rezistivității :

$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = \frac{\mu^2 B^2}{2} \quad (8.63)$$

8.7.2 Efecte termoelectrice

Există trei efecte termoelectrice importante și anume: *efectul Seebeck, efectul Peltier și efectul Thomson.*

8.7.2.1 Efectul Seebeck

Efectul Seebeck constă în apariția unui câmp electric într-o substanță în care este creat un gradient de temperatură. Presupunând de exemplu două zone cu temperaturi diferite aflate pe direcția Ox , concentrația de purtători va fi mai mare în zona cu temperatura mai mare, ceea ce duce la apariția unui fenomen de difuzie care tinde să uniformizeze concentrațiile acestora. Acest curent de difuzie este dat de legea difuziei (Fick):

$$j_x = -eD \frac{dn}{dx} \quad (8.64)$$

unde D este coeficientul de difuzie, e sarcina purtătorilor (electronii) iar $\frac{dn}{dx}$ este gradientul concentrației de purtători de sarcină.

Între cele două zone una cu exces de purtători și cealaltă cu deficit de purtători apare o diferență de potențial și implicit un câmp electric, numit câmp termoelectric, proporțional cu gradientul de temperatură:

$$E_T = \alpha \cdot \frac{dT}{dx} \quad (8.65)$$

Câmpul termoelectric \vec{E}_T duce la apariția unui curent de conducție care compensează curentul de difuzie și deci:

$$J_c = J_x$$

$$\sigma E_T = eD \frac{dn}{dx}$$

de unde $\alpha = \frac{eD}{\sigma} \cdot \frac{dn}{dT}$. Această mărime se numește forță termoelectrică.

În practică se folosesc două materiale diferite aduse în contact, deoarece efectul este în acest caz mai intens. Dacă temperaturile contactelor sunt diferite, $T + dT$ și T , atunci în circuitul închis apare un curent care poartă numele de *curent termoelectric*.

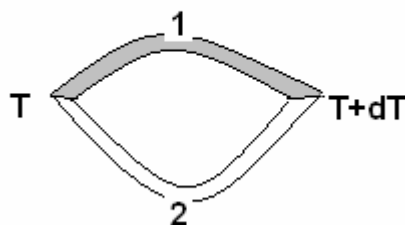


Figura 8.15 Schema efectului termoelectric

Dacă vom întrerupe circuitul într-un punct oarecare, atunci la capetele circuitului deschis apare o diferență de potențial care se numește tensiune termoelectrică.

Seebeck a descoperit că această tensiune termoelectrică depinde de diferența de temperaturi și de tipul celor două materiale:

$$dE_{12} = \alpha_{12} dT \quad (8.66)$$

în acest caz α_{12} numindu-se forță termoelectrică diferențială. Pentru variații de temperatură nu prea mari, pentru care putem neglija variația cu temperatura a lui α_{12} , putem scrie că:

$$E_{12} = \alpha_{12} \cdot (T_2 - T_1) = \alpha_{12} \cdot \Delta T \quad (8.67)$$

Pe această formulă se bazează o foarte importantă aplicație a efectului Seebeck în practică și anume măsurarea temperaturilor cu termocuplul. Termocuplul este format din două metale diferite, sudate între ele la capete, cele două suduri fiind apoi ținute la temperaturile T_1 și T_2 . Un milivoltmetru cu indicații direct în grade, va indica diferența de temperatură dintre cele două suduri. Cele două metale se aleg în așa fel încât pe un anumit domeniu de variație a temperaturii, tensiunea termoelectrică să fie direct proporțională cu variația de temperatură. Astfel sunt cunoscute termocuplurile Fe-Ct, Cu-Ct, Cromel-Alumel, Pt-Rh-Pt.

8.7.2.2 Efectul Peltier

Acest efect constă în degajarea sau absorbția de căldură la joncțiunea între două materiale prin care trece un curent electric, degajarea sau absorbția de căldură depinzând de sensul curentului electric. Dacă sensul curentului electric se schimbă atunci se schimbă și sensul efectului. Cantitatea de căldură degajată depinde de natura substanțelor în contact, de intensitatea curentului electric și de timpul cât trece curentul. Pentru variații mici formula efectului este:

$$dQ_{12} = \Pi_{12} \cdot I \cdot dt = -\Pi_{21} \cdot I \cdot dt \quad (8.68)$$

unde Π_{12} se numește coeficient Peltier.

Explicația efectului Peltier este următoarea. La contactul a două materiale se formează un câmp intern de contact, datorită concentrațiilor diferite de purtători din acestea. Dacă prin contact trece un curent electric, acest câmp intern va favoriza

trecerea curentului fie o va împiedica. Dacă curentul trece în sens invers câmpului de contact, atunci sursa exterioară trebuie să furnizeze o energie suplimentară care se va degaja în contact, ducând astfel la încălzirea acestuia. În caz contrar acest câmp intern va efectua un lucru mecanic de deplasare a sarcinilor, energia necesară fiind absorbită de la rețeaua cristalină a materialelor în contact, ceea ce duce la răcirea acestuia. Și mai ușor de înțeles este efectul, dacă considerăm contactul dintre un metal și un semiconductor, ca și ilustrația din figura 8.16.

Se știe că într-un metal conducția este realizată cu electroni care au energia în jurul valorii energiei Fermi. Pentru ca electronii să treacă din metal în banda de conducție a semiconductorului au nevoie de o energie suplimentară pe care o iau de la rețeaua cristalină.

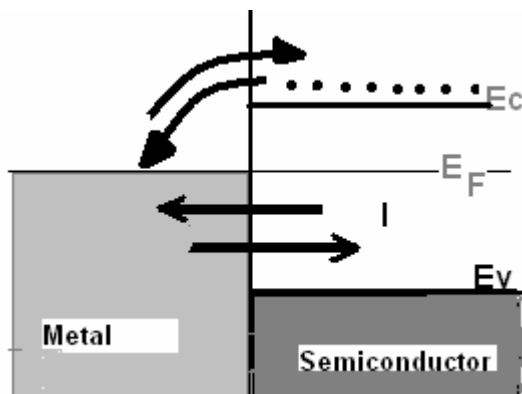


Figura 8.16 Ilustrarea efectului Peltier

Asfel contactul se răcește. În cazul celălalt, când se inversează sensul curentului, electronii din semiconductor trecând la o energie mai mică, cedează o parte din energia lor rețelei cristaline și astfel contactul se încălzește.

8.7.3 Efecte termomagnetice

Aceste efecte se observă mai ales în semiconductorii în care există un gradient de temperatură, în prezența câmpului magnetic și în absența unui câmp electric extern. Datorită câmpului magnetic, asupra purtătorilor de sarcină din semiconductor va acționa o forță Lorentz care deviază purtătorii de sarcină spre o latură a

semiconductorului, ducând la apariția unor diferențe de potențial. Vom aminti numai câteva efecte termomagnetice:

- *efectul Righi-Leduc*, care constă în apariția unui gradient de temperatură transversal (echivalentul termic al efectului Hall)
- *efectul Maggite-Righi-Leduc*, constă în apariția unui gradient longitudinal de temperatură.
- *efectul Nerst –Ettinghausen longitudinal (sau transversal)*, constând în apariția unui câmp electric longitudinal (sau transversal).