

I. STRUCTURA CRISTALINA A SOLIDULUI SI METODE EXPERIMENTALE DE INVESTIGARE

1. TIPURI DE RETELE CRISTALINE, PROPRIETATI GEOMETRICE ALE RETELELOR CRISTALINE.

Aranjarea atomilor și moleculelor în corpurile solide diferă de la o substanță la alta. Aceasta se poate concretiza printr-o distribuție ordonată în spațiu a atomilor și moleculelor, cum este cazul substanțelor cristaline, sau printr-o aranjare dezordonată a acestora ca în cazul corpurilor amorfă. Regularitatea structurii substanțelor cristaline determină o anizotropie a proprietăților fizice după anumite direcții în cristal, în timp ce substanțele amorfă sunt izotrope.

Structura regulată a corpurilor cristaline conduce la existența unei periodicități care se manifestă prin reproducerea periodică a așezării atomilor și moleculelor în lungul unei drepte duse în cristal. Acest lucru este pus în evidență în fig.1a pentru o structură plană.

O structură cristalină este descrisă de o rețea și o bază. Rețeaua se definește ca mulțimea infinită de puncte discrete din spațiu determinate de vectorul:

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad (1)$$

unde n_1, n_2, n_3 sunt numere întregi, iar $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ sunt trei vectori necoplanari numiți vectorii fundamentali ai rețelei. Punctele definite de relația (1) se numesc nodurile rețelei (fig.1b). Baza reprezintă grupul de atomi situat în fiecare nod al rețelei (fig.1c). Prin urmare:

Structura cristalină = rețea + bază.

Din relația (1) se vede că rețeaua prezintă proprietatea de invarianță la operația de translație cu vectorul

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 + t_3 \vec{a}_3$$

unde t_1, t_2, t_3 sunt numere întregi.

Se observă, de asemenea, că prin translația paralelipipedului construit pe vectorii fundamentali, $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, pe direcția acestora, se poate construi întreaga rețea. Acest paralelipiped este definit ca celulă elementară a rețelei. Se numește celulă primitivă celula elementară care conține un singur nod.

În afara simetriei de translație rețelele cristaline prezintă simetrie și în raport cu alte operații. O operație tipică de simetrie este cea de rotație în jurul unei axe. Există rețele care sunt permise axe de rotație de ordinul unu, doi, trei, patru și săse corespunzător rotațiilor cu 2π , $2\pi/2$, $2\pi/3$, $2\pi/4$ și $2\pi/6$, sau multipli întregi ai acestor rotații. Nu există rețele care să posede axe de rotație de alt ordin. Moleculele izolate pot avea axe de rotație de orice ordin, însă o rețea periodică infinită nu.

Rețelele cristaline mai pot prezenta simetrie la oglindirea intr-un plan și la operația de inversiune, adică de transformare a unui vector \vec{r} în $-\vec{r}$, echivalentă cu o rotație cu unghiul π urmată de o reflexie într-un plan normal la axa de rotație.

Un grup punctual cristalin se definește ca mulțimea operațiilor de simetrie care aplicate într-un punct (nu neapărat un nod) transformă rețeaua în ea însăși.

În două dimensiuni grupurile punctuale sint asociate cu cinci tipuri distincte de rețele (rețele

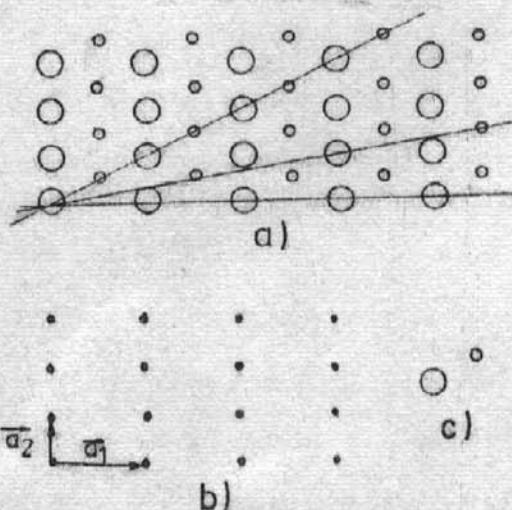


Fig.1

Bravais). În trei dimensiuni grupurile de simetrie punctuale împun 14 tipuri diferite de rețele Bravais (fig.2) împărțite în 7 sisteme sau singonii (Tabelul 1).

Tabelul 1

Sistemul	Numărul rețelelor în sistem	Relațiile între modulii vectorilor fundamentali	Relațiile între unghiurile formate de vectorii fundamentali
Triclinic	1	$ \vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3 $	$\alpha_{12} \neq \alpha_{23} \neq \alpha_{31} \neq 90^\circ$
Monoclinic	2	$ \vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3 $	$\alpha_{12} \neq \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$
Ortorombic	4	$ \vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3 $	$\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$
Tetragonal	2	$ \vec{a}_1 = \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3 $	$\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$
Cubic	3	$ \vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3 $	$\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$
Trigonala	1	$ \vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3 $	$\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	$ \vec{a}_1 = \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3 $	$\alpha_{12} = 60^\circ; \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$

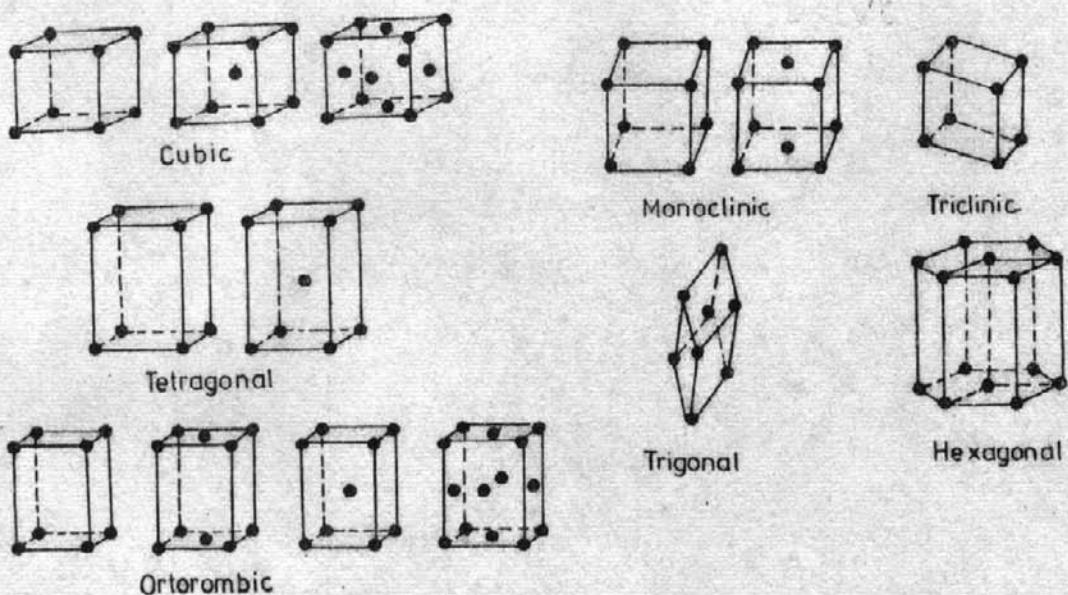


Fig.2

Celulele elementare prezentate în fig.2 sunt celule elementare convenționale, ele nefiind întotdeauna celule primitive. Uneori o celulă neprimitivă reflectă mai bine elementele de simetrie punctuale decât celula primitivă.

Scopul lucrării de față este de a analiza caracteristicile constructive precum și operațiile și elementele de simetrie ale cîtorva structuri cristaline reale, frecvent întâlnite în natură.

Modele cristaleografice

Pentru analiza propusă se vor folosi modele de structuri cristaline de tipul:

- cub cu volum central (cvc) și clorură de cesiu;
- cub cu față centrată (cfc) și structurile derivate din aceasta, clorura de sodiu și diamantul;
- hexagonul compactă (hc) și structura wurtzișei derivată din cea hexagonală compactă.

In structura cvc cristalizează metalele alcaline monovalente (Li, Na, K, Rb, Cs), unele metale de tranziție (V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe) și compuși cum sunt CsCl (structura tipică în fig. 3c), NH_4Cl , TlBr , CuZn , AgMg etc. În cazul structurii CsCl în virfurile cubului se găsesc ionii de un semn, iar în centrul cubului ionii de celălalt semn.

Structurile cub cu față centrată și hexagonală compactă prezintă singurele moduri posibile de a umple cel mai compact un spațiu cu sfere rigide.

Intr-un singur strat compact sferele rigide pot fi așezate plasând fiecare sferă în tangentă cu șase sfere vecine (pozițiile A, fig.4). Un astfel de strat poate fi un plan (111) al structurii cfc

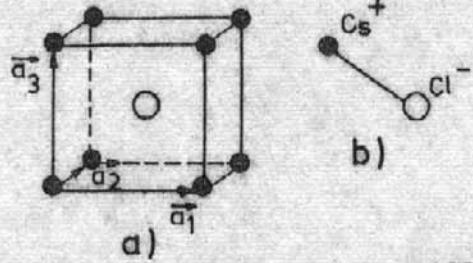


Fig.3

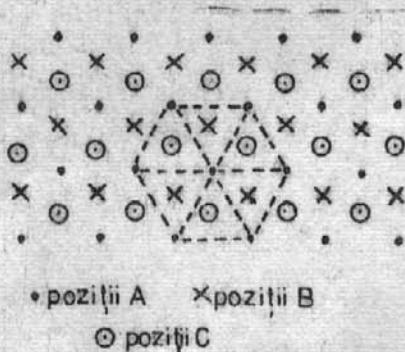


Fig.4

sau planul de bază al structurii hc. Pentru o împachetare spațială compactă, al doilea strat compact de sfere se așează deasupra primului strat astfel încât fiecare sferă să fie în tangentă cu trei sfere din stratul de dedesubt (pozițiile B, fig.4). Mai departe cel de al treilea strat compact poate fi adăugat în două moduri:

- sferele acestui strat se așează tet în tangentă cu cîte trei sfere din stratul de dedesubt, în golurile formate în acest strat situate deasupra sferele din primul strat (pozițiile A), obținindu-se astfel structura hc cu o succesiune de plane compacte de sfere ABABAB...;

- sferele stratului al treilea se așează tet în tangentă cu trei sfere din planul de dedesubt, dar în golurile corespunzătoare primului strat neocupate de sferele din cel de al doilea (pozițiile C din fig.4), obținindu-se astfel structura cfc cu o succesiune de plane compacte de tipul ABCABC... .

In structura hexagonală compactă cristalizează elemente ca H, He, Be, Mg, Ce, Zn, Cd, Tl, etc.

Structura wurtzitei este alcătuită din două rețele hc translatate una față de cealaltă pe direcția axei e. In această structură cristalizează sulfura de zinc hexagonală (wurtzita), ZnO, ZnSe, SiC, CdS, CdSe, etc.

In structura cfc cristalizează elemente ca Sr, Ca, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Pb, γ -Fe, Ne, Ar, Kr, Xe.

Structura de tip clorură de sodiu poate fi imaginată ca fiind obținută prin întrepătrunderea a două rețele cfc translatătate una față de cealaltă pe direcția uneia din axe. In această structură cristalizează KCl, KBr, AgBr, MnO, MgO, etc.

In structura de tip diamant cristalizează elemente cum sint C, Si, Ge, α -Sn, și compuși binari, al căror reprezentant tipic este sulfura de zinc cubică (blenda). Acești compuși sint de tip $A^{II}B^{VI}$

(ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, HgS, HgSe, HgTe), A^{III}B^V (InSb, InAs, InP, GaAs, GaSb), și A^IB^{VII} (CuBr, AgI etc.).

Modul de lucru

Pentru fiecare tip de structură se va identifica pe modelul corespunzător celula elementară. Se vor preciza apoi următoarele elemente:

- tipul rețelei și baza asociată structurii cristaline respective, atât în cazul structurilor cu un singur tip de atomi, cât și al structurilor complexe;
- numărul de atomi (ioni sau molecule) din fiecare tip conținuți într-o celulă elementară (se va ține seama că la celula dată atomii din colțuri participă cu $1/8$, atomii de pe fețe cu $1/2$, atomii de pe muchii cu $1/4$, iar atomii interiori în întregime);
- coordonatele atomilor (ionilor) unei celule elementare;
- numărul vecinilor de ordinul unu și al vecinilor de ordinul doi ai unui atom sau ion;
- distanțele pînă la acești vecini;
- raza ionului rețelei, presupunind că ionii rețelei sunt sfere rigide, identice, sfere tangente cu vectorii de ordinul întîi (modelul sferelor rigide);
- raportul de umplere definit ca frația unea din volumul unei celule elementare ocupată de atomi sau ioni, în același model al sferelor rigide.
- volumul celui mai mare interstîtu;
- raza ionului interstitial (ion străin care ar putea fi introdus în cel mai mare interstîtu).

Se vor identifica apoi elementele de simetrie ale structurii:

- axe de simetrie, specificindu-se ordinul axei, numărul de axe distincte și indicii corespunzători;

- planele de reflexie, specificindu-se indicii Miller;
- centrele de inversie.

Pentru exemplificare se analizează mai jos structura de tip CsCl.

- Celula elementară este de tipul euc cu două tipuri de ioni. Ioni de un semn se găsesc în virfurile cuburilor care constituie celula elementară, iar ioni de celălalt semn în centrele cuburilor, structura putând fi considerată ca derivând dintr-o rețea cub simplu căreia i s-a atașat o bază formată dintr-un ansamblu ion pozitiv-ion negativ (fig.3b).

- Pentru calculul numărului de atomi sau ioni pe celula elementară se ține seama de participarea la aceasta a atomilor din colțuri și a celor din centru. Astfel în celula elementară există $8 \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2$ ioni.

- Coordonatele ionicelor sunt (fig.5):
 $\text{Cs}(0,0,0)$, $\text{Cl}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

- Fiecare ion este înconjurat de opt vecini de ordinul întâi (ioni de semn opus) și de șase vecini de ordinul doi (ioni de același semn).

- Distanța pînă la vecinii de ordinul întâi: $\frac{\sqrt{3}}{2}a$.

Distanța pînă la vecinii de ordinul doi: a .

- Raza ionului rețelei în modelul sferelor rigide: $\frac{\sqrt{3}}{4}a$.

- Raportul de umplere este:

$$p = \frac{\text{volumul ionicelor din celula elementară}}{\text{volumul celulei elementare}} = \frac{\frac{\pi}{6}a^3}{8} \approx 67,9\%$$

- Cel mai mare interațiu este figurat în fig.5. Volumul său este:

$$V_{\text{int}} = 2 \cdot a^2 \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{a}{2} = \frac{a^3}{3}$$

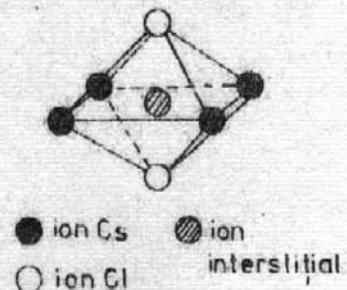


Fig.5

- Ionul interstitial poate fi introdus în centrul unei fețe de cub, tangent la ionii din colțurile acestei fețe (fig.5). Raza sa este:

$$r_{\text{int}} = \frac{a}{2} - \frac{a\sqrt{2}}{4} = \frac{a}{2} (1 - \sqrt{3}/2)$$

Elementele de simetrie ale structurii ovc sunt următoarele:

a) Axe de rotație:

- trei axe distincte de ordinul patru pe direcția laturilor cubului care formează celula elementară, cu indicii $\langle 100 \rangle$;

- șase axe distincte de ordinul doi pe direcția diagonalelor de față cu indicii $\langle 110 \rangle$ și $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$;

- patru axe distincte de ordinul trei pe direcția diagonalelor de volum cu indicii $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$.

b) Plane de reflexie:

- șase plane distincte diagonale de față cu indicii Miller $\{110\}$ și $\{\bar{1}\bar{1}0\}$;

- trei plane de reflexie distincte mediatore ale fețelor cubului cu indicii Miller $\{200\}$.

c) Centre de inversie:

- cîte un centru de inversie în fiecare nod.

Intrebări

1. Enumerați cele șase tipuri de sisteme cristalografice și specificați relațiile între modulul vectorilor fundamentali și unghiurile formate de aceștia pentru fiecare sistem.

2. Enumerați tipurile de rețele Bravais corespunzătoare sistemelor cubic și ortorombic.

3. Enumerați cîteva substanțe care au structuri de tipurile CsCl, cfc, NaCl, diamant, hc, wurtzită.

Bibliografie

1. Cr.Constantinescu, Gh.Ciobanu - **Bazele fizicii solidelui și aplicații**, 1974.
2. Ch.Kittel, **Introducere în fizica corpului solid**, Ed. tehnică, 1972.
3. R.W.Wyckoff, **Crystal Structure**, Ed.2, Interscience Publisher, New York, 1963.

2. STUDIUL CORPULUI SOLID PRIN METODE DE DIFRACTIE DE RAZE X

Scopul luerării este prezentarea unor metode de analiză structurală a solidului și de orientare a cristalelor prin difracție de raze X.

1. Introducere

Determinarea distribuției atomilor în cristale și molecule și investigarea structurii acestora sunt probleme fundamentale în caracterizarea solidelor. În realizarea acestui scop metodele cele mai eficace sunt metodele de difracție de electroni, neutroni, raze X. Difracția razelor X a fost descoperită în 1912 de M.von Laue și a furnizat, pe de o parte, dovada naturii ondulatorii a razelor X și pe de altă parte dovada directă a structurii periodice a cristalelor, strucțură admisă pînă atunci în mod empiric, ca o ipoteză bazată pe date experimentale indirekte, mai ales cristalegrafice. Difracția razelor X, a electronilor și neutronilor a găsit aplicații practice importante în investigarea stărilor condensate, decarece, lungimile de undă asociate celor trei tipuri de radiație sunt comparabile cu distanțele interatomice din cristale. (10^{-10} m). Undele cu lungimi de undă mai mari nu pot rezolva detaliile de structură la scară atomică, iar cele cu lungimi de undă mai mici sunt difractate sub unghiuri prea mici. Pentru raze X, lungimea de undă λ poate fi legată de energia fotonilor E , prin relația:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

sau,

$$\lambda(\text{Å}) = \frac{12,4}{E(\text{keV})} \quad (2)$$

Din fig.1 se vede că pentru studiul cristalelor sunt necesare energii de domeniul $10\text{-}50 \text{ KeV}$.

Razele X monocromatice sunt generate prin dezexcitarea unor electroni profunzi din atom, excitați inițial prin soc de un fascicul de electroni incident. Razele X cu spectru continuu sunt obținute prin frânarea într-un anod a unui fascicul de electroni cu energii prea mici pentru a produce excitări prin soc ale electronilor legați. În tabelul 1 sunt date ξ și λ pentru cîteva radiatii monocromatice utilizate des, obținute cu tuburi avind

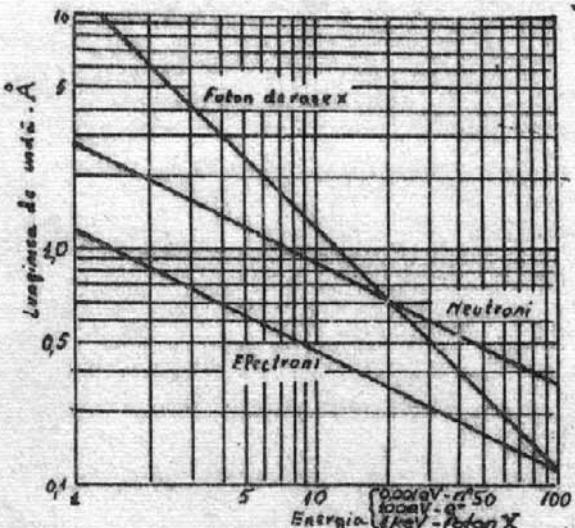


Fig.1

Materialul catodului	Energia fotoneilor (KeV)	Lungimea de undă(Å)
Mo	17,5	0,710
Cu	8,05	1,539
Ni	7,47	1,6578
Co	6,93	1,788
Fe	6,468	1,935
Mn	5,962	2,161
Cr	5,422	2,287
Ag	22,143	0,560

electrozii specifice. Difracția electronilor, neutronilor și razeilor X se caracterizează prin mecanisme diferite de interacție a materialului cu radiatia. Razele X -unde electromagnetice- sunt împărtăsite de învelișul electronic al atomilor, nucleul atomului fiind "invizibil". Interacția și amplitudinea undei împărtăsite depind de Z , deci difracția de raze X dă rezultate mai slabe pentru elemente ușoare. Electronii, având sarcină, sunt puternic împărtășiți de potențialul electrostatic ϕ datorat nucleului și păturilor electronice. Distribuția potențială

lului electrestatic în jurul atomului corespunde aproximativ cu aceea a densității electronice, dar scade mai lent decât aceasta. Din acest motiv, electronii nu pătrund adinc în cristale, astfel că prin difracție de electroni se studiază mai ales suprafete și straturi subțiri. Imprăștierea neutronilor este dată de acțiunea potențialului ferțelor nucleare, care este o funcție de tip δ . În fig.2 este dată o imagine comparativă a "cauzei" imprăștierii pentru cele trei tipuri de radiație pentru o rețea cristalină cu neduri în repaus. După cum se vede din fig.1, pentru a obține lungimi de undă asociate de apx. 1 Å energie electronilor trebuie să fie de 150 ± 200 eV, iar energia neutronilor de apx. 0,05 eV (neutroni termici).

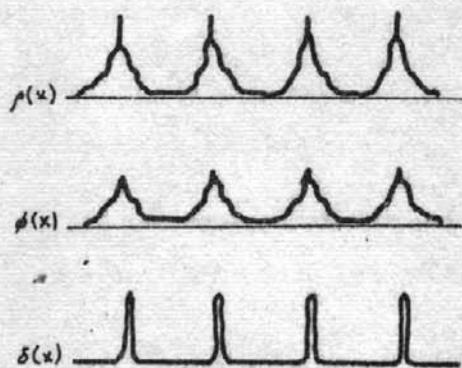


Fig.2

pentru cele trei tipuri de radiație pentru o rețea cristalină cu neduri în repaus. După cum se vede din fig.1, pentru a obține lungimi de undă asociate de apx. 1 Å energie electronilor trebuie să fie de 150 ± 200 eV, iar energia neutronilor de apx. 0,05 eV (neutroni termici).

In analizele de difracție interesantă este imprăștierea coherentă a radiației la nivelul atomului, caracterizată prin factorul de formă atomic. Aceasta are valori de apx. 10^{-11} cm pentru raze X, 10^{-8} cm electroni și 10^{-12} cm pentru neutroni. Raportul factorilor de formă atomici $f_x : f_{el} : f_n$ este $1 : 10^3 : 10^{-1}$, deci raportul intensităților radiației imprăștiate coherent pentru intensități incidente și probe comparabile va fi $I_x : I_{el} : I_n, 1 : 10^6 : 10^{-2}$. Prin urmare pentru obținerea de imprăștieri de intensitate comparabilă, grosimea probelor trebuie să varieze de la 1 mm pentru razele X la $10^{-5} - 10^{-4}$ mm pentru electroni și la cîțiva nm pentru neutroni.

2. Difracția razeelor X în cristale.

2.1. Condiții generale de difracție. Metode de difracție.

Condițiile generale de difracție valabile atît pentru raze X cît și pentru electroni și neutroni sunt date de ecuațiile Laue:

$$\vec{a}_i(\vec{n}' - \vec{n}) = g_i \lambda \quad , i = 1, 2, 3 \quad (3)$$

Tinând seama de legătura dintre versorul direcției de propagare și vectorul de undă pentru radiată descrișă ca o undă plană e^{ikr} ,

$$\vec{n} = \frac{\lambda}{2\pi} \vec{k} \quad (4)$$

ecuațiile Laue se scriu sub formă:

$$\vec{a}_i(\vec{k}' - \vec{k}) = 2\vec{g}_i\lambda \quad i = 1, 2, 3 \quad (5)$$

Reprezentind vectorul $(\vec{k}' - \vec{k})$ în sistemul de referință al rețelei reciproce $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ și tinând seama că $\vec{a}_i \vec{b}_j = 2\delta_{ij}$, relațiile scalare (5) sunt echivalente cu relația:

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{K}_g = \sum_{i=1}^3 g_i \vec{b}_i \quad (6)$$

Relația (6) permite ca oricare maxim de difracție să fie pus în corespondență biunivocă cu un nod din rețeaua reciprocă, deci cu un plan al rețelei directe. Prin modularea relației (6) rezultă relația Bragg:

$$2 d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (7)$$

unde d_{hkl} este distanța dintre planele familiei de indici Miller h, k, l :

$$d_{hkl} = \frac{1}{|\vec{K}_{hkl}|} \quad (8)$$

Determinarea strukturii unui cristal înseamnă determinarea setului de distanțe interplanare. Intr-o experiență de difracție pe un cristal dat setul de distanțe interplanare are valori date, discrete. Realizarea condiției Bragg (7), cere ca cel puțin unul din parametrii θ, λ să ia valori într-un spectru continuu. Asigurarea unui spectru continuu de valori pentru unghiul de incidentă a radiatiei în cristal se realizează fie prin rotirea cristalului (metoda cristalului rotitor), fie prin utilizarea ca probă a unui material alcătuit din cristalite orientate hârtic (metoda pulberilor cristaline). Asigurarea unui spectru continuu de valori pentru lungimea de undă se realizează prin utilizarea unei surse de radiatie policromatică (metoda Laue.).

2.2. Studiul difracției cu ajutorul sferei Ewald.

In fig.3 este reprezentată rețeaua reciprocă a unei rețele cristaline date; direcția $\overrightarrow{OO'}$ este paralelă cu vectorul de undă al radiației incidente, \vec{k} , iar mărimea segmentului $\overrightarrow{OO'}$ este $\frac{2\pi}{\lambda}$.

Sfera Ewald este sferă de centru O' și rază $|\overrightarrow{OO'}|$. Dacă punctul P al rețelei reciproce cade pe suprafața sferei Ewald, atunci, dat fiind că \overrightarrow{OP} este vectorul \vec{k}_{hkl} al rețelei reciproce, rezultă că vectorul \overrightarrow{OP} de modul $\frac{2\pi}{\lambda}$ este un vector de tip \vec{k} , satisfăcând relația (6); Rezulta că, unind centrul sferei Ewald cu nedurile rețelei reciproce care cad pe aceasta, se obțin direcțiile de maxim de difracție.

In metoda pulberilor cristaline se analizează o probă alcătuită dintr-un ansamblu de cristalite cu ajutorul unei radiații monochromatice de lungime de undă λ_0 . Sfera Ewald este definită de raza $\frac{2\pi}{\lambda_0}$ iar direcțiile de difracție sunt date de intersecția Γ a sferei Ewald cu sfera centrată în O' și determinată de totalitatea pozițiilor

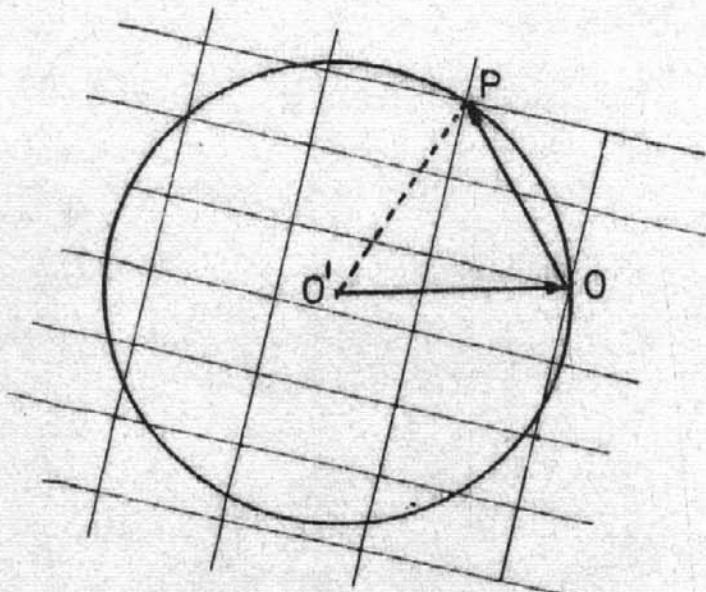


Fig.3

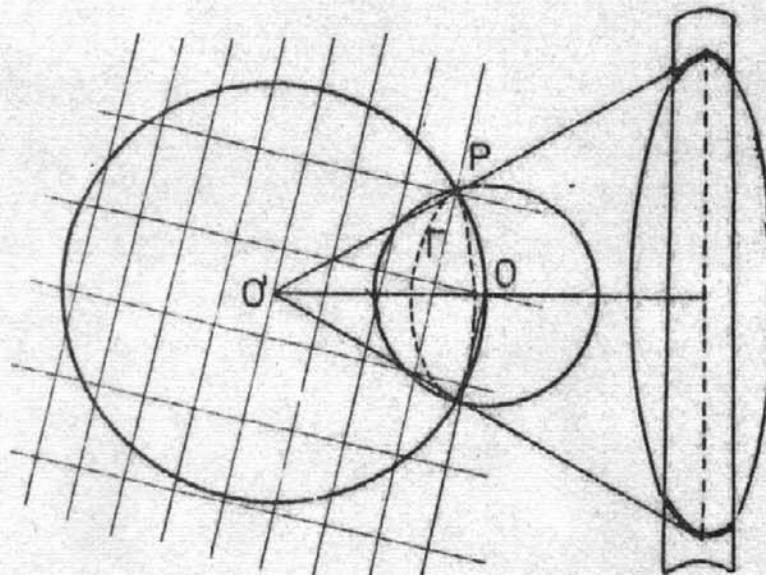


Fig.4

vectorului \vec{k}_{hkl} corespunzătoare totalității pozițiilor în diverse cristalite a planului de indici h,k,l (fig.4).

Direcțiile de difracție sunt dispuse pe pînza de con centrată în O' și de curbă directoare Γ . Dacă imaginea este captată pe un film cilindric

(metoda Debye-Scherrer) maximele de difracție se dispun pe arce de cerște.

In metoda Laue se utilizează o probă monocrystalină și radiatia polychromatică cu lungimi de undă cuprinse între λ_1 și λ_f . In acest caz construcția Ewald va conține un fascicol de sfere Ewald de raze r , $\frac{2\pi}{\lambda_1} < r < \frac{2\pi}{\lambda_f}$ având punctul O comun. Pentru orice nodal rețelei reciproce inclus în spațiul dintre cele două sfere extreme este îndeplinită condiția (6). Apar direcții distincte de difracție, iar imaginea este o imagine de pete de difracție (fig.5).

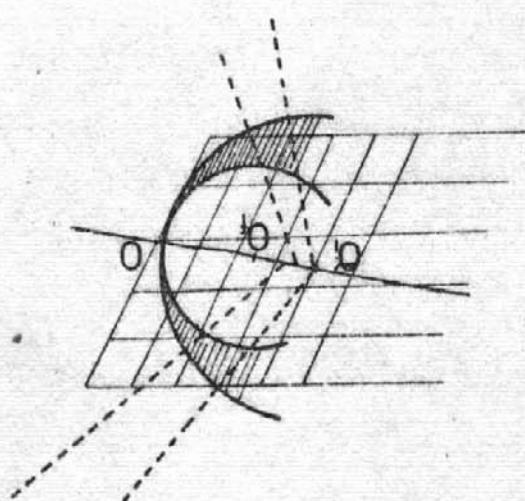


Fig.5
punctele rețelei reciproce care prin intersecția sferelor Ewald determină direcții de maxim de difracție sunt dispuse în plane paralele, perpendiculare pe direcția axului. Petele de difracție se dispun pe linii numite linii de strat - pentru fotografii făcute pe filme cilindrice.

In metoda cristalului rotitor, se utilizează radiată monocromatică dar proba monocrystalină de studiat poate fi rotită. Alegind ca ax de rotație e direcție cristalină, (fig.6), se observă că

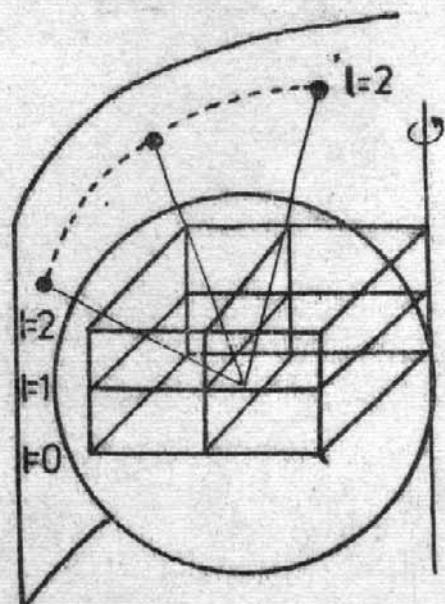


Fig.6

3.3. Analiza imaginii de difracție.

Interpretarea rezultatelor experimentale de difracție de raze X constă în găsirea legăturii dintre poziția și intensitatea maximelor înregistrate și planele rețelei cristaline (sau nodurile rețelei reciproce). Operația, numită indexare, este specifică fiecărei metode experimentale. În cadrul lucrării de laborator, se efectuează experiente de difracție cu difractometrul pe materiale având structuri cristaline de singonie cubică. Difractometrul este un instrument de analiză prin difracție în care înregistrarea maximelor se face cu un conțor de raze X, care se poate deplasa circular în jurul probei. După cum se știe intensitatea maximelor de difracție este dată de pătratul amplitudinii undei difractate. La rîndul ei amplitudinea este dată de:

$$A = MF_{hkl} \quad (9)$$

unde: M este numărul de celule din cristal iar F_{hkl} este factorul de structură dat de:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{-2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)} \quad (10)$$

f_j este factorul de formă atomică, iar x_j, y_j, z_j sunt coordonatele atomului j din celula elementară. În funcție de numărul de atomi din celula elementară și de poziția lor, F_{hkl} poate lua diferite valori. Astfel, pentru rețelele cubice, factorii de structură au expresiile: pentru cub simplu:

$$F_{hkl} = f \quad (11)$$

pentru cub cu volum centrat

$$F_{hkl} = f \{ 1 + \exp[-\pi i(h+k+l)] \} \quad (12)$$

pentru cub cu față centrată

$$F_{hkl} = f \{ 1 + \exp[-\pi i(h+k)] + \exp[-\pi i(k+l)] + \exp[-\pi i(l+h)] \} \quad (13)$$

și pentru diamant

$$F_{hkl} = F_{cFc} + f \left\{ \exp \left[-\frac{\pi i}{2} (h+k+l) \right] + \exp \left[-\frac{\pi i}{2} (3h+3k+1) \right] + \right. \\ \left. + \exp \left[-\frac{\pi i}{2} (3h+3l+k) \right] + \exp \left[-\frac{\pi i}{2} (3k+3l+h) \right] \right\} \quad (14)$$

Din expresiile (11) - (14) rezultă anumite reguli de apariție pentru maximele de difracție provenite de la planul hkl în diverse tipuri de rețea. Astfel, pentru ca un plan dintr-o rețea CVC să dea maxim de difracție, trebuie ca suma indicilor săi cristalini să fie pară. Analog, pentru ca un plan dintr-o rețea CFC să dea maxim de difracție, trebuie ca indicii să aibă toți aceeași paritate. La diamant, indicii trebuie să fie toți impari, sau toți pari cu suma divizibilă la patru. Aceste reguli permit identificarea tipului de rețea cubică în urma indexării imaginii de difracție. Difractometrul este utilizat mai ales pentru analiza prebelor policristaline. În acest caz, problema experimentală este de a determina setul de unghiuri de difracție θ_{hkl} .

Pentru aceasta se determină pozițiile contorului pentru care radiatia difractată are intensitate maximă. Tinând seama că pentru rețele cubice:

$$d_{hkl} = \frac{a}{(\sqrt{h^2 + k^2 + l^2})^{1/2}} \quad (15)$$

și utilizând relația Bragg rezultă:

$$\sin \theta_1 = \frac{\lambda}{a} (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)^{1/2} \quad (16)$$

Determinarea structurii cristaline și a constantei de rețea se face printr-o metodă de încercări successive. Se face ipoteza că primul maxim de difracție provine de la un plan cristalin de indici mici, de exemplu $(h_1, k_1, l_1) = (1, 0, 0)$. În această ipoteză se probează că relația:

$$(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) = (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) \frac{\sin^2 \theta_1}{\sin^2 \theta_0} \quad (17)$$

conduce la numere $(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)$ care se pot descompune în sume de patrate de numere întregi pentru orice i . În caz contrar, se trece la ipoteza $(h_1, k_1, l_1) = (1, \pm, 0)$ sau $(h_1, k_1, l_1) = (1, 1, 1)$. Dacă substanța cristalizează în una din structurile cubice, trebuie ca una din cele trei ipoteze să permită indexarea completă și coerentă a imaginii de difracție (tuturor maximelor de difracție li se atașează seturi de indici cristalini coerenti cu o structură cristalină unică). Din relațiile (16) se determină constanta de rețea.

Cu difractometrul se pot studia și monocristale, într-o tehnică de tip cristal rotitor. Dacă radiatia intră în cristal după o

direcție cristalină conținută într-un plan al rețelei, iar rotirea se face după un ax perpendicular pe acesta, planele rețelei cristaline care dău maxime de difracție, vor avea un ax de zonă $[u, v, w]$, paralel cu axul de rotire. Planele din zona cristalină vor avea indici (h_1, k_1, l_1) cu proprietatea că: $h_1 u + k_1 v + l_1 w = 0$ (fig.7). Înregistrarea unui maxim de difracție provenind de la un nod al rețelei reciproce din alt plan decât cel orizontal care conține direcția radiatiei incidente se face aducind direcția de difracție în planul orizontal al difractometrului prin rotire cu unghiul χ (fig.8a și 8b). Difractometrul poate fi utilizat pentru orientarea unor cristale de structură cunoscută. Pentru aceasta, contorul de raze X se dispune la unghiul 2θ pentru difracție de la planul dorit, în funcție de radiatia caracteristică a tubului. Proba este apoi rotită după α în jurul lui AA' și după β în jurul lui BB' pînă cînd reflexia este localizată. Normala la planul dorit este bisectoarea unghiului dintre fascicolul incident și fascicolul difratat. Dacă se dorește orientarea

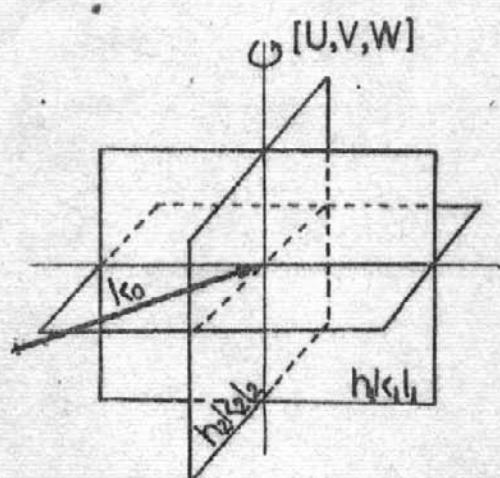


Fig.7

ține direcția radiatiei incidente se face aducind direcția de difracție în planul orizontal al difractometrului prin rotire cu unghiul χ (fig.8a și 8b). Difractometrul poate fi utilizat pentru orientarea unor cristale de structură cunoscută. Pentru aceasta, contorul de raze X se dispune la unghiul 2θ pentru difracție de la planul dorit, în funcție de radiatia caracteristică a tubului. Proba este apoi rotită după α în jurul lui AA' și după β în jurul lui BB' pînă cînd reflexia este localizată. Normala la planul dorit este bisectoarea unghiului dintre fascicolul incident și fascicolul difratat. Dacă se dorește orientarea

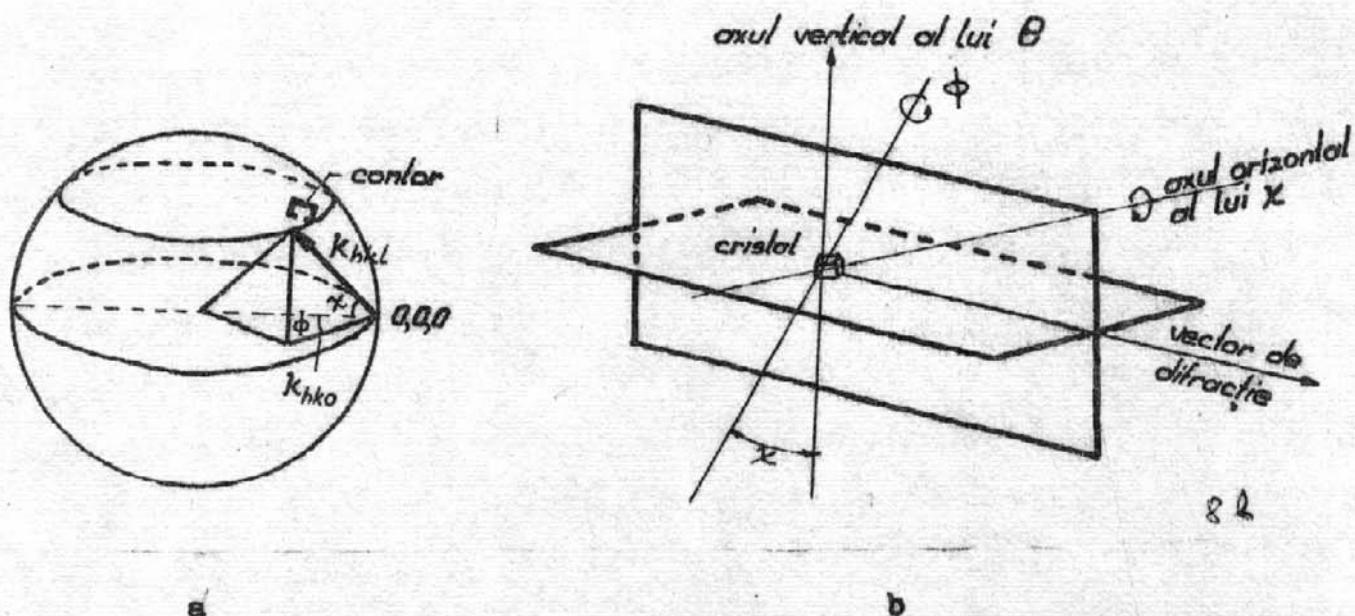


Fig.8

completă a cristalului și nu numai determinarea unei direcții, se repetă operația pentru un alt plan, structura fiind astfel complet orientată (fig.9).

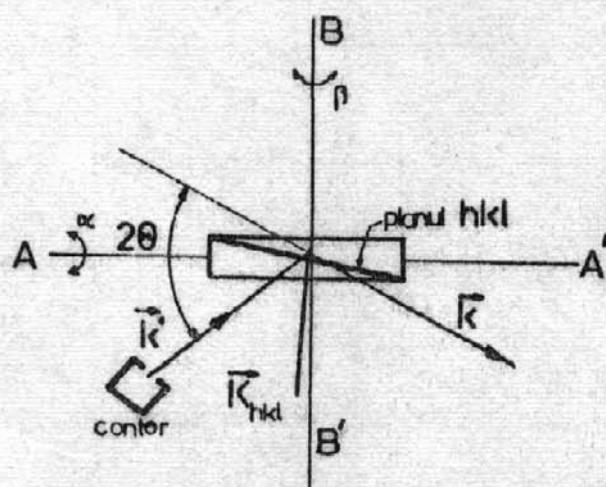


Fig.9

3. Instalația experimentală.

Instalația de raze X utilizată este alcătuită din generatorul de raze X de tip PC-70K1 de producție sovietică și din difratometrul HZG3 de producție RDG. La instalație pot fi cuplate dispozitive pentru înregistrarea directă grafică sau numerică a rezultatelor.

Instalația PC-7OKL asigură tensiuni de pînă la 70KV și curenți de pînă la 30mA pentru tubul generator de raze X. Ea este al-

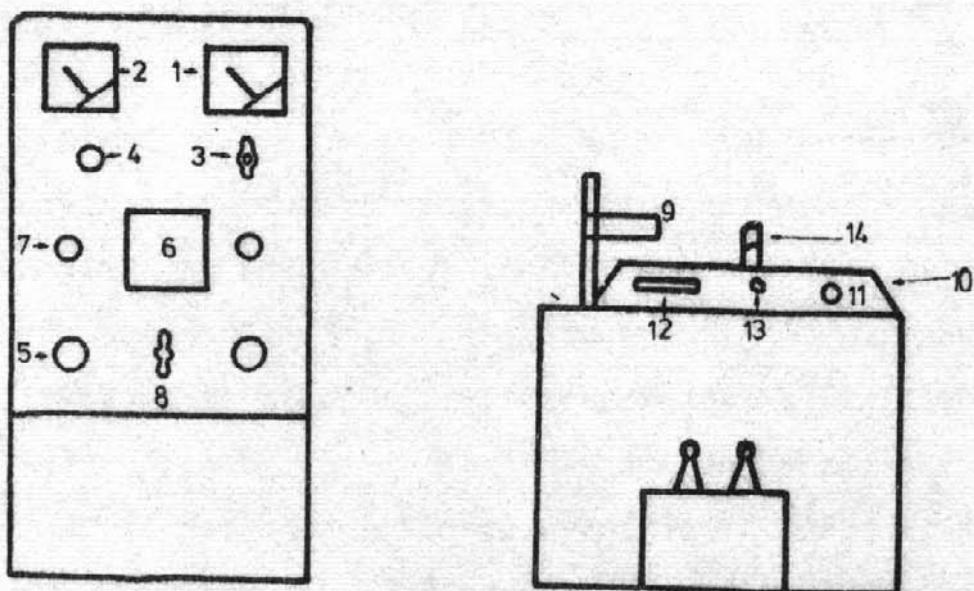


Fig.10

cătuită din două părți distincte – un panou de comandă și o masă de lucru. (fig.11). În partea superioară a panoului de comandă sunt dis-

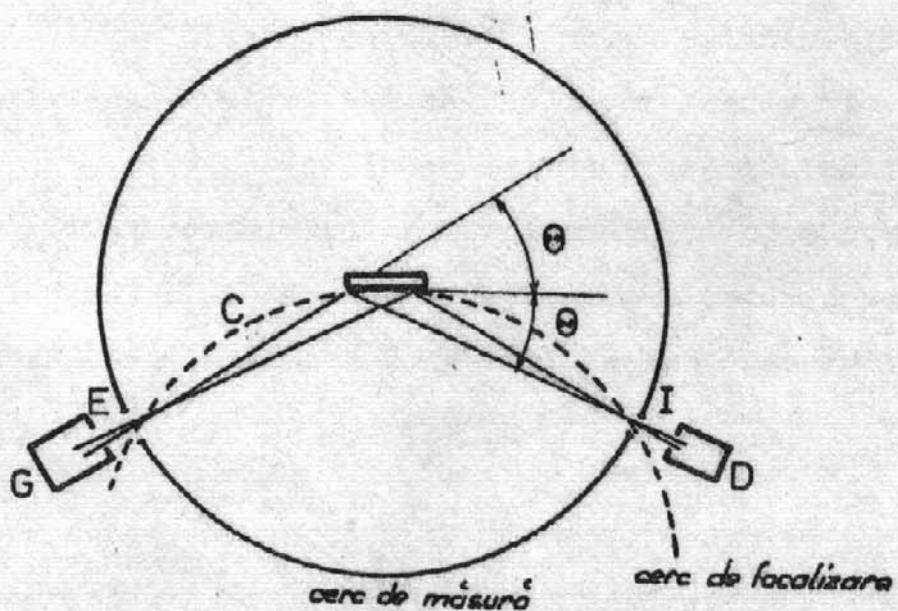


Fig.11

puse instrumentele de măsură pentru tensiunea anod-catod și tensiunea de intrare (1) și pentru curentul de fascicol (2). Comutatorul (3) de sub voltmetru permite cuplarea acestuia pentru măsurarea uneia sau altaie din cele două tensiuni. Reastatul de sub ampermetrul (4), permite

reglarea curentului tubului generator de raze X, iar reostatul din stînga jos (5) permite reglarea finală a tensiunii. În centrul panoului este dispus un ceas de măsurare a timpului de lucru (6). În stînga ceasului este dispus comutatorul instalației (7) iar sub ceas este dispus comutatorul general (8). În masa de lucru se află transformatorul de înaltă tensiune, iar pe masa de lucru este dispusă sursa de raze X (9) și difractometrul (10). Sursa, este un tub generator de tip EGB cu anod din Cu și fereastră din Be, Li (deoarece sticla absorbe puternic radiația de aproximativ un Å emisă). Difractometrul lucrează după principiul metodei Bragg-Brentano. În această metodă (fig.11) fascicoulul incident divergent provenit de la generatorul G trece prin apertura E de ieșire și cade pe proba P. Evident, două raze divergente, difracțate fiecare după direcții care fac unghiul 2θ cu direcția inițială, vor fi readunate într-un punct de pe cercul C numit cerc de focalizare și care intersectează cercul pe care se plimbă detectoarul D având apertura de intrare I. În acest montaj, proba asigură focalizarea fascicoului de radiație difracțată. Ea se rotește cu viteza constantă reprezentată de $\frac{1}{2}$ din viteza detectoarului. Detectoarul determină atât poziția maximului de difracție cît și profilul acestuia $I=I(\theta)$. Difractometrul HZG3 are comutator de comandă pentru viteza de rotire (11), o fereastră pentru citirea unghiului (12) și buton de comandă al unui marker (13). Proba este prinsă în rama specială dispusă centrală (14).

4. Modul de lucru

În lucrare se determină structura unor probe metalice policristaline, și se orientează două monocristale semiconductoare. Pentru identificarea probei policristaline metalice:

1. Se prinde proba metalică în rama portprobă a goniometrului HZG3.
2. Se ridică imaginea de difracție, marcindu-se unghiurile de maxim a intensității difracțate.

3. Se determină unghiurile de difracție.

4. Se determină setul de distanțe interplanare cunoscind lungimea de undă a radiației emise de tubul generator.

5. Utilizând tehnica descrisă la paragraful 2.3, și relațiile (16) și (17) se determină exact structura și constanta de rețea a substanței.

6. Se identifică substanța. Prin comparare cu fișa ASTM se verifică acuratețea determinării.

Pentru orientarea monocristalelor de Ge, Si, sau GaAs după o direcție cristalină.

1. Se dispune proba cristalină în goniometrul difractometrului. Pentru o preorientare inițială se are în vedere că direcția de creștere a unui monocristal este o direcție cu indici mici, și că ea poate fi identificată brut în diverse moduri (de exemplu prin atac chimic selectiv).

2. Din imaginea de difracție tip (fig. 12), și fișa ASTM a materialului se determină unghiul la care trebuie să apară maximul.

3. Se orientează cristalul pînă la obținerea maximului în poziția dorită.

Rezultatele lucrării sunt: Determinarea structurilor cristaline și a constantelor de rețea și identificarea a două substanțe polycristaline metalice, și determinarea unghiului făcut în planul difractometrului de față tăiată a două lingouri monocristaline semiconductoare și direcția de orientare cerută.

Intrebări

1. Care este planul cristalin apartinind simultan zonelor de axe $[1,0,1]$ $[2,1,1]$ $[3,2,1]$

2. Care linie dintr-o imagine de difracție de polycristal permite determinarea constantei de rețea cu eroarea mai mică.

Bibliografie

1. Gr.Constantinescu, Gh.Ciobanu - **Bazele fizicii solidului și aplicații**, C.M.U.B., 1974
2. x x x Handboock of X-Rays.
3. J.B.Cohen - **Difraction Methods in Materials Science**, Macmillan Series in Material Science.
4. S.S. Gorelik, L.Rastorguev, I.A.Scacov **Rentghenograficeskii i elektronoopticeskii analiz**: Uz.Metallurghiia, 1970.
5. G.Mastecan, A.Ciocănel - **Studiul cristalelor cu raze X**, Ed.Tehnică 1962.
6. De.L.Clark - **Applied X-Rays** Mc Graw-Hill Book 1955.

6. DEPENDENTA DE TEMPERATURA A REZISTENEI ELECTRICE A METALELOR

1. Introducere

In modelul electronilor liberi, electronii de valență ai metalului sunt colectivizați, se comportă ca un gaz perfect, dar distribuția lor după energie se supune statisticii Fermi-Dirac. In absența unor vîmpuri electrice sau magnetice aplicate, electronii liberi se mișcă haptic, cu aceeași probabilitate după orice direcție din spațiu. La aplicarea unui cîmp electric constant \vec{E} după o direcție dată, apare o componentă de mișcare a tuturor electronilor dirijată după această direcție, suprapusă peste mișcarea haptică termică. In mișcarea lor electronii se ciocnesc cu impuritățile, defectele de rețea sau fononii.

Sub acțiunea forței electrice constante:

$$\vec{F} = -e \vec{E} \quad (1)$$

electronii cu masa efectivă m^* sunt accelerati între două ciocniri succesiive, pe direcția forței \vec{F} :

$$\vec{F} = m^* \frac{d\vec{v}}{dt} = -e \vec{E} \quad (2)$$

și după timpul t viteza lor devine:

$$\vec{v} = \vec{v}_0 + \frac{e\vec{E}}{m^*} t \quad (3)$$

Ne interesează valoarea medie a surplusului vitezei căpătate în cîmp și prin analogie cu gazul clasic, introducem drumul liber mijlociu λ și timpul mediu între două ciocniri τ - timpul relaxare, conform ecuației:

$$\lambda = \vec{v} \tau \quad (4)$$

Deoarece în absență cîmpului nu avem o mișcare dirijată pe o direcție privilegiată, putem considera că fiecare cicnire "șterge" influența vitezei precedente de translație, astfel că din (3) găsim variația vitezei în cîmp, adică viteză de drift:

$$\langle \vec{v} \rangle = - \frac{e\vec{E}}{m^2} t = \vec{v}_d \quad (5)$$

Mărimea

$$\mu_n = - \frac{\vec{v}_d}{E} > 0 \quad (6)$$

se numește mobilitatea electronică. Densitatea de curent pe direcția cîmpului devine:

$$\vec{j} = - ne\vec{v}_d = \frac{ne^2}{m^2} \vec{E} = ne\mu_n \vec{E} \quad (7)$$

și comparind cu legea Ohm în formă locală:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (8)$$

rezultă:

$$\sigma = \frac{ne^2}{m^2} \tau = ne \mu_n \quad (9)$$

In teoria elementară de mai sus, nu se ia în considerație distribuția după energiei a electronilor și modificarea ei sub acțiunea cîmpurilor externe. Abaterea distribuției de la distribuția de echilibru datorită cîmpurilor (care tind să ordoneze mișcarea) și a cicnirilor (care tind să dezordoneze mișcarea și să reducă sistemul la echilibru) se poate examina cu ajutorul ecuației Boltzmann în aproximarea timpului de relaxare τ_1 , mărime care generalizează noțiunea de timp între cicniri. In cazul suprafețelor izoenergetice sferice cînd $\tau = \tau(E)$, din soluția ecuației Boltzmann se obține pentru conductibilitate și respectiv rezistivitate expresiile:

$$\sigma = \frac{ne^2}{m^2} \langle \tau(E) \rangle \quad ; \quad \rho = \frac{m^2}{ne^2} \frac{1}{\langle \tau(E) \rangle} \quad (10)$$

unde medierea timpului de relaxare după energii se efectuează:

$$\langle \tau(\varepsilon) \rangle = \frac{2}{3} \frac{\int \tau(\varepsilon) \varepsilon^{\frac{5}{2}} (-\partial f_0 / \partial \varepsilon) d\varepsilon}{\int \varepsilon^{\frac{5}{2}} f_0 d\varepsilon} \quad (11)$$

Se observă că pentru efectuarea mediei trebuie cunoscută dependența concretă a timpului de relaxare de energie, adică mecanismul de imprăștiere.

Dependența de temperatură a rezistenței metalelor

După cum se vede din expresiile de mai sus, rezistența electrică este determinată de imprăștierea electronilor. În cazul metalelor în domeniul temperaturilor intermediare și înalte, mecanismul dominant de imprăștiere este pe fononi acustici. Dacă în primă aproximație se consideră această imprăștiere perfect elastică, atunci se obține pentru timpul de relaxare:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{C}{k^3} T^5 \int_0^{\frac{2\Theta_D}{T}} \frac{x^4 dx}{e^x - 1} \quad (12)$$

O aproximare mai bună consideră că ciocnirile cu fononii acustici nu sunt perfect elastice și timpul de relaxare trebuie definit:

$$\frac{1}{\tau(k)} = \sum_{\vec{k}'} P(\vec{k}, \vec{k}') \frac{1 - f_0(\varepsilon_{\vec{k}'})}{1 - f_0(\varepsilon_{\vec{k}})} \left[1 - \frac{\phi(\vec{k}')}{\phi(\vec{k})} \right] \quad (13)$$

În acest caz se obține:

$$\rho = 4f_0 \left[\frac{T}{\Theta_D} \right]^5 J_5 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \quad (14)$$

unde:

$$f_0 = \frac{D^2 m^{1/2} k_B^5 \Theta_D^5}{32 \sqrt{2} \pi \hbar^4 f_D^6 s^2 \epsilon_F^{3/2}} = K \frac{k_B^5 \Theta_D^5}{\epsilon_F^{3/2}} \quad (15)$$

este o constantă, iar Θ_D - temperatura Debye.

Funcția $J_5(x)$ din ecuația (13) are forma:

$$J_5(x) = \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \quad (16)$$

și este tabelată. Ea poate fi aproximată astfel:

a) Pentru $x \ll 1$, adică $T \gg \Theta_D$ rezultă:

$$J_5(x) = \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} x^3 dx = \frac{1}{4} \left[\frac{\Theta_D}{T} \right]^4 \quad (16')$$

și din ecuația (21):

$$\rho = \rho_0 \frac{T}{\Theta_D} \quad (17)$$

b) Pentru $x \gg 1$, adică $T \ll \Theta_D$, limita superioară a integralei din ecuația (15) se extinde la infinit și integrând prin părți obținem

$$J_5(\infty) = - \frac{x^5}{e^x - 1} \Big|_0^\infty + 5 \int_0^\infty \frac{x^4 dx}{e^x - 1} \approx 1.24 \quad (18)$$

și cf. ecuației (21)

$$\rho = 498 \rho_0 \left[\frac{T}{\Theta_D} \right]^5 \quad (19)$$

Rezultă deci o dependență lineară a rezistivității metalelor cf. ecuației (17) la temperaturi mari și o dependență de tipul T^5 ce în ecuația (19) la temperaturi joase (cîteva zeci de grade kelvin).

c) Pentru cazul intermediar, cînd $x \approx 1$, adică $T \sim \Theta_D$, dezvoltind în serie exponentiala din ecuația (15):

$$e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} \quad (20)$$

găsim:

$$J_5(x) = \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^3 dx}{(1 + \frac{x}{2} + \frac{x^2}{6})(1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{6})} = \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^3 dx}{1 + \frac{x^2}{12}} \quad (21)$$

unde am neglijat consecvent termenii în x^4 .

Integrarea directă a ecuației (21) conduce la expresia:

$$J_5(x) = 6x^2 - 72 \ln \left[1 + \frac{x^2}{12} \right] \quad (22)$$

Prin dezvoltarea în serie a logaritmului și gruparea termenilor găsim:

$$J_5(x) = \frac{x^4}{4} \left[1 - \frac{x^2}{18} \right] \quad (23)$$

care introdusă în ecuația (13) ne dă:

$$\rho = \rho_0 \frac{T}{\Theta_D} \left[1 - \frac{1}{18} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^2 \right] \quad (24)$$

Să vedem domeniul de aplicabilitate al ecuației (24). Eroarea de reprezentare prin seria (20), limitată la termenul de ordinul trei este sub 2% pentru $x = 1$ și atinge 14% pentru $x = 2$; deci luăm $x < 2$, adică $T > \frac{1}{2} \Theta_D$. Termenul al doilea din paranteză, ecuația (24), care reprezintă o corecție la ecuația (17), devine nesemnificativ, reprezentând de exemplu 1,4% pentru $x > 0,5$, adică $T < 2 \Theta_D$. Considerăm deci

$$\frac{1}{2} \Theta_D < T \leq 2 \Theta_D \quad (25)$$

In cazul împrăștierii pe foni, rezistivitatea trebuie să devină zero cînd $T \rightarrow 0^\circ K$. In realitate la metalele nesupraconductoare rezistivitatea reziduală ρ_{rez} obținută prin extrapolarea datelor experimentale la $0^\circ K$ nu este nulă, deși poate fi cu mai mult de trei ordine de mărime mai mică decît cea măsurată la cameră. Rezistivitatea reziduală este determinată de împrăștiera electronilor pe impurități neutre și defecte, mecanisme pentru care, în primă aproximatie, timpul de relaxare nu depinde de energia electronilor. Se definește deobicei raportul $p = \rho_{273}/\rho_{4,2^\circ K}$ pentru a stabili puritatea și perfectiunea unui cristal eșantion.

In cazul cînd într-un anumit domeniu de temperatură acionează simultan mai multe mecanisme de împrăștiere, caracterizate de tempi de relaxare τ_i , atunci, deoarece timpul de relaxare este invers proporțional

nal cu probabilitatea de împărtiere, i.e. pentru procese independente probabilitățile se adună, avem:

$$\frac{1}{\zeta} = \sum \frac{1}{\zeta_i} \quad (26)$$

Pentru metale, la temperaturi joase, rezistivitatea totală se poate scrie prin urmare:

$$\rho = \rho_{rez} + \rho_l \left[\frac{T}{\Theta_D} \right]^5 \quad (27)$$

care este legea lui Mathiessen.

2. Principiul de lucru.

In zona de variație lineară a rezistivității cu temperatura, cf. ecuației (17), în scara Celsius avem:

$$\rho(t) = \rho(t_0) [1 + \alpha(t - t_0)] \quad (28)$$

Coefficientul de variație a rezistivității cu temperatura se definește în punctul t_0 :

$$\alpha_{(t_0)} = \frac{1}{\rho(t_0)} \left. \frac{d \rho(t)}{dt} \right|_{t=t_0} = \left. \frac{d}{dt} (\ln \rho(t)) \right|_{t=t_0} \quad (29)$$

și analog coefficientul de variație a rezistenței cu temperatură:

$$\alpha_{(t_0)}^R = \frac{1}{R(t_0)} \left. \frac{d R(t)}{dt} \right|_{t=t_0} \quad (30)$$

Dacă ținem seama de dilatarea lineară a probei, coefficientul $\tilde{\rho}_T$ la presiune constantă, cei doi coeficienți se coreleză:

$$\alpha_{(t_0)}^R = \alpha_{(t_0)}^{\rho} (1 - \tilde{\rho}_T \Delta T) - \tilde{\rho}_T \quad (31)$$

Decarece $\alpha^{\rho} \sim 4 \cdot 10^{-3}$ grd^{-1} ; $\tilde{\rho}_T \sim 2 \cdot 10^{-5}$ grd^{-1} , rezultă pentru $\Delta T \sim 200^\circ\text{C}$ eroarea de identificare a lui α^{ρ} cu α^R sub 1%.

Ecuatia (24) se poate scrie sub formă:

$$\frac{R}{T} = \frac{R_o}{\Theta_D} - \frac{R_o \Theta_D}{18} \frac{1}{T^2} \quad (32)$$

Reprezentind grafic $R/T = f(1/T^2)$ din panta dreptei și ordonata la originea se pot determina R_o și Θ_D .

Rezistivitățile ρ_o și ρ_{273K} se pot determina cunoscând lungimea și diametrul firului de cupru folosit ca probă de măsură.

ρ_{273K} calculat se poate compara cu valoarea dată în tabele. ρ_o calculat mai sus se poate utiliza pentru determinarea energiei Fermi a cuprului, cunoscând constanta K și Θ_D în baza ecuației (15).

5. Modul de lucru

Montajul de lucru este construit în două variante:

1) Proba de măsură – un fir de cupru bobinat pe o bară metalică conductoare termic, se poate cufunda parțial într-un vas Dewar umplut pe jumătate cu azot lichid. Temperatura în vecinătatea probei se măsoară cu un termocouplu a cărui tensiune se citează pe un milivoltmetru cu spot, iar rezistența la diferite temperaturi se determină cu punctea Wheatstone fig.1.

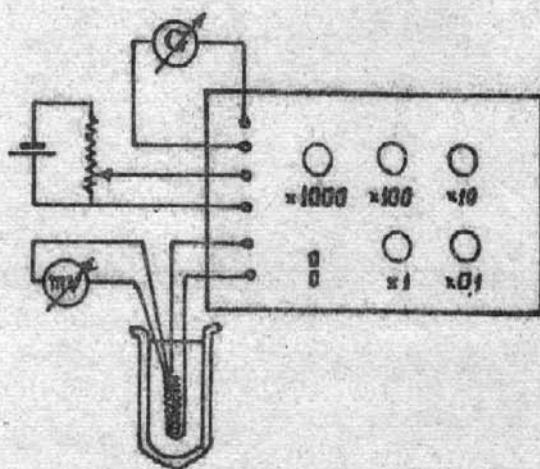


Fig.1

2) În al doilea montaj firul de cupru bobinat pe un tub de sticlă este introdus într-un cuptor ce poate fi încălzit electric pînă să 200°C (temperatura măsurată cu termocouplu). Rezistența de măsură este inseriată cu o rezistență etalon și curentul ținut constant sub 1 mA.

Măsurând tensiunea pe probă U_x și pe rezistență etalon U_E (fig.2) avem:

$$I = \frac{U_x}{R_x} = \frac{U_E}{R_E} \quad (33)$$

sau

$$R_x = \frac{U_x}{U_E} \cdot R_E \quad (34)$$

Tensiunile se măsoară cu ajutorul potențiometrului compensator, (metoda curent-tensiune)

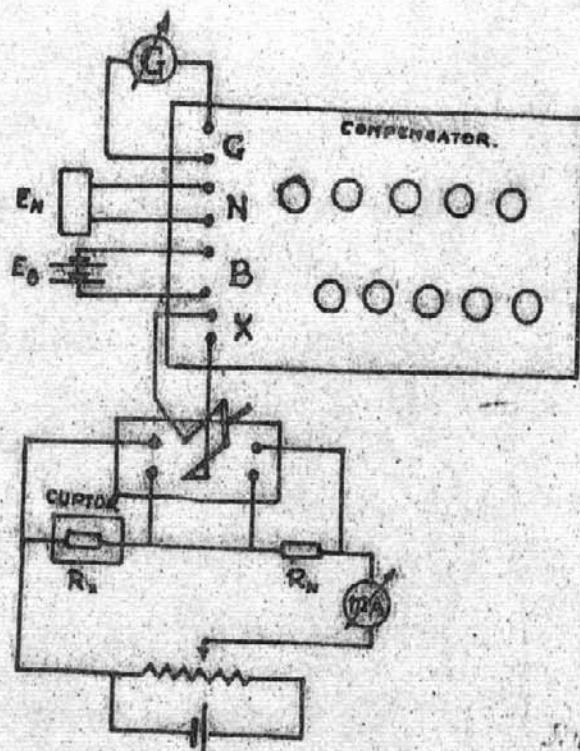


Fig.2

4. Sarcinile Lucrării

1. Se măsoară rezistența probei de cupru funcție de temperatură, începând de la temperatura oxotului lichid.

2. Se reprezintă grafic $R/T = f(1/T^2)$ și se determină R_0 și θ_D conform ecuației (32).

3. Se determină rezistivitatea la temperatura camerei ρ_{273K} și se compară cu valoarea dată în tabele.

4. Se determină ρ_0 cunoscind R_0 de la punctul 2. Se determină energia și temperatura Fermi în baza ecuației (15).

5. Cunoscând celula elementară a cuprului, cub cu fețe centrate, cu latura $a = 3,6 \text{ \AA}$ se determină concentrația de portători și presupunând masa electronului $m^* = m$ se calculează timpul de relaxare în acest tip de proces, conform ecuației (9).

5. Intrebări de control.

1. În ipoteza împrăștierii electronilor pe fononi acustici, ce dependență de temperatură are rezistivitatea metalelor la temperaturi joase și la temperaturi înalte?
2. Explicați ce cauze de erori intervin în determinarea temperaturii Debye în această lucrare.
3. Ce este rezistivitatea reziduală? Ce mecanisme de împrăștire a electronilor sunt implicate? De ce pe probe diferite din același material (substanță) rezistivitatea reziduală diferă?

6. Bibliografie

1. Cr.Constantinescu, Gh.Ciobanu - "Bazele Fizicii Solidului și Aplicații", București, 1974.
2. Ch.Kittel - "Introducere în Fizica Corpului Solid" Ed.Tehnică 1972.
3. I.Licea - "Fizica Metalelor", 1975.
4. G.T.Meaden - "Electrical Resistance of Metals", London, 1966.

7. DEPENDENTA DE TEMPERATURA A CONDUCTIVITATII SEMICONDUCTORILOR SI DETERMINAREA LARGIMII BENZII INTERZISE

1. Introducere

Lărgimea benzii interzise este cea mai importantă caracteristică a semiconductorilor, deoarece de valoarea ei depind majoritatea proprietăților fizice ale semiconductorilor.

Lărgimea benzii interzise poate fi determinată din mai multe tipuri de măsurători. Dintre acestea, cel mai des folosite sunt:

- măsurători termice; măsurarea conductibilității electrice $\sigma = n\mu$ ca funcție de temperatură, sau mai corect, a constantei Hall $R \sim \frac{1}{n\mu}$, ca funcție de temperatură;
- măsurători optice; măsurarea coeficientului de absorbție și determinarea pragului absorbției.

Lărgimea benzii interzise pentru semiconductori variază între cîteva zecimi de eV, pînă la 3 eV. Substanțele care su lărgimea benzii interzise mai mare, se numesc izolatori.

2. Dependenta conductibilității de temperatură.

In lucrarea de fată se determină lărgimea benzii interzise pe o probă de germaniu, prin măsurarea conductibilității σ ca funcție de temperatură.

Din punct de vedere fizic, lărgimea benzii interzise se definește ca energia necesară unui electron pentru a trece de pe ultima stare energetică ocupată în banda de valență, pe prima stare energetică liberă în banda de conductie (fig.1). Cînd excitarea termică bandă-bandă devine dominantă față de ionizarea impurităților, semiconductorul este intrinsec și $n = p = n_1$. In acest caz conductibilitatea electrică se scrie:

$$\sigma_i = n_e \mu_n + p_e \mu_p = n_i e \mu_n (1 + \frac{\mu_p}{\mu_n}) = n_i e \mu_n (1+b)$$

unde $b = \frac{\mu_p}{\mu_n} < 1$.

σ depinde de temperatură atât prin intermediul mobilității, cât mai ales prin intermediul concentrației de purtători.

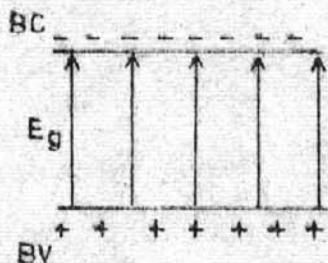


Fig.1

Din definiția mobilității purtătorilor,

$\mu = \frac{e}{m} \langle v \rangle$, unde $v = a(T)T^r$, rezultă că μ depinde de temperatură ca produsul $a(T)T^r$, a și r fiind caracteristice mecanismului de împrăștiere predominant la o anumită temperatură.

- la temperaturi joase, cînd predominant mecanismul de împrăștiere de impurități neutre, $a \sim \frac{1}{N_n}$ și $r = 0$, N_n fiind concentrația de impurități neutre. În acest caz, mobilitatea nu depinde de temperatură.

- la temperaturi mari, în semiconductori puri sau cu concentrații mici de impurități, predominant mecanismul de împrăștiere pe fononii acustici. În acest caz, $a \sim \frac{1}{T}$, $r = 1/2$ și $\mu \sim T^{-3/2}$.

- dacă concentrația de impurități este apreciabilă, atunci peste mecanismul de împrăștiere pe fononi acustici, se suprapune împrăștierea pe impurități ionizate pentru care $a \sim \frac{1}{N_i}$ și $r = 3/2$, deci $\mu \sim T^{3/2}$.

Din acest motiv, pe un interval de temperatură relativ larg, mobilitatea este în primă aproximatie constantă.

Tinind cont că în domeniul intrinsec

$\sigma_i \sim (N_v N_c)^{1/2} e^{-\frac{E}{2kT}} a(T)T^r$, deci $\sigma_i \sim T^{3/2} e^{-\frac{E}{2kT}} a(T)T^r$, rezultă următoarea dependență de temperatură:

- $\sigma_i \sim T^{3/2} e^{-\frac{E}{2kT}}$ - pentru temperaturi joase, cînd predominant împrăștierea pe impurități neutre. Aceeași dependență se obține la temperaturi mari, cînd se suprapun împrăștierea pe fononi acustici

cu cea pe impurități ionizate.

$\sigma_i \sim T^3 e^{-\frac{E_g}{2KT}}$ - pentru temperaturi mari cind predomină impreăstierea pe impurități ionizate.

$\sigma_i \sim e^{-\frac{E_g}{2KT}}$ - pentru temperaturi mari, în semiconducțorii puri, la care predomină impreăstierea pe fononii acustici.

Se vede că pentru determinarea lui E_g cunoscind $\sigma(T)$, trebuie precizat mecanismul de impreăstiere. Din acest motiv, E_g se determină mai corect din măsurători de $n = f(T)$, deci $1/R_H = ne = f(T)$, ceea ce este însă mai dificil din punct de vedere experimental.

Pentru un mecanism de impreăstiere oarecare, vom scrie:

$$\sigma_i = KT^s e^{-\frac{E_g}{2KT}}, \text{ cu } s = 3/2, 3 \text{ sau } 0.$$

In lucrarea de față se va măsura σ_i la diferite temperaturi și se va determina E_g din pantele dreptelor $\log(\sigma_i T^{-s}) = f(1/T)$, unde $s = 3/2, 3$ sau 0 . Din compararea valorilor obținute cu valoarea reală a lui E_g , se va preciza mecanismul de impreăstiere care predomină pe intervalul de temperatură pe care se măsoară.

Această metodă "termică" este mai puțin precisă decit metodele "optice"; are avantajul de a fi mai rapidă și mai ușor realizabilă în laborator, metodele optice necesitând o aparatură mai complicată, uneori temperaturi joase și o prelucrare specială prealabilă a probei.

3. Principiul metodei de măsură.

Se realizează un circuit serie care conține probă, o surse de tensiune continuă și o rezistență variabilă, de valoare mai mică decit rezistența probei, cu ajutorul căreia curentul prin probă se menține constant, indiferent de temperatură. Intre două sonde de wolfram, plasate pe suprafața probei la distanță fixă una de cealaltă, se măsoară căderea de tensiune pe probă, la același curent, dar la tempe-

raturi diferite. Cunoscind geometria probei, se poate determina conductibilitatea la o anumită temperatură T_0

$$\sigma = \frac{1}{RS} = \frac{1}{S} \frac{I}{U} = KT^s \cdot e^{-\frac{E_g}{2KT}}$$

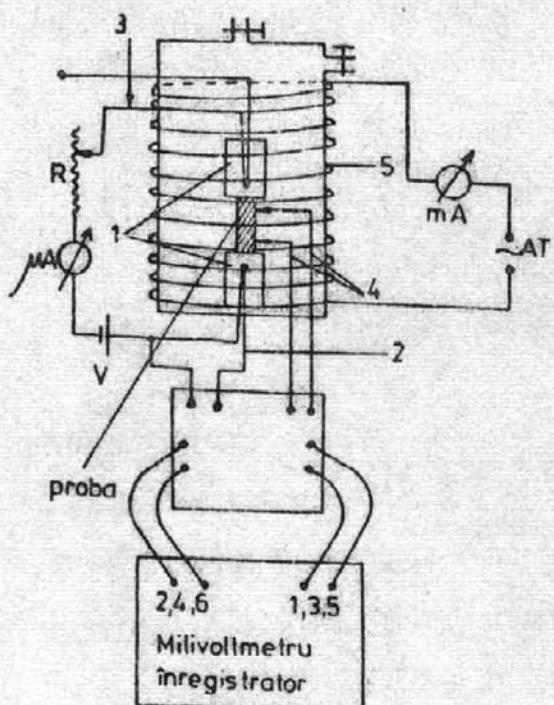
In această formulă U este funcție de temperatură, ceilalți factori fiind constanti. Notăm $\frac{1}{S} \frac{I}{K} = Q = \text{const.}$ Atunci

$$QT^{-s}/U = e^{-\frac{E_g}{2KT}} \quad \text{și}$$

$$-\log Q + \log U + s \log T = \frac{E_g}{2,3 \cdot 2 \cdot k \cdot 10^3} \cdot \frac{10^3}{T}$$

Din pantele dreptelor ($\log U + s \log T$) = $f(\frac{10^3}{T})$, cu $s = 3/2,2$ și 0, se determină E_g .

4. Dispozitivul de măsurare (fig.2) se compune din două blocuri cilindrice din cupru (1) care realizează contactele la cele două capete ale probei prin apăsare sub acțiunea unui arc. Incastrate în blocurile de cupru, se găsesc două termocouple (2,3), cu ajutorul căroror se poate măsura în exterior temperatura la cele două capete ale



probei (pentru a verifica omogenitatea temperaturii în lungul probei). Pentru măsurători se folosește unul din termocouple (2) pentru măsurarea temperaturii probei, iar cu firele de același tip ale celor două termocouple, se realizează în exterior circuitul serie al probei cu o sursă de tensiune continuă reglabilă, o rezistență variabilă și un microampermetru. Două sonde de wolfram (4) realizează contactul pe suprafața probei prin cădere liberă, iar extremitățile lor merg în exterior

Fig.2

la un milivoltmetru înregistrator. Toate firele de conexiune, de la termocouple și sonde, trec prin tuburi de ceramică; tot dispozitivul este introdus într-un tub de sticlă în care se realizează vid preliminär (10^{-2} - 10^{-3} torr). Pe acest tub, pe toată lungimea dispozitivului se află înfășurarea cuptorului (5) care asigură încălzirea.

5. Modul de lucru

1. Se conectează tubul exterior de sticlă la pompa de vid preliminär, se închide robinetul de legătură cu atmosfera, se alimentează motorul trifazic al pompei la priza de 380V de la panou; pompa funcționează tot timpul efectuării lucrării și pînă cînd proba se răcește;

2. După cel puțin zece minute de la conectarea pompei de vid, se realizează circuitul serie al probei, folosind o cutie de rezistențe în decade și un miliampmetru; tensiunea de alimentare se reglează de la un multistab, astfel încît prin probă să treacă un curent de maximum 500 μ A.

3. Se conectează firele termocoplului cu care se va măsura temperatura probei, la canalele 2,4,6 ale milivoltmetrului înregistrator, iar firele sondelor la canalele 1,3,5.

4. Se pune maneta din dreapta, pe panoul din față al milivoltmetrului, pe poziția INREGISTRARE și se marchează valorile T și U la temperatura camerei.

5. Se alimentează cuptorul, alegind de la autotransformatoare o tensiune, astfel încît prin cuptor să se stabilească un curent de 400 mA. Proba se încălzește, iar pe înregistrator, se înscriu simultan T și U coresponzător.

In tot timpul măsurătorilor curentul prin probă trebuie menținut constant.

Dacă milivoltmetrul înregistrator este etalonat în mV, se va folosi curba de etalonare a termocoplului cromel-alumel pentru a

citi tensiunea pe probă în mV.

6. Se citesc pe hîrtia milivoltmetrului înregistrator T și U, din 10 în 10^0 C, pînă la 100^0 C, iar datele se vor trece într-un tabel ca cel de mai jos:

T mV	T 0 C	U mV	$T(^0K)$	$\frac{10^3}{T}$	$\log U + s \log T$	E_g (eV)
					s=3/2 s=3 s=0 s=3/2 s=3 s=0	

Intrări.

1. De ce trebuie vidată incinta în care se află dispozitivul de măsurare?

2. De ce nu se trece prin probă un curent mai mare de $500 \mu A$?

3. Care este mecanismul de împrăștiere cel mai probabil pentru proba studiată în condițiile lucrării?

Bibliografie

1. Cristian Constantinescu și Gheorghe Ciobanu - Bazele fizicii solidului și aplicații - partea I-a, CMB, 1974.

2. P.S.Kireev - Fizica semiconducitorilor - cap.III, §31, Ed.Stiințifică, și Enciclopedică, București, 1977.

III. EFECTE GALVANOMAGNETICE

8. EFECTUL HALL

Introducere

Cînd o probă conductoare prin care trece un cîrînt electric este plasată într-un cîmp magnetic perpendicular pe direcția cîrîntului (fig.1), pe direcția perpendiculară atît la cîmpul electric cît și la cîmpul magnetic apare un cîmp electric numit cîmp Hall, $E_y = E_H$.

Cîmpul Hall este proporțional cu densitatea cîrîntului j_x și cu inducția cîmpului magnetic în material B_z :

$$E_H = R j_x B_z \quad (1)$$

unde R este constanta Hall.

Apariția cîmpului Hall se datorește faptului că în cîmp magnetic sarcinile mobile sunt deviate sub acțiunea forței Lorentz. Ele se acumulează pe o față a probei, perpendiculară pe Oy , pînă cînd cîmpul electric asociat lor, paralel cu axa y (cîmpul Hall) devine suficient de puternic pentru a egala forța Lorentz, care acționează în sens opus:

$$\vec{F}_{\text{Hall}} = -\vec{F}_{\text{Lorentz}} \quad (2)$$

astfel că $j_y = 0$.

Pornind de la această egalitate se poate deduce expresia constantei Hall. Presupunînd existența în material a unui singur tip de purtători și notînd cu q sarcina purtătorilor luată cu semnul lor

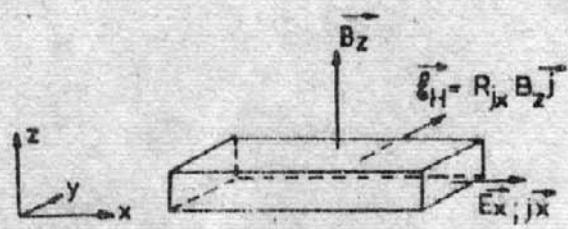


Fig.1

$$(SI) \quad q \vec{E}_H = - q \vec{v} \times \vec{B}, \quad (CGS) \quad q \vec{E}_H = - \frac{q}{c} \vec{v} \times \vec{B},$$

sau în configurația din fig.1:

$$(SI) \quad q \vec{E}_H = - q v_x B_z, \quad (CGS) \quad q \vec{E}_H = - \frac{q}{c} v_x B_z.$$

Având în vedere expresia densității de curent:

$$j_x = n q v_x, \quad (3)$$

se obține:

$$(SI) \quad \vec{E}_H = \frac{1}{nq} \vec{v}_x B_z, \quad (CGS) \quad \vec{E}_H = \frac{1}{nqc} j_x B_z. \quad (4)$$

Comparind (1) cu (4) rezultă:

$$(SI) \quad R = \frac{1}{nq}, \quad (CGS) \quad R = \frac{1}{nqc} \quad (5)$$

Pentru proba reprezentată în fig.2 tensiunea Hall se scrie

$$U_H = \frac{1}{n} R I_x B_z, \quad (6)$$

unde $U_H = E_H d$, iar $I_x = j_x h d$.

Unitățile de măsură ale constantei Hall rezultă din (4) și (5):

$$(SI) \quad [R] = 1 \frac{Vm}{AT} = 1 \frac{m^3}{C} \quad (CGS) \quad [R] = 1 \frac{\text{statV.cm}}{\text{statA.Oe}}$$

$$(\text{sistemul practic}) \quad [R] = 1 \frac{V \cdot cm}{A \cdot Oe},$$

cu relațiile de transformare:

$$1 \frac{\text{statV.cm}}{\text{statA.Oe}} = 9 \cdot 10^{11} \frac{V \cdot cm}{A \cdot Oe} = 9 \cdot 10^{13} \frac{Vm}{AT} = 9 \cdot 10^{13} \frac{m^3}{C}.$$

Pentru electroni $q < 0$, deci $R < 0$, iar pentru galuri $R > 0$.

Rezultă că din semnul constantei Hall se poate determina semnul sarcinii purtătorilor în semiconductori extrinseci (cu un singur tip de purtători).

In semiconductori cu conducție mixtă expresia constantei Hall se mo-

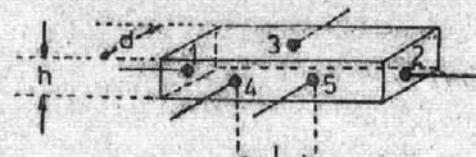


Fig.2

difică conținind și mobilitățile celor două tipuri de purtători μ_n și

μ_p :

$$R = \frac{1}{q} \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{(p\mu_p + n\mu_n)^2} \quad (7)$$

Această expresie se reduce la una din expresiile (5) pentru semiconducatorul de tip n ($n \gg p$) sau, respectiv, de tip p ($p \gg n$). Pentru conductia mixtă, conform cu (7), semnul constantei Hall depinde de diferența $p\mu_n^2 - n\mu_n^2$. Se poate vedea astfel că semnul constantei Hall nu corespunde întotdeauna purtătorilor majoritari, mai ales dacă mobilitățile sunt foarte diferite. În cazul întrinsec ($n = p$), deși electronii și găurile sunt deviate spre aceeași față a probei, cimpul Hall nu se anulează decăreces, așa cum rezultă din (7), pentru $n = p$ constanta Hall depinde de diferența mobilităților:

$$R = \frac{1}{qn_1} \frac{\mu_p - \mu_n}{\mu_p + \mu_n} \quad (8)$$

De regulă $\mu_n > \mu_p$, astfel că pentru semiconductoarele intrinsice semnul constantei Hall este negativ. Dacă $\mu_n \gg \mu_p$, așa cum se întâmplă în mulți semiconductori compuși, $R \approx 1/qn_1$, adică la concentrații egale electronii predomină prin mobilitatea lor superioară celei a găurilor.

Decăreces în semiconductori concentrația purtătorilor este mai mică decât în metale, rezultă că R și U_H (tensiunea Hall) sunt mai mari la semiconductori decât la metale cu cîteva ordine de mărime.

Expresiile de mai sus pentru constanta Hall nu sunt riguroase, fiind obținute în presupunerea că toți purtătorii au aceeași viteză, fără a se lua în considerație distribuția lor după viteză sau energie. Un calcul mai corect, bazat pe rezolvarea ecuației Boltzmann cu timp de relaxare dependent de energie de forma $\tau = A(T) E^r$, dă pentru constanta Hall în cazul nedegenerat, la H mici, expresia:

$$R = \frac{\langle E^2 \rangle}{\langle E \rangle^2} \frac{1}{nq} \quad (9)$$

unde raportul $\langle \sigma^2 \rangle / \langle \sigma y^2 \rangle$ are diferite valori pentru diferite mecanisme de impreăstiere și anume:

- $3\pi/8$ pentru impreăstierea pe fononi acustici ($r = -1/2$)
- $315\pi/512$ pentru impreăstierea pe impurități ionizate ($r = 3/2$)
- 1 pentru impreăstierea pe impurități neutre ($r = 0$)
- 1 și $45\pi/128$ pentru impreăstierea pe fononi optici la temperaturi mult mai mici și, respectiv, mult mai mari decât temperatura Debye ($r=0$ și respectiv $r=1/2$). În cazul degenerat (metale) $\langle \sigma^2 \rangle / \langle \sigma y^2 \rangle = 1$.

Determinarea constantei Hall și a dependenței sale de temperatură este deosebit de importantă în studiul semiconducțorilor, permitând determinarea concentrației purtătorilor de sarcină, energiei de ionizare a impurităților și largimii benzii interzise.

Combinând măsurări ale constantei Hall cu măsurări de conductibilitate electrică, $\sigma = nq\mu$, se pot determina valorile mobilităților Hall ale purtătorilor, $\mu_H = R\sigma$.

Poate altă parte, efectul Hall are o serie de aplicații practice cum ar fi utilizarea traductoarelor Hall pentru măsurarea cimpurilor magnetice, pentru cercetarea proprietăților magnetice ale materialelor, pentru măsurarea curentilor electrici intensi sau ca elemente componente în diferite scheme de automatizare etc.

În condițiile măsurării efectului Hall, între contactele 3 și 4 pe direcția OY (vezi fig. 1 și 2) în afara tensiunii Hall se mai culeg trei tensiuni corespunzătoare efectelor Ettinghausen, Nernst-Ettinghausen și Righi-Leduc.

Efectul Ettinghausen este un efect galvanomagnetic însotit de un efect termic și constă în faptul că în prezența cimpului magnetic forța Lorentz este echilibrată de cimpul Hall numai pentru purtătorii de viteză egală cu viteza medie.

Purtătorii cu viteze mai mari ("calzi") sunt deviați de forța Lorentz într-un sens, iar cei cu viteze mici ("reci") sunt deviați de cimpul Hall în sens contrar. Ca urmare, o față a probei se încalzește, iar cea opusă se răcește, apărind astfel un gradient de temperatură transversal, adică pe direcția cimpului Hall, proporțional cu cimpul magnetic și curentul electric, la fel ca și cimpul Hall:

$$\nabla_y T = A_E B_z j_x.$$

Efectul Nernst-Ettinghausen este consecința faptului că în lungul curentului (direcția OX) se crează un gradient de temperatură (efectul Nernst) datorită căruia există tendința ca purtătorii să difuzeze din regiunea mai caldă spre regiunea mai rece. În prezența cimpului magnetic acest curent de difuzie a purtătorilor conduce la apariția pe direcția OY în probă a unui cimp electric asemănător cimpului Hall:

$$\mathcal{E}_{yNE} = A_{NE} B_z \nabla_x T$$

Aici gradientul de temperatură joacă rolul curentului j_x .

Efectul Righi-Leduc însoteste efectul Nernst-Ettinghausen.

Așa cum în prezența efectului Hall apare un gradient de temperatură după OY datorită existenței unei distribuții după viteze a purtătorilor dind naștere în acest fel efectului Ettinghausen, tot așa în prezența efectului Nernst-Ettinghausen datorită existenței unei distribuții după viteze a purtătorilor, apare un gradient de temperatură transversal care determină efectul Righi-Leduc.

$$\nabla_y T = A_{RL} B_z \nabla_x T$$

Scopul prezentei lucrări este de a studia dependența tensiunii Hall de intensitatea curentului electric prin probă și intensitatea inducției magnetice în material, determinând din această dependență valoarea constantei Hall. Cunoscând constanta Hall se va determina apoi concentrația de purtători în probă. Combinând rezultatele obținute cu rezultatele măsurării conductibilității electrice a probei se vor calcula mobilitatea Hall și mobilitatea de conducție a purtătorilor.

Montajul experimental

Proba la care se studiază efectul Hall este plasată între polii unui electromagnet și posedă cinci contacte electrice (fig.2 și 3):

- contactele 1 și 2 pentru alimentarea cu curent electric (I_x);
- contactele 3 și 4 pentru culegerea semnalului de tensiune Hall (U_H);
- contactul 5 pentru măsurarea tensiunii U_0 necesară pentru determinarea conductibilității electrice σ a probei.

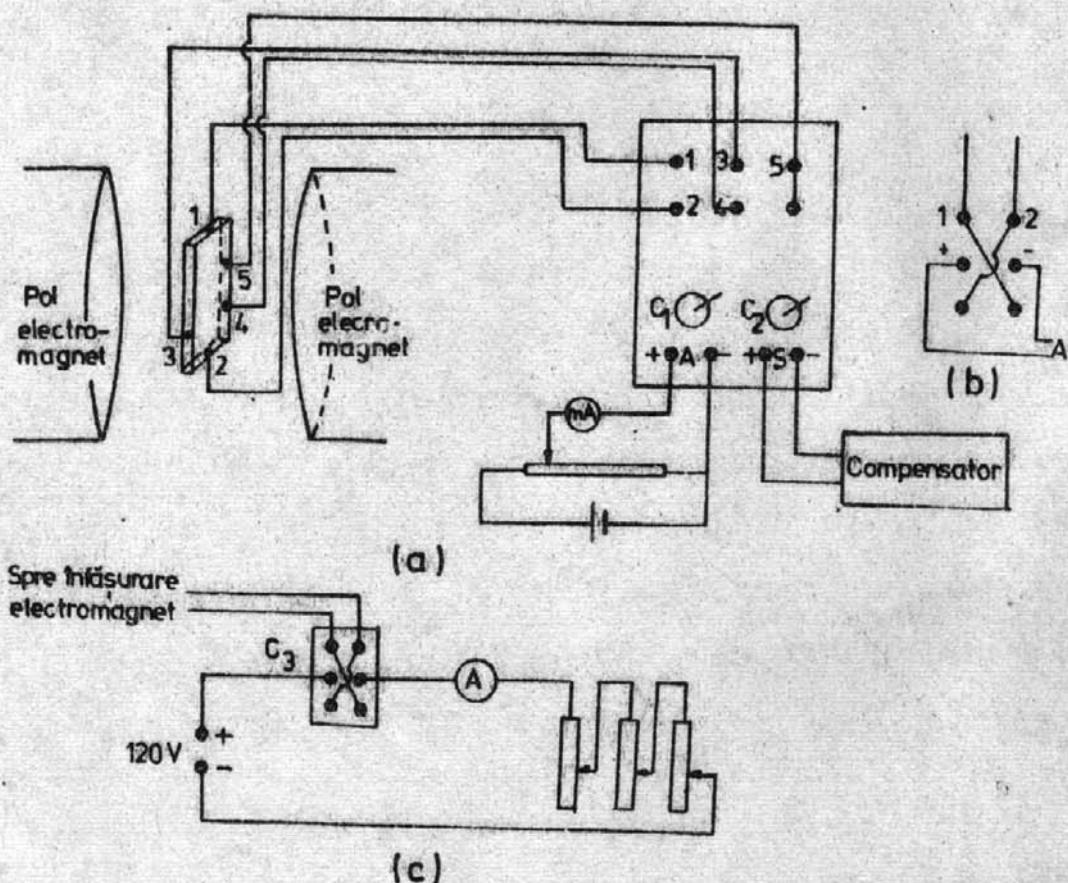


Fig.3

Fig.3 reprezintă montajul experimental pentru măsurarea tensiunii Hall.

In timpul măsurării tensiunii Hall, simultan cu aceasta se mai măsoară cele trei tensiuni parazite (U_E , U_{NE} , U_{RL}) determinate de efectele Ettinghausen, Nernst-Ettinghausen și Righi-Leduc care apar ca efecte secundare ale efectului Hall. Dacă contactele 3 și 4 nu se află pe aceeași linie echipotentială între ele se culege o tensiune U_I chiar în absența cîmpului magnetic. Toate aceste tensiuni parazite, cu excepția tensiunii Ettinghausen se elimină făcind măsurări ale tensiunii Hall în cîmp electric și magnetic cu sens inversat, avînd în vedere că în afară de tensiunea Ettinghausen celelalte își modifică semnul în mod diferit de U_H la modificarea sensului cîmpului electric și magnetic. Astfel, pentru un sens dat al acestor cîmpuri (E_x, B_z), măsurăm o tensiune:

$$U_1 = U_H + U_E + U_{NE} + U_{RL} + U_I;$$

schimbînd sensul cîmpului electric ($-E_x, B_z$):

$$U_2 = -U_H - U_E + U_{NE} + U_{RL} - U_I;$$

schimbînd sensul cîmpului magnetic ($-E_x, -B_z$):

$$U_3 = U_H - U_{NE} - U_{RL} - U_I;$$

schimbînd sensul cîmpului E_x , revenind la sensul inițial ($E_x, -B_z$):

$$U_4 = -U_H - U_E - U_{NE} - U_{RL} + U_I.$$

Tensiunea corectată este:

$$\frac{U_1 - U_2 + U_3 - U_4}{4} = U_H + U_E \approx U_H,$$

pentru o serie de materiale în care U_E este mai mică decît U_H cu cel puțin un ordin de mărime.

Inversarea sensului cîmpului electric se realizează prin intercalarea între probă și montajul exterior a unei plăci cu borne și comutatoare (fig. 3a):

- La bornele A se aplică tensiunea de alimentare a probei, iar la bornele S se culege tensiunea Hall care se măsoară cu un potențiometru compensator (metodă de circuit deschis care asigură condiția $J_y = 0$).

- Cu comutatorul C_1 se asigură schimbarea sensului curentului I_x prin probă (vezi fig.3 b).

Sensul cîmpului magnetic se schimbă cu un comutator C_3 montat pe masa electromagnetului (fig.3 c), care funcționează la fel ca C_1 .

La orice schimbare de sens a curentului electric prin probă sau a inducției magnetice se schimbă polaritatea tensiunii Hall. Prin folosirea corespunzătoare a comutatorului C_2 (fig.3 a), de același tip cu C_1 , se culege în exterior, la bornele potențiometrului compensator, o tensiune Hall de polaritate constantă.

Modul de lucru

1. Pentru stabilirea valorilor necesare ale inducției magnetice este utilă etalonarea în prealabil a electromagnetului, constînd în determinarea dependenței inducției magnetice între poli de valoarea curentului de alimentare a electromagnetului.

Pentru aceasta se folosește un gaussmetru cu sondă Hall (aceasta constituind una din aplicațiile practice ale efectului Hall) care cuprind sonda Hall și un instrument de măsură. Sonda Hall este constituită dintr-o tijă pe care este montat traductorul Hall, o plăcuță semiconductoare, cel mai frecvent din germaniu, cu dimensiuni de ordinul $10 \times 5 \times 1$ mm, cu patru contacte de la care pleacă în lungul tijei conductorii de legătură la instrumentul de măsură.

Doi dintre aceștia servesc pentru alimentarea traductorului cu curent, iar ceilalți doi pentru culegerea tensiunii Hall care apare cînd sonda este introdusă în cîmp magnetic. Instrumentul de măsură conține o baterie pentru alimentarea cu curent a traductorului și un microampermetru care măsoară curentul dat de tensiunea Hall pe un grup de rezistențe bine determinat. Instrumentul este gradat direct în unități de

inducție magnetică (gauss, tesla).

Se trasează curba dependenței inducției magnetice de curențul în electromagnet, $B = f(I_B)$, pentru o distanță între poli de 2 cm, cu sonda plasată în centrul polilor.

2. Determinarea tensiunii Hall corectate la un cîmp electric E_x și o inducție magnetică B_z de valori determinate se face astfel:

- Se fixează o valoare a inducției magnetice prin alegerea valorii corespunzătoare a curențului în circuitul de alimentare a electromagnetului. Corespondența între valorile inducției magnetice și ale curenților prin electromagnet este dată de curba de etalonare $B(I_B)$.

- Se fixează o valoare a curențului I_x prin probă.

ATENTIE! Se vor folosi curenti I_x mai mici de 10mA pentru a evita distrugerea firelor de conexiune la probă.

- Se măsoară tensiunea Hall U_{E+B+} .

- Se schimbă sensul curențului în probă prin schimbarea poziției comutatorului C_1 și, pentru că polaritatea tensiunii Hall se schimbă, în același timp se comută și C_2 pentru a culege în exterior o tensiune Hall de polaritate constantă. Se măsoară U_{E-B+} .

- Se schimbă sensul inducției magnetice comutând C_3 și în același timp C_2 . Se măsoară U_{E-B-} .

- Se schimbă sensul cîmpului electric comutând C_1 și simultan C_2 . Se măsoară U_{E+B-} .

- Datele se înscriu într-un tabel ca mai jos. Tensiunea Hall corectată este calculată cu relația:

$$U_H = \frac{U_{E+B+} + U_{E-B+} + U_{E+B-} + U_{E-B-}}{4}$$

I_B (A)	B_z (Gs)	I_x (mA)	U(mV)				U_H (mV)
			U_{E+B+}	U_{E-B+}	U_{E-B-}	U_{E+B-}	

3. Se fac măsurări ale tensiunii Hall la valori ale curentului prin probă de 2mA, 4mA, 6mA, și 8mA și pentru diferite valori ale inducției magnetice cuprinse între 2000 și 10000 Gs.

4. Pentru determinarea conductibilității electrice a probei se procedează în felul următor:

- Se fixează o valoare mai mare a curentului prin probă, de exemplu $I_x = 8 \text{ mA}$.
- Se măsoară cu potențiometrul compensator semnalul U_f cules între contactele 4 și 5 ale probei; pentru aceasta se mută contactul 5 în borna 3 (vezi fig.2).

Prelucrarea rezultatelor

Proba studiată este InSb care la temperatura camerei este un semiconductor intrinsec ($n=p$). Mobilitatea golurilor μ_p este cu două ordine de mărime mai mică decât mobilitatea electronilor μ_n , deci expresia constantei Hall se reduce la forma simplă:

$$R = \frac{\langle g^2 \rangle}{\langle g \rangle^2} \cdot \frac{1}{nq}, \quad (10)$$

aceasta fiind folosită în prelucrarea rezultatelor.

Dimensiunile probei (vezi fig.2) sunt $\ell=2,3 \text{ mm}$; $d = 3,3 \text{ mm}$ $h = 0,565 \text{ mm}$.

1. Se va face graficul $U_H = f(B)$ pentru cîteva valori ale curentului în probă.

2. Se vor trasa curbele $U_H(I_x)$ pentru diferite valori ale inducției magnetice în probă.

3. Din panta dreptelor obținute, $\operatorname{tg} \alpha$, se va calcula constanta Hall:

$$R = \frac{H}{J_x B_z} = \frac{U_H}{d J_x B_z} = \frac{U_H h}{I_x B_z} = \frac{h}{B_z} \operatorname{tg} \alpha$$

4. Din valoarea constantei Hall se va determina concentrația de purtători în probă.

$$n = \frac{C}{Rq}$$

cu $C = \langle \zeta^2 \rangle / \langle \zeta \rangle^2$, considerind că pentru proba studiată, în condițiile experienței predomină impreăstierea pe fononi optici la $T \gg T_D$. Dacă în dependența $U_H = f(B)$ se observă abateri de la dependența liniară la B mai mari, atunci concentrația se calculează numai pentru valori ale lui B pentru care U_H depinde liniar de B, ceea ce corespunde condiției de cimp magnetic mic în care este obținută formula (1c).

5. Pentru determinarea conductibilității electrice a probei se va folosi valoarea măsurată a tensiunii U_S la curentul I_X prin probă și dimensiunile date ale probei:

$$U_S = R I_X = \frac{\ell I_X}{\sigma S} = \frac{\ell I_X}{\sigma hd}$$

$$\sigma = \frac{\ell I_X}{hd U_S}$$

6. Din valoarea conductibilității și a constantei Hall se va determina mobilitatea Hall a electronilor în probă: $\mu_H = \sigma \cdot R$.

7. Se va calcula mobilitatea de conducție μ din

$$\frac{\mu_H}{\mu} = \frac{\langle \zeta^2 \rangle}{\langle \zeta \rangle^2}$$

pentru mecanismul de impreăstiere considerat și se va verifica cu valoarea obținută condiția de cimp magnetic mic, folosind rezultatele de la punctele 1 și 3.

8. Tinând seama de sensul cîmpului magnetic notat pe heblu și de sensul curentului prin probă, să se determine semnul purtătorilor.

Intrebări.

1. Care este explicația fizică a efectului Hall?
2. Ce informații referitoare la material se pot obține din determinări de efect Hall?

3. Din ce considerente se poate presupune un anumit mecanism de împărtiere ca dominant în condiții experimentale date?

4. Care este semnificația fizică a condiției de cîmp magnetic mic?

5. Care sunt tensiunile parazite care intervin la măsurarea efectului Hall și cum se înlătură acestea?

6. Cum ne putem asigura că la determinarea U_G facem măsurarea între două puncte de aceeași parte a probei, adică între contactele 5 și 4 și nu între 5 și 3 (vezi fig.2)?

Bibliografie

1. Cr.Constantinescu, Gh.Ciobanu - Bazele fizicii solidului și aplicații, 1974.

2. Ed. K.Lark-Horovitz și V.A.Johnson, - Methods of Experimental Physics, Solid State Physics, 1959.

3. P.S.Kireev - Fizica semiconductorilor, Ed.științifică și enciclopedică, 1977.

9. EFECTUL MAGNETOREZISTIV

1. Introducere

Efectul magnetorezistiv face parte din categoria fenomenelor de transport galvanomagnetic și constă în variația rezistenței electrice a unui metal sau semiconductor în cîmp magnetic. Fenomenul a fost descoperit de Kelvin în 1884 la fier și nichel.

În lucrarea de față vom studia efectul magnetorezistiv în metale neferromagnetice și în semiconductori.

Experimental se măsoară $\frac{\Delta \rho}{\rho(0)} = \frac{\rho(B) - \rho(0)}{\rho(0)}$ funcție

de inducția cîmpului magnetic B . Din punct de vedere fizic-calitativ, acest efect constă în următoarele: ca la efectul Hall, asupra purtătorilor de sarcină acționează forța Lorentz. Dacă timpul de relaxare τ (timpul între două ciocniri ale purtătorilor cu rețeaua) este mare în comparație cu perioada în care purtătorul descrie o orbită în cîmp magnetic ($\tau > \frac{m_e c}{qH}$ în CGS electromagnetic sau $\tau > \frac{m_e}{qB}$ în SI), atunci în acest timp particula nu suferă nici o ciocnire și rezistența electrică nu trebuie să se modifice. Dacă însă timpul de relaxare este mai mic decît perioada în care purtătorul descrie o orbită în cîmp magnetic ($\tau < \frac{m_e c}{qH}$ sau $\tau < \frac{m_e}{qB}$) atunci are loc o deplasare globală a purtătorilor de un tip spre o parte laterală a probei. Acest fapt nu ar trebui să ducă la o variație a rezistenței electrice pentru că diferența de potențial Hall echilibrează acțiunea forței Lorentz. Dar, după cum a arătat profesorul Serban Titeica /1/, acest echilibru are loc pentru electronii care posedă viteza cea mai probabilă; ceilalți electroni se abat de la direcția currentului longitudinal ceea ce duce la creșterea rezistenței electrice.

Deci, se poate considera că efectul magnetorezistiv se datorește faptului că proiecția drumului liber mijlociu al purtătorilor pe direcția cimpului electric aplicat este mai mică în prezența cimpului magnetic, care curbează traекторiile electronilor în cristal /2/. Fie ℓ_0 lungimea drumului liber mijlociu al electronului pe direcția cimpului electric E și a curentului, în absența cimpului magnetic și ℓ proiecția drumului liber mijlociu pe direcția lui E în prezența cimpului magnetic (figura 1.).

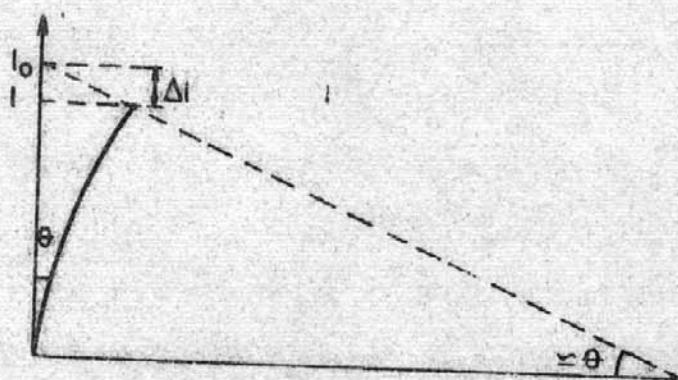


Fig.1

La unghiuri mici,

$$\Delta\ell = \ell_0 - \ell = \ell_0(1 - \cos \theta) \approx \frac{\ell_0}{2} \theta^2 \quad (1)$$

Decarece $\ell = v\tau$, atunci $\ell \sim \sigma$ și

$$\frac{\Delta\ell}{\ell_0} = \frac{\ell_0 - \ell}{\ell_0} \approx \frac{f - f_0}{f_0} = \frac{1}{2} \left(\frac{\mu_0 H}{\sigma}\right)^2, \quad (\text{CGS elmgm})$$

$$\frac{\Delta\ell}{\ell_0} \approx \frac{f - f_0}{f_0} = \frac{1}{2} (\mu_B)^2. \quad (2)$$

Variatia relativă a rezistivității este proporțională cu H^2 , respectiv cu B^2 ,

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{1}{2} \left(\frac{\mu_0 H}{\sigma}\right)^2, \quad (\text{CGS elmgm})$$

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{1}{2} (\mu_B)^2, \quad (\text{SI}) \quad (3)$$

fiind deci un efect de ordinul doi în H^2 (B^2).

In această tratare simplă nu am ținut seama de distribuția după viteze a purtătorilor. Teoria corectă trebuie să ia în considerare dependența de energie a timpului de relaxare.

Deoarece rezistivitatea ρ se măsoară la circuit deschis (prin compensare) atunci, în condiții statioare $j_y = 0$ și variația relativă a rezistivității este dată de vezi /2/):

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = \frac{\langle \tau \rangle \left\langle \frac{\tau}{1 + (\gamma \tau H)^2} \right\rangle}{\left\langle \frac{\tau}{1 + (\gamma \tau H)^2} \right\rangle^2 + (\gamma H)^2 \left\langle \frac{\tau^2}{1 + (\gamma \tau H)^2} \right\rangle^2} - 1. \quad (4)$$

cum $\gamma = \frac{e}{m^*_c c}$, iar $\tau = a \varepsilon^r$ unde a și r depind de mecanismul de impreăstiere. Mediile de mai sus se efectuează cu formula:

$$\langle F(\varepsilon) \rangle = \frac{2}{\pi} \frac{\int F(\varepsilon) \varepsilon^{3/2} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon}{\int \varepsilon^{1/2} f_0 d\varepsilon} \quad (5)$$

unde f_0 este funcția de distribuție Fermi-Dirac în cazul degenerat și Boltzmann în cazul nedegenerat.

Pentru cimpuri slabe $\gamma \tau H \ll 1$, sau $\frac{\mu_H}{c} \ll 1$ (CGS elmgm) și $\mu_B \ll 1$ (SI), dacă neglijăm termenii în $H^2(B^2)$, obținem $\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = 0$, ceea ce arată că efectul este un efect de ordinul doi. Dezvoltând $[1 + (\gamma \tau H)^2]$ și reținând termenii în H^2 , găsim:

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = \left(\frac{eH}{m^*_c} \right)^2 \frac{\langle \tau \rangle \langle \tau^3 \rangle - \langle \tau^2 \rangle^2}{\langle \tau \rangle^2} \quad (6)$$

Se vede că pentru $\tau = \text{const.}$, $\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = 0$, rezultat valabil numai în cazul suprafeteelor izoenergetice sferice.

La cimpuri mari $\gamma \tau H \gg 1$, sau $\frac{\mu_H}{c} \gg 1$ (CGS elmgm) și $\mu_B \gg 1$ (SI), efectul magnetorezistiv nu depinde de cimpul magnetic sau de natura materialului, ci numai de mecanismul de impreăstiere.

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = \langle \sigma \rangle \left\langle \frac{1}{\epsilon} \right\rangle - 1 \quad (7)$$

Metale. În aproximarea degenerării totale, $\tilde{\epsilon} = \epsilon_F$ = const., din (4) rezultă $\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = 0$. Se arată că în semimetale cu conductie mixtă sau în cazul suprafețelor izoenergetice nesferice efectul magnetorezistiv este diferit de zero și la cimpuri mici.

În aproximarea a două în degenerare, se obține la cimpuri slabă:

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = \frac{\pi}{3} r^2 \left[\frac{e \tilde{\epsilon}(E_F)}{m^* c} \right]^2 \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 H^2 \quad (8)$$

la cimpuri puternice, efectul prezintă saturare:

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = \frac{\pi}{3} \left(r^2 + \frac{5}{4} \right) \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 \quad (9)$$

Se vede din (8) și (9) că efectul magnetorezistiv la metale este mic datorită factorului $(k_B T / \epsilon_F)^2 \ll 1$ și depinde de mecanismul de împărtiere prin coeficientul r .

Semiconductori. Pentru diferite mecanisme de împărtiere, folosind în medierile lui $\tilde{\epsilon}$ funcția de distribuție Boltzmann, conform formulei (5):

$$\langle \epsilon^n \rangle = a^n \langle \epsilon^{nr} \rangle = \frac{4}{3} \frac{a^n}{\sqrt{\pi}} (k_B T)^{nr} \Gamma_{(nr + \frac{5}{2})}, \quad (10)$$

se obține în cazul cimpurilor slabă:

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = \left(\frac{eH}{m^* c} \right)^2 a^2 (k_B T)^2 r \frac{\Gamma(3r + \frac{5}{2}) \Gamma(r + \frac{5}{2}) - [\Gamma(2r + \frac{5}{2})]^2}{[\Gamma(r + \frac{5}{2})]^2} \quad (\text{CGS elmgm}) \quad (11)$$

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = \left(\frac{eB}{m^* c} \right)^2 a^2 (k_B T)^2 r \frac{\Gamma(3r + \frac{5}{2}) \Gamma(r + \frac{5}{2}) - [\Gamma(2r + \frac{5}{2})]^2}{[\Gamma(r + \frac{5}{2})]^2} \quad (\text{SI})$$

La cîmpuri mari, găsim:

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = \frac{16}{3\pi} \Gamma(r + \frac{5}{2}) \Gamma(-r + \frac{5}{2}) - 1 \quad (12)$$

Expresiile (11) și (12) pot fi concretizate pe diferite mecanisme de împrăștiere, dînd lui r valori corespunzătoare.

După cum se vede din relațiile de mai sus, măsurarea efectului magnetorezistiv permite determinarea masei efective a purtătorilor.

In lucrarea de față se studiază efectul magnetorezistiv pe o probă de InSb. InSb este un semiconducotor de tip A^{III}B^V cu E_g = 0,16 eV la 300°K, cu structură de benzi directă, masa electronică efectivă lîngă k = 0, fiind scalară; mobilitatea electronică μ_n = = 7,7 m²/Vs. Deoarece măsurările se efectuează la temperatură camerei, iar proba conține un număr de impurități ionizate N_i = 10¹⁶ cm⁻³ = 10²² m⁻³, mecanismul de împrăștiere cel mai probabil este împrăștierea pe impurități ionizate (r = $\frac{3}{2}$). In acest caz, dependența timpului de relaxare funcție de energie este dată de:

$$T = \frac{(2m)^{1/2} \varepsilon^{3/2} (4\pi \varepsilon_0)^2}{2\pi N_i Z^{\frac{3}{2}} q^{\frac{5}{4}}} \frac{1}{\ln \left\{ \left[1 + \frac{8m^{\frac{3}{2}} \varepsilon}{\hbar^2 \alpha^2} \right] - \frac{8m^{\frac{3}{2}} \varepsilon}{\hbar^2 \alpha^2 + 8m^{\frac{3}{2}} \varepsilon} \right\}} \quad (SI) \quad (13)$$

unde Z ^{$\frac{3}{2}$} este numărul de sarcini efective q ^{$\frac{5}{4}$} (diferența de valență dintre impuritate și cristal), iar 1/α raza de ecranare a potențialului de către purtătorii de sarcină.

Avînd în vedere că pentru toate cazurile practice, raportul $\frac{8m^{\frac{3}{2}} \varepsilon}{\hbar^2 \alpha^2} \gg 1$, termenul din acolade este aproksimativ egal cu $\ln(\frac{8m^{\frac{3}{2}} \varepsilon}{\hbar^2 \alpha^2} - 1)$, adică depinde slab de energie.

In acest caz, variația relativă a rezistivității la cîmpuri mici ($\mu B \ll 1$) și împrăștierea pe impurități ionizate, așa cum rezultă din (11) și (13) este următoarea:

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = \left(\frac{eB}{m^*}\right)^2 a^2 (k_B T)^3 \cdot 48 = \beta B^2 \quad (\text{SI}) \quad (14)$$

unde β este coeficientul magnetorezistiv. Având în vedere că valoarea lui a^2 este $7,5 \cdot 10^{-33} \text{ s}^2/\text{J}^3$, din evaluarea coeficientului magnetorezistiv se poate determina valoarea masei efective a electronilor în InSb.

2. Montajul experimental.

Se măsoară variația rezistenței electrice a unui monocrystal de InSb de tip n, străbătut de curent de-a lungul dimensiunii celei mari și așezat perpendicular pe direcția cîmpului magnetic (figura 2).

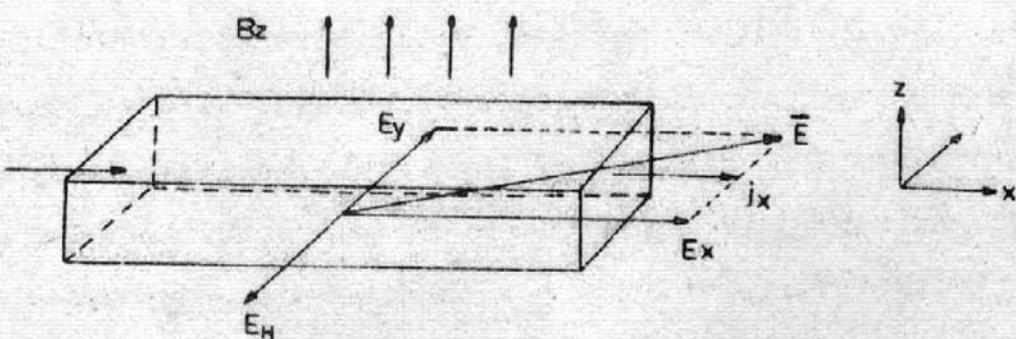


Fig.2

Se urmărește de asemenea variația rezistenței funcție de unghiul între probă și direcția cîmpului magnetic.

In figura 3 este prezentată curba de etalonare a cîmpului magnetic B în funcție de curentul care trece prin infășurarea electromagneticului, realizat cu ajutorul unei sonde Hall, pentru electromagnet de tip Weiss folosit în lucrare și pentru o distanță de 2,2 cm între poli.

Rezistența electrică este măsurată într-un montaj de punte Wheatstone (figura 4) și la curenți prin probă foarte mici, pentru a evita apariția variațiilor rezistenței electrice datorită efectului Joule. Proba trebuie să fie plasată în zona centrală de uniformitate a cîmpului magnetic (figura 5).

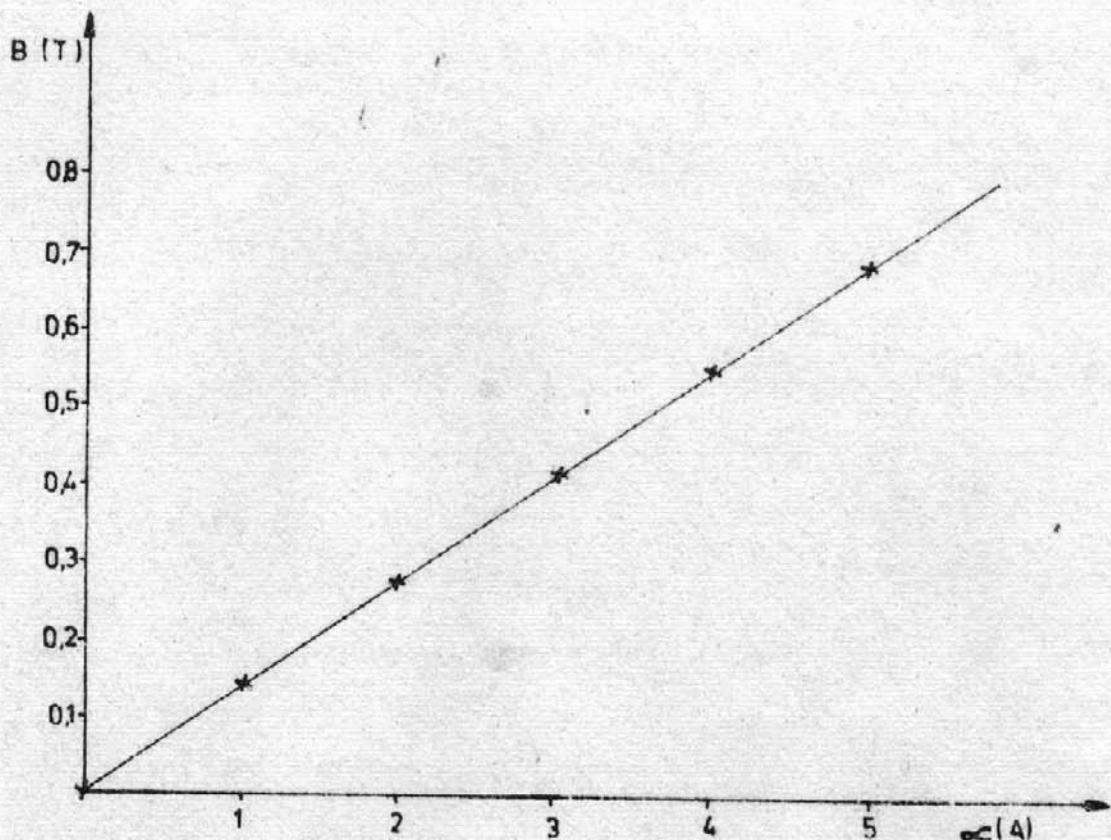


Fig.3

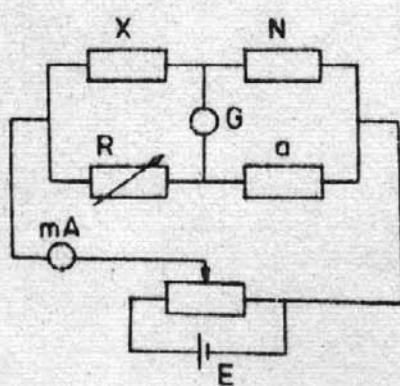


Fig.4

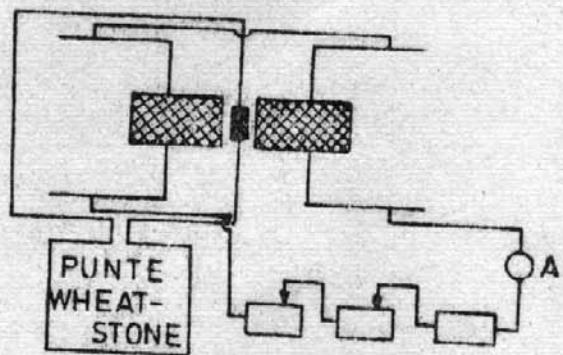


Fig.5

3. Modul de lucru

- a) Se verifică montajul de alimentare al electromagnetului care permite variația intensității curentului de alimentare. Se verifică, de asemenea, funcționarea circuitului de răcire cu apă al electromagnetului.

b) Se realizează montajul în puncte pentru măsurarea rezistenței (figura 4), și se stabilește în circuitul de alimentare un curent cu intensitatea mai mică de 1 mA.

c) Se măsoară rezistența R_0 în absența cîmpului magnetic.

d) Se măsoară rezistența R pentru diferite mărimi ale intensității cîmpului magnetic, corespunzînd la valori mici ale lui B , pentru care este îndeplinită condiția $\mu_n B \ll 1$, în cazul semiconducto-rului InSb.

f) Pentru o valoare constantă a lui B se măsoară variația rezistenței funcție de unghiul β între direcția curentului prin probă și direcția cîmpului magnetic, pentru β variind între 0 și 90° din 10° în 10° .

4. Prelucrarea rezultatelor

a) Datele se vor înscrie în tabele de forma următoare:

Pentru $\frac{\Delta R}{R_0} (B^2)$, unde $\Delta R = R - R_0$,

I(A)	B(T)	R(Ω)	$R_0(\Omega)$	$\Delta R(\Omega)$	$\frac{\Delta R}{R_0}$	$B^2(T^2)$

Pentru $\frac{\Delta R}{R_0} (\sin^2 \beta)$:

β	$\sin \beta$	R(Ω)	$R_0(\Omega)$	$\Delta R(\Omega)$	$\frac{\Delta R}{R_0}$	$B^2(T^2)$

b) Se vor efectua graficele $\frac{\Delta R}{R_0} (B^2)$ și $\frac{\Delta R}{R_0} (\sin^2 \beta)$.

c) Coeficientul magnetorezistiv β se va evalua din panta primului grafic. Din β se va calcula mărimea masei efective m^* cu ajutorul formulei (14).

5. Intrebări.

a) Care este seminificația fizică a efectului magnetorezistiv?

b) De ce efectul magnetorezistiv este mai puternic în semi-conducatori?

c) Cum se pot afla componentele masei efective în semiconductori pentru care masa efectivă este un tensor?

6) Bibliografie

1. S.Titeica, - An.der Physik, 22, 129 (1935).
- 2) C.Constantinescu, Gh.Ciobanu, - Bazele fizicii solidului și aplicații, Universitatea București, 1974.
- 3) P.S.Kireev, - Fizica semiconductorilor, Ed.științifică și enciclopedică, București, 1977.

11. EFEKTUL PELETIER SI APlicatii

Introducere

Efectul Peltier constă în degajarea sau absorbția de căldură la jonctiunea dintre două materiale diferite prin care trece un curent electric (fig.1). Cantitatea de căldură degajată sau absorbită în unitatea de timp depinde de natura materialelor și de intensitatea și sensul curentului I :

$$Q_{AB} = -\pi_{AB} I \quad (1)$$

Indicele AB corespunde sensului curentului de la materialul A către materialul B.

Factorul de proporționalitate π_{AB} care caracterizează efectul se numește coeficient Peltier definit drept cantitatea de căldură degajată sau absorbită în unitatea de timp la trecerea unui curent electric egal cu unitatea.

Calculul teoretic al coeficientului Peltier conduce la expresia (aceeași în sistemele internațional și CGS):

$$\pi_{AB} = T(\alpha_A - \alpha_B) \quad (2)$$

unde α_A și α_B sunt coeficienții Seebeck ai celor două materiale.

Valoarea și semnul lui π_{AB} depind deci de natura materialelor care formează jonctiunea. În același timp, schimbarea sensului curentului în jonctiune inversează semnul coeficientului Peltier: $\pi_{AB} = -\pi_{BA}$.

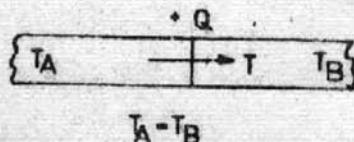


Fig.1

Din relația (2) rezultă unitățile de măsură ale coeficien-
tului Peltier:

$$(SI) [\bar{\pi}_{AB}] = 1V$$

$$(CGS) [\bar{\pi}_{AB}] = 1 \text{ statV}.$$

Explicația fizică a acestui efect este ilustrată în fig.2 care prezintă schema energetică a contactului între un metal și un semi-

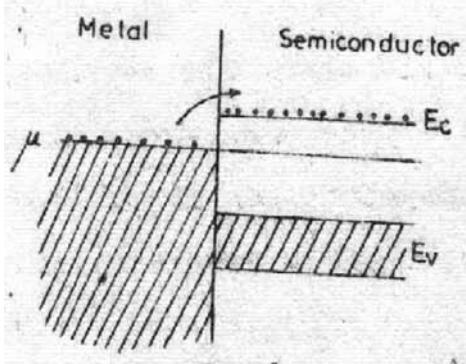


Fig.2

conductor de tip n. La echilibru potențialul chimic al celor două materiale se egalează.

Dacă sensul curentului electric este astfel încit electronii sănt antrenați din metal spre semiconductor, la joncțiune ei au de escaladat o barieră de potențial pentru care absorb energie de la rețea și contactul se răcește. Cind sensul curentului este invers, electronii cedează energie și joncțiunea se încălzește.

Efectul Peltier se poate pune în evidență într-un circuit ca în fig.3. În condiții statioare la cele două contacte se absorbe și se degajă cantități egale de căldură.

Efectul Peltier și-a găsit o foarte importantă aplicabilitate practică în răcirea termoelectrică. La baza oricărui aparat

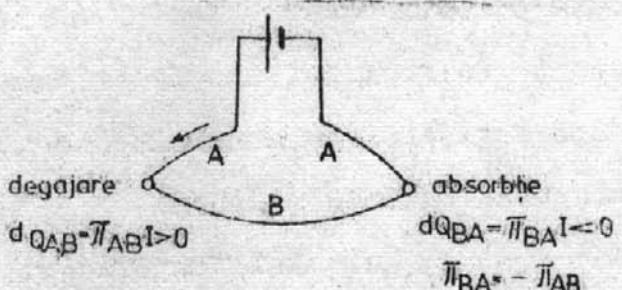


Fig.3

cu răcire termoelectrică stă un termoelement elementar care reprezintă legătura în serie a două ramuri semiconductoare de tip n și p prin intermediul unor plăciute metalice 1 și 2 (fig.4) care reprezintă sudurile termoelementului. La trecerea unui curent electric între suduri apare o diferență de temperatură condiționată de emisie - la sudura 1 - și

absorbția - la sudura 2 - a căldurii Peltier. Se observă că, de exemplu, la sudura 2 electronii

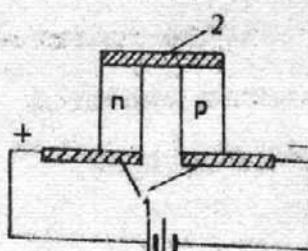


Fig.4

traversează două jonctiuni, semiconductor p - metal și metal-semiconductor n, și la traversarea fiecărei absorb energie de la rețea determinând răcirea sudurii. (Cantitatea totală de energie absorbită este aceeași cu cea care s-ar absorbi dacă electronii ar traversa o jonctiune formată între semiconducторii p și n). La traversarea jonctiunilor 1 fenomenul are loc invers.

Dacă temperatura sudurii 1 se menține la o valoare constantă, temperatura sudurii 2 scade pînă la o valoare bine determinată. Pentru o valoare dată a curentului mărimea scăderii de temperatură la sudura 2 depinde de încărcarea termică a termoelementului care se compune din:

- fluxul de căldură venit din mediul înconjurător;
- cantitatea de căldură care se transmite de la sudura 1 datorită conductibilității termice a ramurilor n și p ale termocuplului;
- căldura Joule care se degajă la trecerea curentului prin ramuri.

O influență substanțială asupra funcționării termoelementului o are căldura Joule. Calculul arată că, în primă aproximatie, aproximativ jumătate din căldura Joule ajunge la sudura rece a termoelementului. În fig.5 sunt reprezentate, în funcție de intensitatea curentului prin termoelement, pierderile de căldură prin efect Peltier

$$Q_p = -\bar{\kappa}_{np} I$$

și căldura primită prin efect Joule:

$$Q_J = \frac{1}{2} I^2 R$$

în unitatea de timp la sudura rece a termoelementului. În relațiile de mai sus:

$\bar{\kappa}_{np}$ este coeficientul Peltier al termoelementului format din semiconducitorul n și semiconducitorul p;

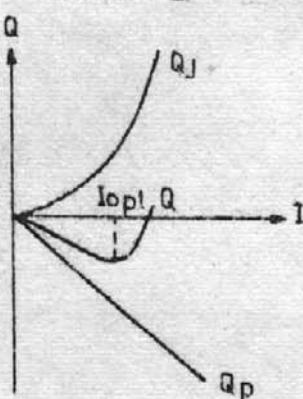


Fig.5

$R = \ell (\rho_n/S_n + \rho_p/S_p)$ este rezistență totală a termoelementului, $\ell, \rho_n, \rho_p, S_n, S_p$ fiind lungimea, rezistivitățile și secțiunile celor două ramuri.

Bilantul termic la diferite valori ale curentului este dat de curba Q care posedă un minim corespunzător curentului optim I_{opt} la care are loc scăderea maximă de temperatură la sudura rece. O creștere a intensității curentului peste I_{opt} micșorează efectul de răcire pe seama cresterii căldurii Joule. Din condiția de minim al căldurii totale:

$$Q = -\pi_{np} I + \frac{1}{2} I^2 R \quad (3)$$

se găsește:

$$I_{opt} = \frac{\pi_{np}}{R} \quad (4)$$

Considerindu-se sudura rece a termoelementului izolat termic, deci fluxul de căldură din mediul înconjurător neglijabil, se poate arăta că diferența maximă de temperatură realizabilă între cele două suduri este:

$$(T_1 - T_2)_{max} = \frac{\pi_{np}^2}{2 \times R} \quad (5)$$

unde T_1 este temperatura sudurii calde, iar κ conductibilitatea termică a termoelementului $\kappa = 1/\ell \cdot (\kappa_n S_n + \kappa_p S_p)$. Înlocuind π_{np} cu valoarea sa, se obține:

$$(T_1 - T_2)_{max} = \frac{1}{2} z \bar{T}^2 \quad (6)$$

unde $\bar{T} = (T_1 + T_2)/2$, iar cu z s-a notat mărimea

$$z = \frac{(\alpha_n - \alpha_p)^2 G}{\kappa} \quad (7)$$

numită factorul de merit al termoelementului (cu G s-a notat conductibilitatea electrică a termoelementului)

Pentru realizarea unor dispozitive de refrigerare puternice, în practică se folosesc baterii de termoelemente și termobaterii.

în cascadă. Este evident (7) că temperatura la sudura rece a unui termoelement depinde de temperatura la sudura caldă, deci scăzind temperatura sudurii calde, la sudura rece se pot atinge temperaturi din ce în ce mai mici. Într-o termobaterie în cascadă (fig. 6 b) sudurile calde ale termoelementelor unei cascade superioare se sprijină pe sudurile reci ale cascadei de dedesubt, aşa încit la sudurile reci se obțin temperaturi cu atât mai scăzute cu cît cascada este de ordin mai mare. În fig.

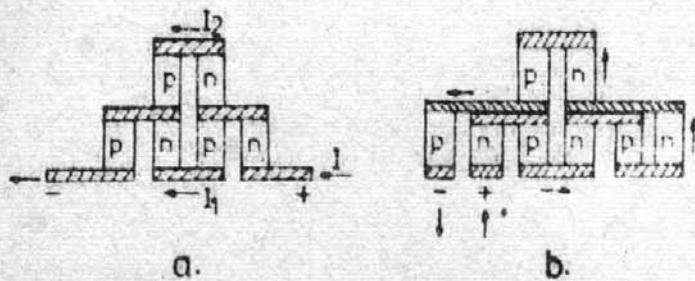


Fig. 6

6 sint prezentate două termobaterii în cascadă cu alimentarea cascadelor în paralel și respectiv în serie. După cum se poate verifica, în ambele situații sudurile calde sint la baza cascadei, iar sudura rece în partea superioară.

Astfel de dispozitive de refrigerare se folosesc în domenii foarte variate: pentru realizarea de termostate și ultratermostate, la capcanele de răcire în tehnica vidului (în locul azotului lichid), la microrefrigeratoare folosite în intervenții chirurgicale și cercetări biologice (în locul acidului carbonic comprimat) etc. Evident, dispozitivele termoelectrice de refrigerare, prin controlul curentului de alimentare, asigură un control al regimului de răcire mult mai precis decât în cazul celorlalte procedee.

Scopul prezentei lucrări este de a studia efectul Peltier pe un termoelement format din aliaj (Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3) ca ramură n și aliaj (Sb_2Te_3 - Bi_2Te_3) ca ramură p, cu sudurile caldă și rece realizate din plăcuțe de cupru. La o temperatură de lucru stabilită se va calcula coeficientul Peltier și puterea degajată și absorbită la un curent dat. Se va determina valoarea optimă a curentului la care are loc scăderea maximă de temperatură la sudura rece a termoelementului studiat.

Dispozitivul de măsurare și montajul experimental

Termoelementul studiat are forma prezentată în fig.4, cu sudura rece 2 situată în partea superioară, iar sudura caldă 1 plasată pe o placă masivă de aluminiu care asigură o temperatură constantă prin circulație de apă într-o serpentină lipită pe dosul plăcii. Izolația electrică între sudurile calde 1 și placă de aluminiu este realizată printr-o plăcuță de aluminiu eloxat intercalată între acestea. Măsurarea temperaturilor sudurilor se face cu două termocouple cromel-alumel plasate pe cele două suduri.

Montajul folosit pentru măsurare este prezentat în fig.7. Cele două termocouple se conectează la un comutator dublu și de la acesta la un milivoltmetru cu spot. Alimentarea termoelementului se face la 2V fie de la o sursă de curent, fie de la acumulator în montaj cu rezistență variabilă (resistore). ATENȚIE! La efectuarea montajului se va respecta polaritatea termoelementului (specificată la bornele de pe dispozitivul de măsurare). În caz contrar modificarea temperaturilor la cele două suduri se va face invers: sudura 1 se va răci și sudura 2 se va încălzi, ceea ce poate conduce la deteriorarea termoelementului (topirea aliajelor folosite la lipiri).

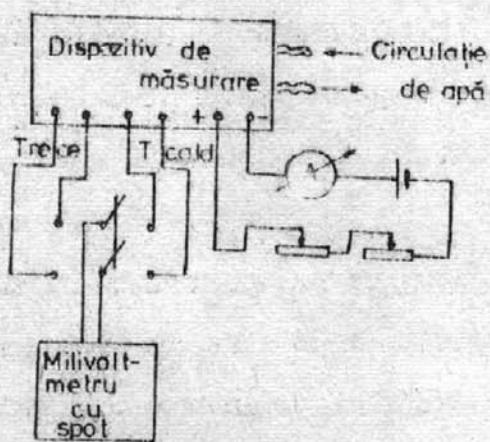


Fig.7

Modul de lucru

- Se efectuează montajul lăsând deschis circuitul de alimentare a probei.
- Se alimentează cu apă circuitul de răcire al dispozitivului de măsurare urmărind la milivoltmetru stabilizarea temperaturilor la cele două suduri ale termoelementului. Temperatura se consideră

stabilizată dacă timp de 10 minute rămîne constantă la ambele suduri. Se notează valorile celor două temperaturi.

- Se încheie circuitul de alimentare al probei respectind polaritatea. În cazul alimentării de la acumulator inițial întreaga rezistență a reostatelor este introdusă în circuit. Se fixează curentul la 0,3 A. Se urmărește variația temperaturii la sudura rece așteptind pînă se stabilizează. Se determină temperaturile la cele două suduri citind tensiunile termocouplelor la milivoltmetru și folosind curba de etalonare se calculează ΔT . Datele se înscriu într-un tabel ca mai jos:

I (A)	T_{cald}		T_{rece}		$\Delta T = T_{cald} - T_{rece}$
	(mV)	(°C)	(mV)	(°C)	(°C)

ATENȚIE! La creșterea curentului modificarea temperaturii (care se urmărește prin deplasarea spotului la milivoltmetru) este evidentă. Cînd alimentarea se face de la acumulator, pentru a scurta timpul cît acesta debitează în circuit, urmărirea spotului se va face permanent pentru a fixa exact momentul stabilizării temperaturii. Temperatura se consideră stabilizată dacă timp de 2-3 minute spotul se menține la aceeași diviziune.

- Se fixează o nouă valoare a curentului prin termoelement. Se așteaptă din nou stabilizarea temperaturilor și se calculează noua valoare ΔT , care se înscrie în tabel. Se fac determinări ale ΔT în funcție de temperatură din 0,3 A în 0,3A pînă la curentul de 10A în cazul alimentării de la sursă de curenț, sau pînă la 4A în cazul alimentării de la acumulator.

- Se fixează valoarea curentului la I_{opt} (vezi "Prelucrarea rezultatelor") și se determină $\Delta T_{max} = (T_1 - T_2)_{max}$.

Prelucrarea rezultatelor

- Se reprezintă grafic dependența $\Delta T(I)$ și comparindu-se cu fig.5 se va explica forma sa. Se va determina valoarea optimă a curentului, I_{opt} , la care are loc scăderea maximă a temperaturii la sudura rece a termoelementului.

- Cunoscând coeficienții Seebeck ai celor doi semiconducitori: $\alpha_n = -170 \mu V/{^\circ}K$ și $\alpha_p = 180 \mu V/{^\circ}K$, se va calcula coeficientul Peltier (relația 2) la o temperatură de lucru alesă (o valoare aleasă a curentului). Se va lua pentru temperaturile celor două ramuri semiconductoare media aritmetică a temperaturilor la sudurile calde și recese.

Cu valoarea obținută pentru coeficientul Peltier se va calcula puterea degajată și absorbită la curentul respectiv.

- Se vor calcula coeficientul Peltier și puterea degajată și absorbită corespunzătoare valorii optime a curentului.

- Se va calcula factorul de merit al termoelementului (relația 7) folosind pentru $(T_1 - T_2)_{max}$ valoarea măsurată atunci cînd curentul care circulă prin termoelement are valoarea I_{opt} .

Intrebări

- Care este explicația fizică a efectului Peltier?

- Să se prezinte construcția și funcționarea unui termoelement. Să se specifice factorii care intră în bilanțul termic la nivelul sudurii reci și ponderea lor.

- Considerind o termobaterie în cascadă (fig.6 a de exemplu), să se justifice necesitatea micșorării numărului de termoelemente de la o cascadă, la următoareasă, la deplasarea de la sudura caldă de bază către sudura rece finală, situată la partea superioară a termobateriei.

Bibliografie

1. Cr.Constantinescu, Gh.Ciobanu - Bazele fizicii solidului și aplicării, cap.VI, CMU, 1974.
2. E.A.Kelenko - Termoelektriceskie chlajdaiuscie priborî, Izd.Akad.Nauk SSSR, Moskva, 1963.
3. H.J.Goldsmid - Thermoelectric refrigeration, New York, 1964.

VII. PROPRIETATI OPTICE SI FOTOELECTRICE

17. STUDIUL ABSORBTIEI OPTICE IN SEMICONDUCTORI

Scopul lucrării de față este de a prezenta principial metodica și aparatura pentru studiul absorbției optice în semiconductori ca metodă de determinare a lărgimii benzii interzise.

1. Introducere

Proprietățile optice ale semiconducatorilor și în special absorbția luminii de către aceștia prezintă un interes deosebit atât din punct de vedere teoretic cît și experimental, la cunoașterea proprietăților optice este legată utilizarea materialelor semiconductoare la realizarea unor dispozitive ca fotorezistențe, fotoelemente (celule solare), fotodiode, fototranzistori etc. Pe de altă parte din studii de absorbție a luminii în semiconductori se obțin informații foarte prețioase asupra structurii benzilor energetice, nivelelor locale, spectrului fononic etc., și se determină precis valoarea lărgimii benzii interzise E_g , energiile de ionizare a impurităților precum și a altor parametri.

Absorbția luminii într-un material este caracterizată prin coeficientul de absorbție α , care reprezintă fracțiunea din radiație absorbită la parcurgerea unității de lungime prin acel material. Aceasta se poate scrie diferențial:

$$-dI = \alpha I dx \quad (1)$$

unde I este intensitatea fluxului luminos care cade normal pe stratul de grosime dx din material, fig.1, iar semnul minus apare pentru a reflecta faptul că, cu creșterea lui x intensitatea I scade. Integrind ecuația (1) pentru o geometrie ca cea din figură se obține legea absorbției optice:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2)$$

unde I_0 este intensitatea fluxului luminos incident la suprafața semi-conducțorului.

Se vede că α reprezintă adâncimea de pătrundere a radiației la care intensitatea fluxului scade de la I_0 .



Fig. 1.

Această lege este adevărată doar pentru lumină strict monocromatică și în condițiile în care fasciculul luminos cade perpendicular pe suprafața materialului studiat și nu suferă reflexii. Dacă fasciculul nu este monocromatic,

valoarea coeficientului de absorbție este diferită pentru fiecare lungime de undă. Dependența lui α de lungimea de undă este caracteristică pentru fiecare material, din spectrele respective obținându-se, prin comparație cu teoria, informații foarte prețioase cu privire la semiconducțorul studiat. Pentru a înțelege mai bine fenomenele fizice care au loc în cazul absorbției, vom trece în revistă principalele mecanisme care contribuie la absorbția luminii în semiconductori.

2. Mecanisme de absorbție

a) Absorbția fundamentală sau bandă-bandă.

Acest mecanism de absorbție constă în tranziția electronului din banda de valență în banda de conductie. Aceste tranziții pot fi de două tipuri: directe (verticale) fără intervenția fononilor (fig.2) și indirecte, cu participarea unuia sau mai multor fononi (fig.4). Tranzițiile directe au loc atunci cind minimul cel mai de jos al benzii de conductie se găsește în același punct la spațiul k cu maximul benzii de valență. Semiconductori care au o astfel de structură de benzi se numesc semiconductori cu benzi "directe". Exemple de astfel de semiconductori sunt InSb, GaAs, InAs etc. la care extremele benzilor sunt situate în punctul $(0,0,0)$ din spațiul k .

Tranzitiiile electronilor din banda de valență în banda de conducție au loc cu conservarea energiei și impulsului

$$E_f - E_i = \hbar\omega \quad (3)$$

$$\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{q} \quad (4)$$

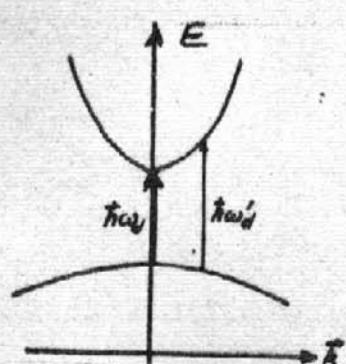


Fig.2

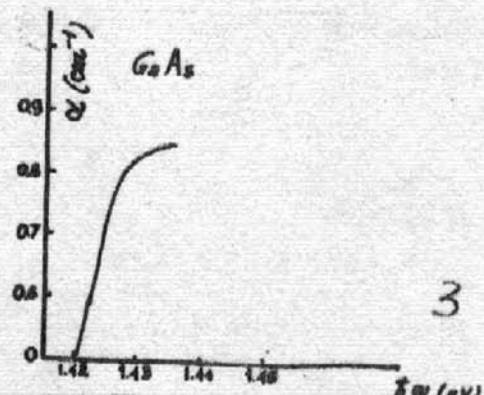


Fig.3

unde \vec{q} este vectorul de undă fotonice. Deoarece $k_{i,f} \sim 10^8$ iar $q \sim 10^3$ în condiția (4) se poate neglija q astfel încât pentru tranzitiiile directe sau "verticale"

$$\vec{k}_i \approx \vec{k}_f \quad (5)$$

Conform fig.2

$$E_1(k_f) - E_2(k_i) = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m_1} + \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_2} + E_g = \frac{\hbar^2}{2m_k} k^2 + E_g = E_{12}(k) + E_g \quad (6)$$

unde m_k este masa efectivă redusă. Condiția de conservare a energiei (3) devine

$$\hbar\omega = E_{12}(k) + E_g \quad (7)$$

Energia minimă a fotonilor la care mai sunt posibile tranzitii bandă-bandă este $\hbar\omega_g = E_g$ ($E_{12} = 0$) care reprezintă pragul absorbtiei.

Cu o bună aproximatie se poate considera că rata tranzitiiilor $R(\hbar\omega)$ (numărul tranzitiiilor în unitatea de timp pe unitatea de volum) este determinată practic numai de densitatea stărilor între care pot avea loc tranzitiiile, $N(E_{12}) E_{12}^{1/2}$ astfel încât, ținând cont de (7)

$$R(\hbar\omega) \sim (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad (8)$$

Calculul riguros, bazat pe teoria perturbațiilor dependente de timp confirmă această dependență. Prin definiție, coeficientul de absorbție este raportul dintre puterea absorbită $\hbar\omega R(\hbar\omega)$ și puterea incidentă $I_e = \frac{c}{h} \frac{E E^2}{4\pi}$ astfel încât

$$\alpha(\omega) = A \frac{(\hbar\omega - E_g)^{1/2}}{\hbar\omega} \quad (9)$$

De aici se vede că absorbția începe de la pragul $\hbar\omega_g = E_g$.

In fig.3 se prezintă spectrul absorbției prin tranziții directe.

In semiconductoare cu structură de benzi "indirectă" ca Ge sau Si, au loc tranziții ale electronilor din maximul benzii de valență situat la $k=0$ în minimul cel mai de jos al benzii de conductie, care se găsește însă în alt punct al spațiului \vec{k} , (fig.4). Condiția de conservare a impulsului cere ca în acest caz să se emită sau să se absorba un fonon

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{q}_{fon} \quad (10)$$

iar condiția de conservare a energiei la pragul absorbției se va scrie:

$$\hbar\omega = E_g + \hbar\omega_q \quad (11)$$

unde semnul + se referă la emisia fononului iar semnul - la absorbția lui. Deoarece fononul poate asigura orice schimbare a impulsului elec-

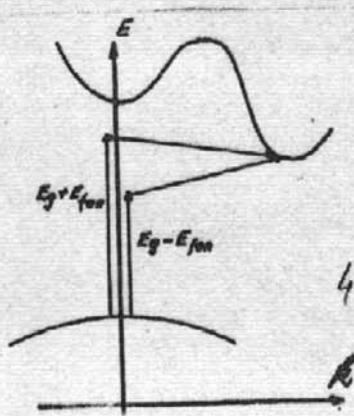


Fig.4

tronnic ($\vec{q}_{fn} \sim 10^8$) condiția (5) nu mai este restrictivă și poate fi omisă. Evident că pentru ca absorbția fotonului cu absorbție de fononi să fie posibilă trebuie să existe fononi în cristal.

Deoarece numărul de fononi depinde de temperatură, la temperaturi joase există

puțini fononi și va predomina mecanismul de absorbție indirectă cu emi-

sie de fononi. Dependența coeficientului de absorbție de energie în cazul tranzițiilor indirecte s-a găsit a fi:

$$\alpha = \frac{B}{\hbar\omega} \left[\frac{(\hbar\omega - E_g + \hbar\omega_q)^2}{e^{\frac{\hbar\omega_q}{kT}} - 1} + \frac{(\hbar\omega - E_g - \hbar\omega_q)^2}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_q}{kT}}} \right] \quad (12)$$

unde primul termen se referă la absorbția de fotonii cu absorbția de fononi, iar cel de al doilea la absorbția cu emisie de fononi. Prin urmare se vede în fig.5, unde s-a reprezentat $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ în funcție de

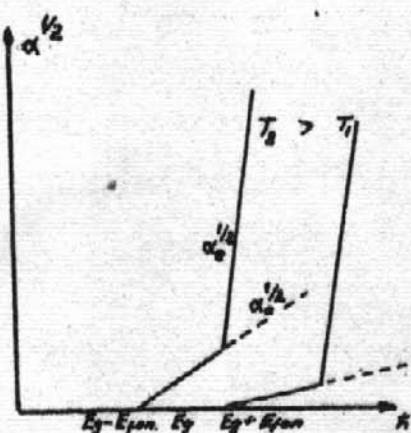


Fig. 5.

$\hbar\omega$. Extrapolind cele două drepte la zero se obțin valorile $E_g - E_{fon}$, lucru care permite determinarea atât a lărgimii benzii interzise cât și a energiei fononilor. În semiconducțori cu benzi indirecte pot avea loc bineînțeleș și tranziții la $\vec{k} = 0$, pentru care probabilitatea de tranziție este mai mare, dar ele apar la energii mai mari ale fotoniilor, corespunzătoare benzii interzise directe, E_{gd} .

Astfel un spectru de absorbție fundamentală pentru un semicondutor cu benzi indirecte va arăta ca cel din fig.6, unde este reprezentat spectrul de absorbție al germaniului. Banda de valență a Ge are maximul la $\vec{k} = 0$ iar banda de conductie are un minim la $\vec{k} = 0$ și minimul absolut la $\frac{\pi}{a}$ pe direcția III. Pe acest spectru se văd distinct cele două regiuni de creștere rapidă a coeficientului de absorbție, corespunzătoare pragurilor pentru absorbția indirectă și respectiv, directă, care sunt 0,67 eV și 0,8 eV.

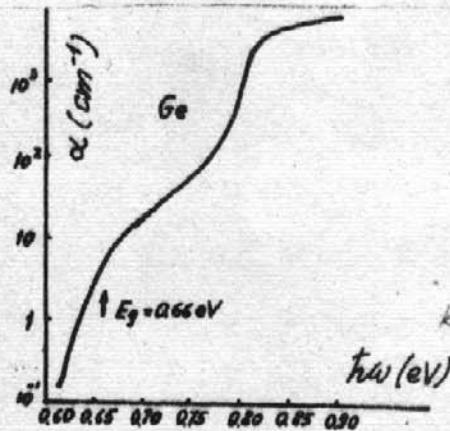


Fig.6

b) Absorbția pe purtători liberi

Prin purtători liber se înțelege un purtător care se mișcă liber în interiorul unei benzi, de exemplu electronul în banda de conductie. Absorbția unui fenomן presupune trecerea electronului pe o stare energetică superioară în cadrul aceleasi benzi (fig.7).

O astfel de tranzitie necesită o interacție suplimentară pentru conservarea impulsului. Această schimbare de impuls se poate face prin împrăștierea pe fononi sau pe impurități ionizate. Acest mecanism de absorbție nu prezintă un prag deoarece tranzitările au loc la energii ericite de mici ale fotonilor. Teoria este în acest caz destul de complicată, dar rezultate foarte bune se obțin și folosind teoria clasică a conductibilității electrice în cimpuri de înaltă frecvență, în cadrul modelului electronilor liberi al lui Drude. Această teorie dă pentru coeficientul de absorbție pe purtători liberi expresia:

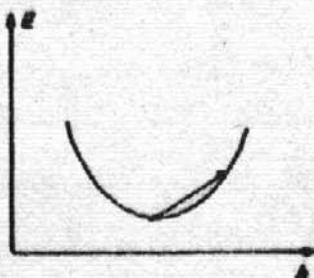


Fig. 7.

$\alpha_e = \frac{n e^3 \lambda^2}{\pi \bar{n} c^2 m^2 \mu}$ (13)

unde n este concentrația purtătorilor liberi de masă efectivă m^* și mobilitate μ , λ lungimea de undă a radiatiei incidente, n indicele de refracție al mediului și c viteza luminii în vid. Se vede că absorbția luminii pe purtători liberi va fi cu atât mai importantă cu cât concentrația acestora va fi mai mare, iar masa efectivă și mobilitatea lor mai mică. De asemenea coeficientul de absorbție este proporțional cu pătratul lungimii de undă. Acest mecanism poate deveni important la concentrații mari de purtători liberi și la lungimi de undă mai mari decât cele corespunzătoare pragurilor absorbției fundamentale. Uneori,

la concentrații mari ale purtătorilor liberi, pragul absorbției fundamentale poate fi mascat datorită absorbției pe purtători liberi fig.8.

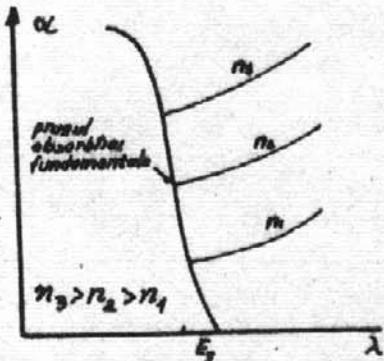


Fig.8

c) Absorbția pe nivele de impurități.

Absorbția optică datorită ionizării sau excitării centrelor de impuritate din cristalul semiconductor se numește absorbție pe nivele de impurități. Acest mecanism de absorbție constă în tranziția electronilor de pe un nivel donor în banda de conducție sau din banda de valență pe nivelul acceptor. În afară de nivelul fundamental centrele de impurități pot avea și nivele excitate, situate tot în banda interzisă, nivelele care pot participa și ele în procesele de absorbție a luminii. Un exemplu tipic pentru acest caz este cel al borului (impuritate) în siliciu, fig.9, unde absorbția este practic nulă pînă cînd energia fotonilor nu devine egală cu prima energie de excitare a donorului. Se obțin maxime de absorbție și pentru excitarea în stări cu număr cuantic principal $n = 2,3$. Pentru stările superioare nu mai apar maxime distincte (nivelele excitate respective nu se mai află în banda interzisă), ele se suprapun cu stările benzii de conducție, obținindu-se o bandă de absorbție. Scăderea ulterioară a coeficientului de absorbție cu creșterea energiei fotonilor se datorește scăderii rapide a probabilității de tranziție cu depărtarea de fundul benzii de conducție. Intrucît energia de ionizare a centrelor de impuritate este mai mică decît energia benzii interzise, maximele absorbției pe nivele de impurități se vor găsi la lungimi de undă mai mari decît pragul

absorbției fundamentale. Pot exista însă și tranziții ale electronilor din banda de valență pe un nivel donor ionizat sau pe un nivel accep-

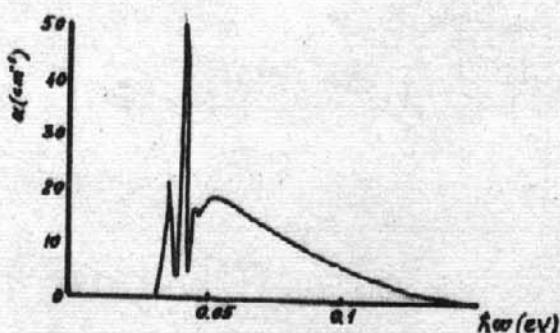


Fig. 9

ter ionizat în banda de conductie, acestor tranziții corespunzindu-le energii ceva mai mici decit E_g . În spectrul de absorbție aceste tranziții dau un "umăr" la absorbția fundamentală, după cum se vede în fig. 9e pentru InSb.

d) Absorbția pe vibratiile rețelei.

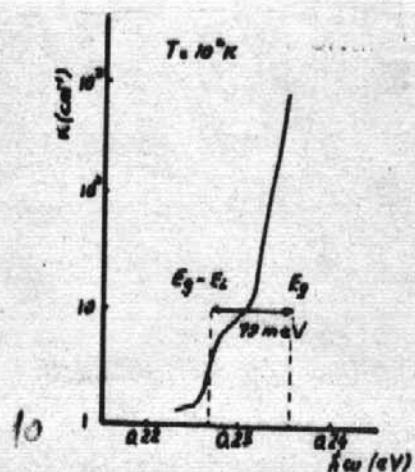


Fig. 10

Absorbția optică poate fi legată de variația energiei de vibrație a atomilor rețelei cristaline. Spectrul de absorbție al rețelei se găsește în infrareușu îndepărtat (10^7 - 10^{13} Hz) și se distinge printr-o serie de maxime de absorbție a căror intensitate și poziție nu se modifică cu schimbarea concentrației și a tipului impurităților și nici

în urma iradierii, tratamentului termic și chiar a unor deformări mici ale probei semiconductoare.

Evident nu toate mecanismele de absorbție sunt la fel de intense. Cele mai mari valori pentru coeficientul de absorbție sunt

cele care apar la tranzitii directe cind se obtin valori de $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ sau chiar mai mari, in timp ce in cazul tranzitiilor indirecte care sunt procese triparticulă și deci mai puțin probabile coeficientul de absorbție este doar de circa 10^{-2} cm^{-1} . Coeficientul de absorbție pe vibratiile rețelei cristaline este tot de ordinul $1 - 10 \text{ cm}^{-1}$, iar cel pe purtători depinde de concentrația acestora. Pentru Ge de exemplu, $\alpha_f \sim 4 \cdot 10^{-17} \cdot n \text{ cm}^2$, ceea ce pentru o concentrație $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ dă $\alpha_f \sim 4 \text{ cm}^{-1}$, o valoare relativ mică, dar pentru o concentrație $n = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ se obține $\alpha_f \sim 400 \text{ cm}^{-1}$, adică o absorbție comparabilă cu cea din pragul fundamental, (vezi fig.6).

3. Instalația experimentală

Pentru studiul spectrului de absorbție al unei probe semiconductoare sunt necesare următoarele trei elemente componente ale instalației de măsură: o sursă de lumină, un monocromator și un detector fotosensibil legat la un aparat de măsură și eventual înregistrare.

Ca sursă de lumină pentru domeniul vizibil și infraroșu apropiat se poate folosi un bec cu incandescență. Pentru măsurările în infraroșu mai îndepărtat se folosesc filamente Nernst (bare confecționate din oxizi de pământuri rare) sau filamente Globar (bare din carbură de siliciu) încălzite la incandescență printr-un curent bine stabilizat. Pentru domeniul ultraviolet se folosesc lămpi de descărcare în hidrogen, Kripton etc. Cum pentru majoritatea semiconductorilor uzuali (Ge, Si, InSb, GaAs, InAs, GaP etc.) lungimea de undă corespunzătoare pragului de absorbție fundamentală se găsește în infraroșu apropiat sau în vizibil, vom folosi ca sursă un bec cu incandescență cu filament de wolfram de formă punctuală sau lineară.

Monocromatorul este un dispozitiv care selectează din spectrul sursei un domeniu îngust de lungimi de undă centrat pe o lungime de undă care poate fi variată. Raportul $\Delta\lambda/\lambda$ se numește rezoluția monocromatorului.

In funcție de rezoluția dorită și de domeniul spectral cercetat monocromatorul este prevăzut cu prisme sau rețele de difracție pentru descompunerea spectrală a luminii sursei. Prisma sau rețeaua este rotită cu ajutorul unui dispozitiv cu șurub micrometric etalonat, diferitele regiuni ale spectrului sursei ajungind pe rînd în dreptul fantei de ieșire și astfel se realizează variația lungimii de undă a luminii la ieșirea din monocromator. Monocromatoarele moderne au etalonarea făcută chiar în lungimi de undă, astfel că pentru o anumită poziție a șurubului (sau tamburului) de reglare se citește direct. Totuși o verificare și eventuală corecție a etalonării este necesară pentru măsurători de precizie. Verificarea etalonării se face utilizând surse standard, care emit radiații cu lungimi de undă bine cunoscute, ca de exemplu lămpile cu vapori de Na, care emit două linii spectrale foarte apropiate în galben ($\lambda_{D_1} = 5896 \text{ Å}$ și $\lambda_{D_2} = 5890 \text{ Å}$).

Ca detector al radiației transmise prin probă studiată se folosesc fie fotomultiplicatori, fie fotorezistențe sau fotoelemente, adecvate domeniului spectral cercetat, se mai folosesc de asemenea termoelemente și bolometre.

Schema de principiu a unei instalații pentru studiul spectrelor de absorbție optică în semiconducitori este prezentată în fig.11.

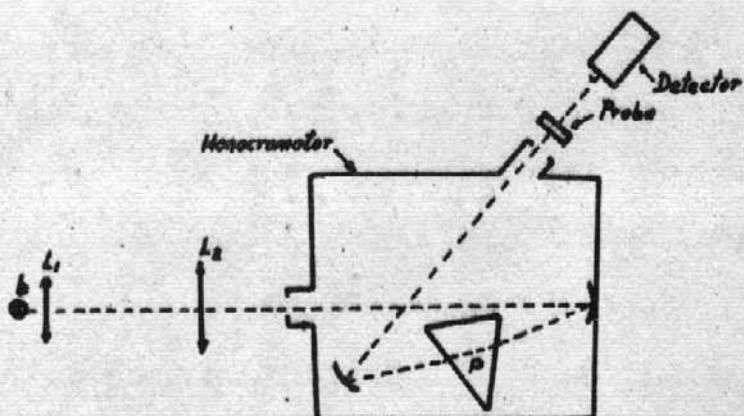


Fig.11

In prezenta lucrare se utilizează un monocromator cu prismă de tip SPM-1 iar ca detector, o fotorezistență confectionată din CdS. Fotorezistență este un dispozitiv a cărei rezistență scade prin iluminare astfel încât curentul prin circuitul în care este introdusă fotorezistență crește.

4. Modul de lucru și prelucrarea rezultatelor

Proba semiconductoare, un strat subțire de CdS policristalin depus pe sticlă, se fixează într-un suport special. Lumina de la monocromator se focalizează pe probă cu ajutorul unui sistem optic, astfel încât fascicolul incident să cadă normal pe probă. Fascicolul transmis se focalizează pe suprafața detectoanelui (fotorezistență de CdS).

In prealabil se ridică o curbă de etalonare a întregului sistem în absența probei semiconductoare măsurindu-se variația curentului din circuitul fotodetectoanelui $i(\lambda)$ în funcție de lungimea de undă a radiatiei luminoase obținute de la monocromator. După introducerea probei în dispozitiv dependența semnalului măsurat în funcție de lungimea de undă $i(\lambda)$ va fi diferită. Cu condiția ca acest semnal să fie proporțional cu intensitatea fasciculu lui de lumină incident pe detecto r (pentru aceasta detecto rul se alege în funcție de curba sa de repaus), putem scrie:

$$\frac{i_o(\lambda)}{i(\lambda)} = \frac{I_o(\lambda)}{I(\lambda)} = e^{\alpha(\lambda) d} \quad (13)$$

de unde

$$\ln \frac{i_o(\lambda)}{i(\lambda)} = \alpha(\lambda) \cdot d \quad (14)$$

Astfel putem determina pentru fiecare lungime de undă coe ficientul de absorbție α și deci putem ridica curba dependenței spec trale $\alpha(\lambda)$.

Bibliografie

1. C.Constantinescu, Gh.Ciobanu - **Fizica Solidului**, 1980,
p.II, pag.230-248.

2. J.Pankove - **Optical Processes in Semiconductors**,
Prentice-Hall inc. p.34-42, 74-80, 96-107.

IX. ELEMENTE DE TEHNOLOGIE

3o. MATERIALE CERAMICE

1. Introducere

Utilizarea materialelor ceramice în electronică, electro-tehnică, optoelectrică, telecomunicații și altele, cunoaște o ampliere din ce în ce mai mare datorită descoperirii de materiale noi, cu performanțe mai bune sau cu proprietăți noi. Dintre cele mai utilizate materiale ceramice cităm:

- Ceramicele izolate pe bază de bixizi de titan, având ca reprezentant titanatul de bariu - BaTiO_3 - sunt folosite în industria materialelor izolate, la realizarea condensatorilor de dimensiuni foarte mici, aceste materiale având permisivitatea dielectrică foarte mare;

- Ceramicele semiconductoare se folosesc la realizarea unor dispozitive ca:

- senzori de temperatură (termistori) a căror funcționare se bazează pe variația puternică a rezistenței cu temperatura. Termistorii se folosesc la măsurarea și reglarea temperaturii, ca indicațore de nivel sau debit, în automatizare și control etc.;

- detectori de radiație în infraroșu (bolometre) a căror rezistență variază în funcție de intensitatea radiației incidente, putind măsura puteri radiante de sub 10^{-9} W ;

- fotodetectori-dispozitive a căror rezistență variază în funcție de intensitatea luminoasă (fotorezistențe), folosite în fluxmetre, în sisteme de numărare și sortare automată a produselor de serie, în fotorelece, protecție, automatizare etc.;

- elemente luminescente (luminofori) - sisteme care emite lumină la aplicarea unei tensiuni electrice (efect folosit în elemente de afişaj) sau prin iradiere cu electroni (ca în tuburile TV);

- varistoare-dispozitive cu variație neliniară a rezistenței cu tensiunea aplicată, utilizate în scheme de stabilizare a tensiunii, în dispozitive de protecție și în diverse scheme electronice;

- Ceramicele ferroelectrice folosite la realizarea senzorilor de temperatură, pe baza variației puternice a permisivității dielectrice cu temperatura în jurul temperaturii de tranziție ferro-paraelectric. Ceramicele ferroelectrice cu circuitul de hysterezis rectangular se utilizează la realizarea memorilor dielectrice în sistem binar;

- Ceramicele magnetice folosite la realizarea magnetilor permanenti foarte intensi și iar cele cu ciclul de hysterezis rectangular și cimp coercitiv, mic, se folosesc la confectionarea memorilor magnetice. De asemenea, din materiale ceramice magnetice (în special din ferite) se realizează o serie întreagă de piese pentru industria electronică și electrotehnică.

2. Prepararea materialelor ceramice.

Materialele ceramice sunt substanțe policristaline care se obțin din amestecuri de oxizi simpli, printr-o tehnologie care comportă următoarele etape principale:

a. alegerea în cantități stoichiometrice a oxizilor componente ai amestecului;

b. amestecarea omogenă a acestor oxizi în cantități stabilite;

c. operații prin care se asigură obținerea unor cristalite de anumite forme și dimensiuni (granulare, presare);

d. tratamentul termic prin care se sintetizează materialul și urma reacției chimice care are loc între componente.

a. Asigurarea stoichiometriei este prima operație și cea mai importantă în tehnologia de obținere a materialelor ceramice. O eroare în alegerea în cantități stoichiometrice a compușilor se corectează foarte greu pe parcursul procesului tehnologic, prin tratamente termice în anumite condiții de presiune parțială, prin adăugarea ulterioară a unui compus al elementului deficitar etc. Un alt factor foarte important de care trebuie să se țină seama în alegerea materiilor prime, este puritatea lor, știut fiind faptul că materialul sintetizat nu poate fi mai pur decât oricare din componentii săi. Pentru a asigura o puritate cît mai ridicată a componentilor, aceștia sunt suși unor tratamente prealabile; de exemplu, dacă materiile prime sunt substanțe higroscopice, încălzite la peste 100°C , pierd apă pe care au absorbit-o, iar la temperaturi foarte ridicate, ($\sim 1000^{\circ}\text{C}$), o parte din impurități se descompun și pot fi înălăturate.

b. Amestecarea omogenă a compușilor este o operație foarte importantă care condiționează reacția chimică între componente în timpul tratamentului termic.

Cea mai simplă metodă de amestecare omogenă este cea mecanică, care constă în măcinarea cu moara cu bile. Amestecul de pulberi de oxizi și apă distilată se pune într-un cilindru metalic închis etanș în care se introduc bile de diametre diferite, dintr-un material foarte dur (otel special, agat). Se imprimă cilindrului o mișcare de rotație timp de cîteva ore, realizîndu-se astfel un amestec omogen al componentelor. Pentru omogenizare perfectă, operația se poate repeta.

Amestecarea se poate face și pe cale chimică, prin co-precipitare sau sincristalizare. În primul caz, amestecul de oxizi precipită în reacția chimică dintre săruri ale elementelor ai căror oxizi se folosesc (de exemplu cloruri) și un hidroxid alcalin sau de amoniu. În cel de-al doilea caz, amestecul de oxizi cristalizează la dizolvarea unui amestec de săruri organice ale elementelor respective (de exemplu acetăți, oxalați), în anumiți solventi. Amestecul omogen obținut prin

una din cele două metode este uscat și apoi mojarat pînă se obține o pulbere foarte fină.

c. Această pulbere se amestecă cu un liant - o substanță organică care se descompune la o temperatură mult mai scăzută decit temperatura tratamentului termic ($200-300^{\circ}\text{C}$), eliminindu-se astfel din componența materialului final. În prezența acestui liant, particulele foarte fine ale amestecului de exiză se unesc, formînd granule de diferite dimensiuni. Se trece apele materialul printr-o sită cu echuri de dimensiuni egale, astfel încît se obțin numai granule de o anumită dimensiune. Sub această formă materialul este presat în forma dorită. Presiunea necesară depinde de mărimea granulelor. Cu cît granulele sunt mai mari, cu atît materialul polieristalin este mai compact; cristalitele au dimensiuni mai mari, iar materialul este mai dur (calitățile unui bun material ceramic) (fig.1)

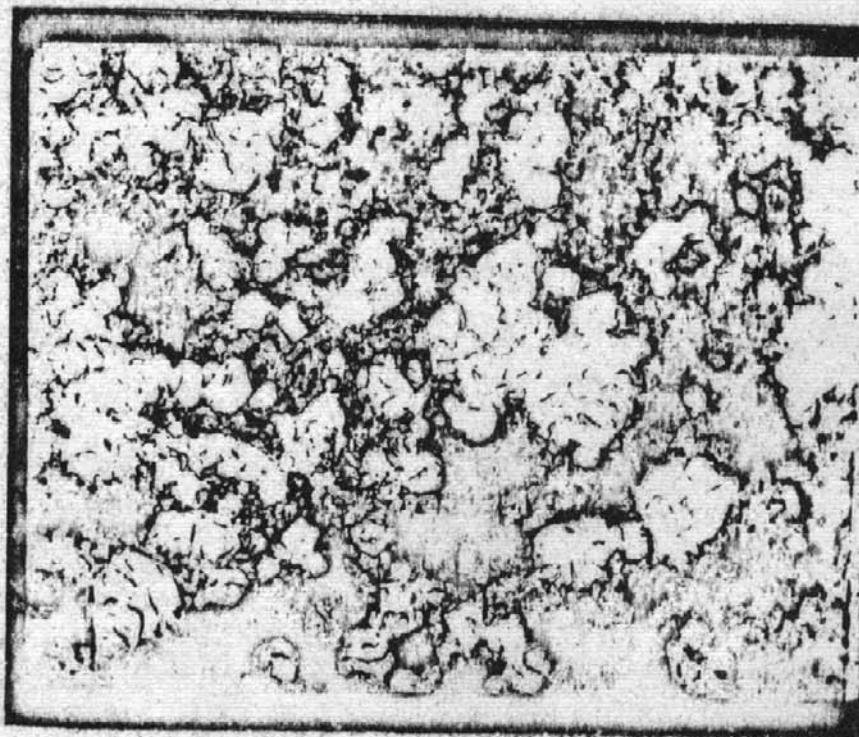


Fig.1. Distribuția cristalitelor într-o ferită de Ba-Sr ($1\mu/\text{mm}$).

După ce a fost presat în forma dorită, materialul este încălzit un timp (care depinde de cantitatea de liant adăugată) la temperatură de descompunere a liantului pentru eliminarea acestuia, apoi este sinterizat.

Aceasta constă în tratarea termică la temperaturi de peste 1200°C , la care are loc reacția chimică de formare a produsului final. Reacția este cu atât mai completă cu cât operațiile anterioare de amestecare și presare, au fost efectuate mai bine.

Unele materiale ceramice conțin compoziții care, la temperatură la care are loc sinterizarea, se volatilizează ușor (de exemplu sulfuri, seleniuri etc.). Pentru a evita volatilizarea și deci modificarea stoichiometriei materialului final, sinterizarea se face în atmosferă protecțoare pentru componentul respectiv. De exemplu, oxigenul este un element volatil la temperaturi de peste 1000°C , de aceea, sintetizarea materialului cu stoichiometrie stabilită, se va face în atmosferă de oxigen sau de gaz inert.

Proprietățile materialelor ceramice sunt puternic influențate de natura atmosferei gazoase în care are loc sinterizarea, precum și de presiunea gazului. În alegerea celor mai adecvate condiții de tratament, se folosesc diagramele de fază compozitie-temperatură-presiune.

Mecanismul conductiei prin hopping

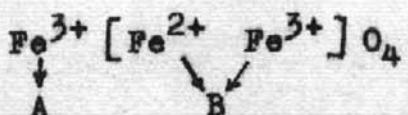
În oxiziile metalelor de tranziție cu pătura 3d incomplet ocupată ca și în materialele oxidice obținute prin amestecul lor, mecanismul de conductie în bandă este mai puțin probabil din cauza suprapunerii mici a funcțiilor de undă 3d ale cationilor și a faptului că, fiind compuși ionici, pătura 2p a oxigenului este complet ocupată și nu poate participa la conductie.

Conductibilitatea electrică a acestor materiale poate fi explicată prin saltul sarcinii în exces între stări localizate (hopping) provenite din posibilitatea ionilor metalelor de tranziție de a avea stări de valență diferită pe același tip de poziții cristalografice. Stările de valență diferită se pot crea prin impurificare controlată sau în anumite condiții de tratament. Astfel, impurificând cu ioni de valență superioară, se crează cationi ai elementului de bază de valență

mai joasă; de exemplu, impurificind $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cu Ti^{4+} , se obțin ioni Fe^{2+} , iar conductia se realizează prin saltul electronului $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ de pe același tip de poziții cristalografice și este conductie de tip n. Prin impurificare cu cationi de valență mai joasă, se obțin stări de valență superioară ale cationului elementului de bază; de exemplu, impurificind NiO cu Li^+ , se obțin ioni Ni^{3+} , iar conductia se realizează prin saltul golului $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ și este conductie de tip p.

Stările de valență superioară se pot crea în anumite condiții de tratament astfel: prin tratarea în atmosferă reducătoare, în material rămân vacanțe de oxigen, deci 2 electroni în exces, care se redistribuie pe cationi formând ioni de valență inferioară; prin tratarea în atmosferă puternic oxidantă, materialul prezintă vacanțe cationice, deci sarcină pozitivă în exces, care se redistribuie pe cationi formând ioni de valență superioară.

Pentru a exemplifica mecanismul conductibilității prin hopping, vom lua exemplul tipic al magnetitei, Fe_3O_4 , cu formula structurală:



Magnetita are structură spinelică în care pozițiile A sunt tetraedrice și B octaedrice. Conductia se realizează prin saltul electronului între ionii $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ de pe pozițiile octaedrice (fig.2).

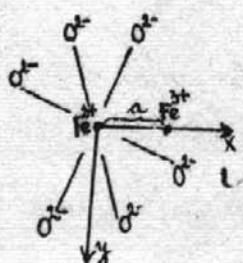


Fig.2

In absența unui cimp electric exterior, frecvența de salt, de exemplu pe direcția x, la dreapta, este egală cu frecvența de salt la stînga, depinde de temperatură și se poate exprima:

$$\gamma_{dr} = \gamma_{st} = \gamma_0 \exp(-\frac{\Delta g}{kT})$$

unde γ_0 este frecvența maximă de salt la $T \rightarrow \infty$, iar Δg este variația potențialului termodinamic Gibbs care însorăște saltul (fig.3),

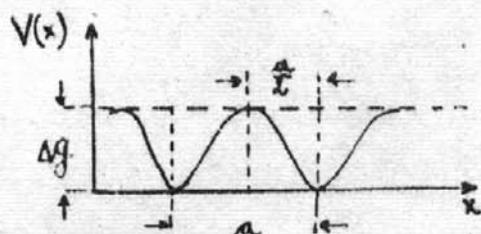


Fig. 3

a - distanță dintre cele două poziții cationice între care are loc saltul.

În prezența unui cimp electric exterior, orientat în sensul pozitiv al axei Ox , este mai favorizat saltul la dreapta deoarece bariera de potențial scade cu $\frac{eEa}{2}$, pe cind bariera de potențial spre stînga crește cu $\frac{eEa}{2}$ (fig. 4).

Putem scrie:

$$\nu_{dr} = \nu_{\infty} \exp \left[-\frac{\Delta g - \frac{eEa}{2}}{kT} \right]$$

$$\nu_{st} = \nu_{\infty} \exp \left[-\frac{\Delta g + \frac{eEa}{2}}{kT} \right]$$

Probabilitatea totală de salt în lungul cîmpului este:

$$\Delta \nu = \nu_{dr} - \nu_{st} =$$

$$= \nu_{\infty} \exp(-\frac{\Delta g}{kT}) \exp(\frac{eEa}{kT})$$

Viteza medie în lungul axei Ox , între cele două poziții situate la distanța a , este $v_x = a \Delta \nu$, iar densitatea de curent electric va fi $j_x = n e v_x$; se obține:

$$j_x = n e a \nu_{\infty} \exp(-\frac{\Delta g}{kT}) \exp(\frac{eEa}{kT})$$

Pentru condiții obișnuite de lucru, $eEa \ll kT$ (de exemplu pentru $a = 1\text{Å}$, $E = 500 \text{ V/cm}$, $T = 300^\circ\text{K}$, $eEa = 5 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$, iar $kT = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$) și dezvoltînd în serie $\exp(\frac{eEa}{kT})$, se obține:

$$j_x = \frac{n e^2 a^2 \nu_{\infty}}{kT} E \exp(-\frac{\Delta g}{kT})$$

Cum însă, $j_x = \sigma E_x$, rezultă:

$$\sigma = \frac{n e^2 a^2 \nu_{\infty}}{kT} \exp(-\frac{\Delta g}{kT})$$

Deoarece $\sigma = n e \mu$, rezultă:

$$\mu = \frac{e a^2 \nu_{\infty}}{kT} \exp(-\frac{\Delta g}{kT})$$

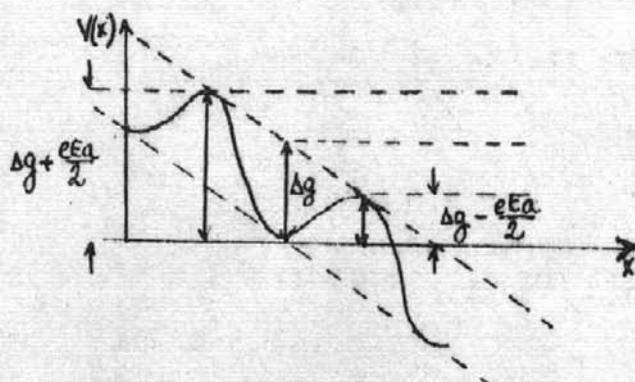


Fig. 4

Pentru concentrație de purtători constantă (materialul obținut în anumite condiții de tratament sau prin impurificare controlată) depinde de temperatură prin intermediul mobilității, iar din această dependență se scoate energia de activare a saltului în mecanismul de hopping.

Dacă prin încălzire se crează defecte care contribuie la conductie (vacanțe, bivacanțe), atunci dependența de temperatură a conductiei se poate exprima astfel:

$$\sigma = \frac{n e^2 a^2 \gamma_\infty}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta g}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta g_{def}}{2kT}\right)$$

unde Δg_{def} reprezintă energia de formare a defectelor.

Materialul oxidic preparat în laborator, $Mn_{1,6}Co_{1,4}O_4 + 0,5\% Bi_2O_3$ poate avea formula structurală $Co^{2+} [Mn^{2+}_{0,6-x} Mn^{3+}_{x} Mn^{4+}_{0,4-y} Co^{2+}_{y}] O_4$, iar conductia se realizează prin saltul golului între pozițiile octaedrice $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$ și $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$. Coeficientul Seebeck măsurat de C.Constantin și L.Ribco (în curs de publicare) este pozitiv, confirmind astfel conductia de tip p. Dependenta de temperatură a rezistenței este dată în fig.4: energia de activare a conductiei este de 0,38 eV.

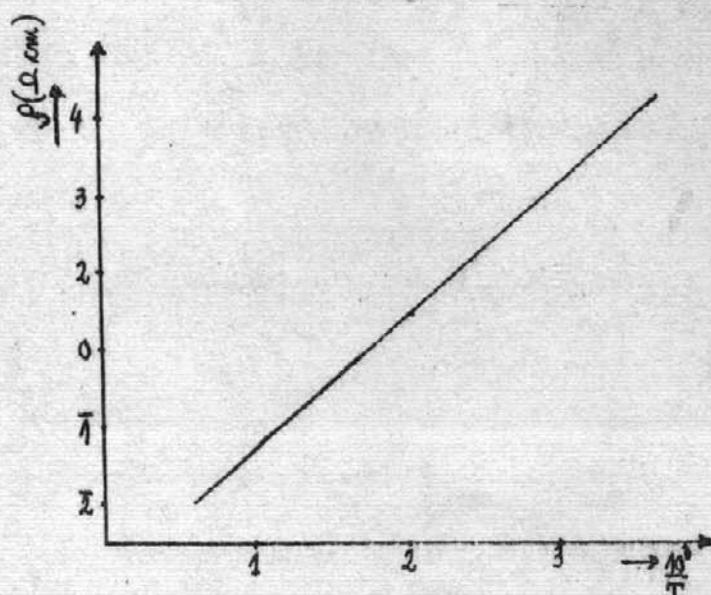
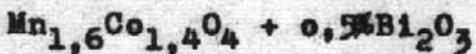


Fig.4

3. Modul de lucru

In laborator se va prepara materialul:



care este un semiconductoare folosit la realizarea termistorilor. Materia primă folosită constă din următorii oxizi:

- oxid de mangan cu concentrația în mangan de 58,94%,
- oxid de cobalt cu concentrația în cobalt de 67,11%,
- oxid de bismut.

Oxidul de bismut adăugat în proporție foarte mică, are rol de fondant, contribuind la creșterea compactității materialului, deci a densității lui, și la obținerea unor cristalite de dimensiuni mari.

Operațiile successive în tehnologia obținerii materialului, sunt următoarele:

- calculul cantităților stoichiometrice ale componentelor și cintărirea lor la balanță analitică;
- amestecarea oxizilor în moara cu bile, în mediu apăs, timp de două ore;
- amestecul astfel obținut se introduce în etuvă la temperatură de 200°C , timp de trei-patru ore, pînă la eliminarea completă a apăi;
- materialul obținut sub formă de pulbere uscată, este introdus în cuptor la 900°C , timp de două ore după atingerea temperaturii. Operațiunea se numește presinterizare și are ca scop inițierea reacției chimice pentru obținerea materialului final, prin formarea unor germenii ai acestuia;
- după presinterizare, materialul poate fi răcit brusc, neexistînd pericolul de a se produce fisuri, el fiind încă în stare de pulbere;
- se repetă operația de amestecare pentru distribuirea uniformă a germenilor formată în timpul presinterizării, în toată masa materialului.

- se pune din nou la etuvă, la 200°C , timp de trei-patru ore, pentru eliminarea apei;
 - se mojarează pentru a obține o pulbere foarte fină;
 - se adaugă liantul - alcool polivinilic 3% și se amestecă ușor; se formează granule de diferite dimensiuni prin unirea particulelor foarte fine de pulbere cu liant;
 - se trece prin sita cu ochiuri de 0,5 mm; se rețin granulele de această dimensiune, iar restul materialului se granulează din nou;
 - materialul granulat se presează într-o matră cilindrică de diametru $\phi = 8 \text{ mm}$, la presiunea de $1,5 \text{ tf/cm}^2$ și se obțin pastile cilindrice de 8 mm diametru;
 - pastilele astfel obținute se pun în etuvă la 240°C , timp de patru-cinci ore, pentru eliminarea liantului;
 - se pun apoi în cuptor, într-o nacelă din ceramică, la 1200°C , timp de două ore după atingerea temperaturii, în atmosferă neutră ambiant. Răcirea se face lent (în timp de 24 ore) pentru a evita producerea fisurilor și a defectelor de suprafață;
 - fețele plan-paralele ale probelor se șlefuesc cu șmirghel fin și apoi se aplică un strat subțire de indiu sau pastă de argint. Acest strat asigură contactul probei într-un dispozitiv pentru măsurători de caracterizare a materialului obținut.
 - Cristalele vor fi observate prin reflexie la microscopul metalografic, pe suprafață șlefuită înainte de aplicarea stratului de contact.
- In laborator, în cadrul unei ședințe, se vor efectua următoarele operații:
- se vor calcula și căntări cantitățile stoichiometrice de oxizi necesare pentru a obține 30 g material final;
 - se amestecă aceste cantități în capsula de portelan; se adaugă apă dispărată pînă se obține o emulsie care acoperă ultimul strat de bile din moară;

- se închide etanș cutia morii, se aşează pe cei doi cilindri; se pune comutatorul de turări pe poziția I și se conectează motorul de antrenare la 220 V c.a.; se va măcina timp de două ore;
- în timpul măcinării se vor presa, în condițiile amintite mai sus, un număr de cinci pastile, dintr-un material care a fost în prealabil pregătit;
- pastilele obținute se pun la etuvă la 240°C , timp de patru ore, pentru eliminarea liantului;
- se va măsura dimensiunea medie a cristalitelor la microscopul metalografic;
- se vor pune contacte cu pastă de argint pe cinci pastile sinterizate și șlefuite în prealabil. Se va măsura rezistivitatea a două categorii de pastile, obținute în diferite condiții de granulare și presare (pentru a pune în evidență influența dimensiunilor cristalitelor asupra rezistivității).

Intrebări

1. Care este deosebirea dintre un monocristal și un polycristal?
2. Cum se definește factorul de calitate al unui material polycristalin?
3. Cum influențează presiunea și natura atmosferei gazoase în care se face tratamentul termic, asupra structurii materialului care se formează?

Bibliografie.

1. Michael M.Schieber - Experimental magnetochemistry - Selected topics in Solid State Physics, vol.III.
2. I.T.Sefteli - Termorezistori - 1973.
3. Marta Deri - Ferroelectric Ceramics.