

29605

B. C. U.

NICOLAE TOMOZEI • ION MUNTEANU

# FIZICA SEMICONDUCTORILOR AMORFI

Partea I

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI  
1996



BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITARĂ  
București

Cota 17296051

Inventar - 804243

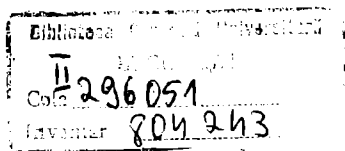
NICOLAE TOMOZEI • ION MUNTEANU

# FIZICA SEMICONDUCTORILOR AMORFI

Partea I

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI  
1996

**Referenți științifici: Prof. Dr. VOICU DOLOCAN  
Lector Dr. ADRIAN DAFINEI**



**© Editura Universității din București  
Șos. Panduri, 90-92, București - 76235; Telefon 410.23.84**

**ISBN - 973-575-121-6**

# CUPRINS

<b>Introducere .....</b>	<b>1</b>
<b>1. Amorful-structură și caracterizare chimică.....</b>	<b>4</b>
1.1 Definiția solidului amorf	4
1.2. Clasificarea materialelor amorfe	6
1.3. Structura și caracterizarea chimică	8
1.4. Efectul dezordinii în cadrul aproximației legăturilor tari	13
<b>2. Densitatea de stări în semiconductorii amorfi.....</b>	<b>20</b>
2.1. Modele ale densității de stări	20
2.2 Modelul Cohen-Fritzche-Ovshinsky	22
3.3. Modelul Weaire și Thorpe. Proprietăți electronice ale unui amorf.	24
2.4. Defecte în semiconductorii amorfi	37
2.5. Defecte induse de dopare	48
2.6. Simplă abordare cuantică a energiei de corelație	54
2.7. Densitatea de stări. Stări de captură, stări de recombinare	57
2.8. Metode experimentale de determinare a densității de stări	61
2.8a. Măsurători de efect de câmp	62
2.8b. Măsurători care au la bază metoda curenților limitați de sarcină spațială	68
2.8c. Spectroscopia tranzientă pe nivele adânci	81
2.8d. Investigarea stărilor electronice la a-Si:H prin injecție de purtători în structuri fotovoltaice p-i-n	84
<b>3. Fenomene de transport electronic.....</b>	<b>95</b>
3.1. Teoria fenomenelor de transport prin prisma ecuației Boltzmann	95
3.2 Formula Kubo - Greenwood	103
3.3. Modelul standard al transportului electronilor, aplicat conducției pe stările extinse în semiconductorii amorfi	106
3.4. Mecanismul conducției prin hopping	118

3.4a. Conductivitatea pe stările localizate în cozile de benzi	119
3.4b. Conductivitatea pe stările localizate în jurul nivelului Fermi	120
3.5. Mecanismul de hopping prin prisma teoriei percolației	126
3.6. Densitatea de energie termică. Coeficientul Peltier	134
3.6.a. Conducția pe stări extinse	137
3.6b. Conducția pe stările localizate în cozile benzilor de energie	138
3.6 c. Conducția pe stările localizate din vecinătatea nivelului Fermi	140
3.7. Transport dispersiv	141
3.8. Conducția a.c. în semiconductorii amorfi	150
3.8a. Conducția a.c. în modelul hoppingului peste barieră	151
3.8b. Modele de tunelare în procesul conducției a.c.	156
<b>4. Proprietăți optice ale semiconductorilor amorfi.....</b>	<b>160</b>
4.1 Absorbția optică.	160
4.2. Dispersia indicelui de refracție	167
4.3. Determinări experimentale ale constantelor optice	169
a) Regiunea de transparentă	170
b) Regiunea cu absorbție mică și medie	171
c) Regiunea absorbției puternice	173
4.4. Banda interzisă la a-SiC:H, obținută prin măsurători ale absorbției optice	175
<b>5.Fotoconducția.....</b>	<b>181</b>
5.1 Model teoretic	181
5.2. Fotoconducția straturilor de a-Si:H	189
5.3 Influența câmpului magnetic asupra fotoconducției semiconductorilor amorfilor	197
<b>Bibliografie .....</b>	<b>202</b>

## INTRODUCERE

În ultimii 30 de ani fizica semiconductoarelor amorfe a cunoscut o dezvoltare spectaculoasă plecând de la necunoaștere cvasitotală și ajungând până la realizări experimentale de excepție ca de exemplu: celulele solare, display-urile plate sau memoriile optice, care acum sunt disponibile comercial. De fapt, asupra acestui capitol din fizica stării condensate a atras atenția efectul de comutare cu memorie, semnalat prima dată în anul 1968 de către S.R. Ovshinsky în cazul sticlelor calcogenide și care promitea o adevărată revoluție în industria electronică. Practica a arătat că memoriile electronice cu semiconductori amorfi nu sunt cele mai performante, în schimb s-a dovedit că pentru anumite dispozitive electronice și în special pentru dispozitivele optoelectronice semiconductorii amorfi sunt de neînlocuit. Progresele făcute între timp în cunoașterea fenomenelor fizice care au loc în semiconductorii amorfi sunt remarcabile. Periodic sunt organizate conferințe și congrese internaționale pe această temă, iar numărul lucrărilor care apar în acest domeniu în diverse reviste de specialitate a crescut în progresie geometrică. Rezultatele obținute până în prezent în acest domeniu sunt sistematizate în câteva monografii excelente<sup>1)</sup>.

Cercetările în acest domeniu la noi în țară au început înainte de anul 1970 în cadrul Institutului de Fizica și Tehnologia Materialelor de grupul condus de Prof. Dr. R. Grigorovici, iar în momentul de față sunt efectuate studii în acest domeniu în mai multe centre de cercetare sau universități din țară. La Facultatea de Fizică a Universității din București, încă din anul 1980 sunt predate

---

1) N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clearendon Oxford, 1979; R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, Wiley, N.Y., 1983; A. Madan, M.P. Shaw, *The Physics and Applications of Amorphous Semiconductors*, Academic Press, Inc., 1988.

principalele noțiuni de fizica semiconductorilor amorfi în cadrul cursului de Materiale și dispozitive semiconductoare pentru studenții de la secția de Fizica Solidului, iar în ultimii ani s-a introdus un curs special pe această temă pentru studenții din anul IV. Cu toate că preocupările în acest domeniu al fizicii stării condensate sunt la un nivel destul de avansat atât în domeniul cercetării cât și în domeniul formării universitare, totuși până în prezent, nu există o lucrare în limba română în care să fie sistematizate principalele idei cu privire la proprietățile fizice ale semiconductorilor amorfi. Lucrarea de față, pe care o propunem cititorilor, își propune tocmai suplinirea acestui gol din literatura noastră de specialitate.

În primul capitol al lucrării este definită faza amorfă a stării condensate și este subliniat rolul pe care îl are natura legăturilor chimice în dispunerea dezordonată a atomilor în faza condensată a materiei. Tot în acest capitol este prezentată și o clasificare a materialelor amorfe.

Densitatea de stări în faza amorfă a stării condensate este analizată în capitolul al doilea unde, după o analiză teoretică, relativ completa, a modelelor cunoscute până în prezent sunt prezentate și analizate principalele metode experimentale pentru investigarea spectrului energetic al electronilor în semiconductorii amorfi.

Transportul purtătorilor de sarcină în semiconductorii amorfi prezintă o serie de particularități noi și interesante. Așa cum se arată în capitolul trei, teoriile clasice dezvoltate pentru semiconductorii cristalini nu mai pot fi utilizate în cazul semiconductorilor amorfi în care predomină dezordinea în apropiere tocmai datorită particularităților pe care le prezintă spectrul energetic al electronilor. În acest capitol sunt analizate principalele teorii cu privire la transportul purtătorilor de sarcină atât în curent continuu cât și în curent alternativ. Modelele teoretice prezentate sunt ilustrate prin măsurătorile experimentale efectuate pe diferite materiale semiconductoare amorfe.

Capitolele patru și cinci ale lucrării își propun să analizeze interacțiunea dintre radiația luminoasă și semiconductorii amorfi, iar rezultatul acestei interacțiuni este ilustrat prin fenomenul de fotoconducție.



Lucrarea a fost scrisa cu scopul de a oferi studenților din anii mari de la facultățile de fizică și în special celor de la secțiile de specializare în domeniul fizicii solidului un instrument de lucru util atât în ce privește însușirea noțiunilor fundamentale cu privire la proprietățile fizice ale fazei amorfe a stării condensate, cât și cu privire la teoriile moderne și la aplicațiile interesante ale acestei grupe de materiale.

Ținând cont de faptul că această lucrare este la prima redactare, suntem convingși că este susceptibilă de îmbunătățiri, completări și modificări. Din aceste motive, autorii vor fi recunoscători pentru observațiile critice, sugestiile sau recomandările venite din partea cititorilor.

15 Mai 1996.

# 1. AMORFUL - STRUCTURĂ ȘI CARACTERIZARE CHIMICĂ

## 1.1 DEFINIȚIA SOLIDULUI AMORF

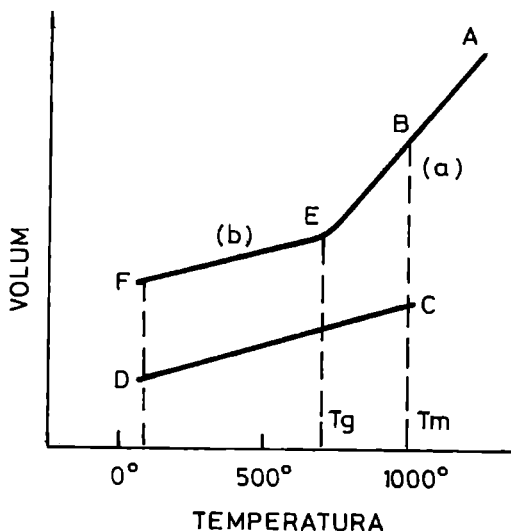
Materialele solide pot fi împărțite în general în solide cristaline și solide necristaline. Prezicerile teoretice ale comportării metalelor, semiconductorilor și izolatorilor au asigurat succesul fizicii stării solide, aceste preziceri fiind produsul teoriei benzilor de energie. Este cunoscut faptul că problema fundamentală a fizicii stării condensate constă în a găsi legea de dispersie, adică dependența dintre energia  $\epsilon$  a purtătorilor de sarcină și vectorul de undă  $\vec{k}$ . Toate teoriile formulate în acest scop au ca punct de plecare ipoteza că solidul este format din atomi, molecule sau ioni care se află în nodurile unei rețele Bravais. Prin urmare, ipoteza existenței unei ordini atât locale cât și la distanță este esențială pentru a înțelege fenomenele tipice care au loc în cristale. Așadar fizica solidului cristalin este fizica rețelelor infinite perfect regulate, a undelor Bloch și a simetriei.

Referitor la solidele necristaline, acestea sunt caracterizate prin absența periodicității infinite în rețea și de aici o serie de concepte specifice solidului cristalin au căpătat noi valențe în cazul solidelor necristaline, iar pentru înțelegerea proprietăților acestor materiale este necesară definirea unor noi concepte.

Termenul de material amorf a fost multă vreme sinonim cu termenul de sticlă sau material necristalin. Deoarece obiectul prezentului curs îl constituie semiconductorul amorf, în cele ce urmează vom încerca să-l definim în marea clasă a sticlelor și semiconductorilor necristalini. Semiconductorul amorf este o stare metastabilă a unui solid, în vreme ce sticla poate fi privită ca un lichid de mare vâscozitate. Diferența între aceste două materiale apare în primul rând după modul primar de obținere a lor. Astfel semiconductorul amorf în strat subțire se depune pe un strat solid prin

condensare din fază gazoasă. Un material amorf cu dimensiune volumică poate fi privit ca un solid necristalin și acesta, la fel ca și sticla, se obține prin solidificare din fază lichidă. Solidul necristalin, în general, este caracterizat printr-o solidificare discontinuă în care apare o masă solidă în lichid în jurul unui germene de solidificare, aceasta mărindu-și dimensiunile pe baza solidificării la interfața solid-lichid. Sticla este obținută prin "întărirea" continuă a unui lichid răcit, până ce acesta capătă vâscozitatea caracteristică.

Pentru o mai bună înțelegere a celor expuse mai sus să urmărim fig.1 în care este prezentată relația volum-temperatură (V-T) pentru un material. Răcind materialul în stare de topitură, de la orice temperatură T, până la punctul de topire al materialului  $T_f$ , panta procesului va fi "a" iar drumul urmat A-B. În punctul B începe procesul de solidificare, un proces caracterizat de căldură latentă ce evoluează către C, unde întregul material este solidificat. Răcind în continuare, panta graficului se modifică din motive fizice lesne de înțeles. În acest fel obținem materialele necristaline, sau cristaline dacă sunt îndeplinite condiții pentru un astfel de proces. Dacă în punctul B solidificarea este inhibată printr-o răcire rapidă, evoluția sistemului se face pe segmentul BE, porțiune în care materialul este un lichid suprarăcit. Ajungând la temperatura de tranziție a sticlei  $T_g$ , unde vâscozitatea lichidului suprarăcit este de aproximativ  $10^{13}$ - $10^{14}$  Poise, se va observa o ruptură în panta drepte în punctul E, punct caracterizat de vâscozitatea ce definește sticla. Scăderea temperaturii mai departe, presupune răcirea unui material necristalin al cărui volum variază cu temperatura ca și în cazul materialului cristalin. Specific acestor sticle, mișcarea atomică este retardată iar timpul de relaxare este atât de mare încât depășește timpul luat în general pentru măsurători cantitative. Atât pentru materialele amorfă cât și pentru cele sticloase se postulează că forțele interatomice sunt aceleași cu forțele interatomice din corespondentul cristalin [1]. Acest lucru a condus la concluzia că numărul de coordinație z este aproximativ același cu cel al materialului cristalin omonim, deși rețeaua în nodurile căreia oscilează atomii materialului amorf este perturbată la distanță. După cum se va constata în paragrafele următoare, acest lucru este dovedit experimental.



**Fig 1. Relația volum - temperatură la răcirea unei topituri :**  
**ABCD - solid necristalin, ABEF - sticlă**

## **1.2. CLASIFICAREA MATERIALELOR AMORFE**

O clasificare a materialelor amorfe se poate face, ca și la materialele cristaline, ținând seama de energia de coeziune a materialului. În solidele cristaline se cunosc cinci tipuri principale de legături: a) ionice, b) covalente, c) metalice, d) Van der Waals, e) legături de hidrogen. Materialele din clasele d) și e) au, în general, o energie de coeziune mică și deci, temperaturi de topire joase. Instabilitățile fizico-chimice la temperaturi uzuale au determinat ca eforturile pentru studiul materialelor amorfe să fie dirijate spre înțelegerea structurii și a mecanismelor care le guvernează.

Materialele cu legături metalice au fost studiate în mod extensiv de Luborsky [2], Hasegawa [3], în timp ce clasa materialelor ionice (de exemplu, sticlele oxidice) a fost studiată în detaliu de Uhlmann și Kreidl [4].

Deoarece siliciul amorf (a-Si), semiconductorul amorf cel mai utilizat în aplicații, este reprezentantul cu legături covalente, ne vom opri puțin asupra clasei b). Materialele din această clasă pot fi împărțite în două subdiviziuni: prima include materialele cu legături tetraedrale cum ar fi Si și Ge, la care dezordinea specifică amorfului este una pozițională. După cum se va vedea în capitolele următoare, aceste materiale sunt caracterizate printr-o densitate mare a stărilor localizate, ceea ce face ca ele să fie destul de greu accesibile din punct de vedere tehnologic pentru realizarea dispozitivelor electronice. Descoperirea micșorării drastice a densității stărilor localizate în a-Si și a-Ge, prin adăugarea de hidrogen și/sau halogeni, a deschis noi perspective industriei semiconductorilor amorfi. Acest lucru a condus la obținerea unor materiale noi, aliaje de tipul a-Si:H, a-Si:F:H, a-Si:Cl:H, cu proprietăți ce au permis doparea și de aici până la revoluția în industria electronică, realizată de materialele amorfe anticipată în 1968 de Ovshinsky, au fost pași pe care cercetarea în domeniu i-a realizat.

Din această subdiviziune fac parte și aliaje de tipul a-Si:Ge, a-Si:C, a-Si:Sn, a-Si:N. Toate acestea sunt caracterizate atât prin dezordine pozițională cât și compozițională, care au influențe asupra proprietăților fizico-chimice ale materialului.

O a doua subdiviziune a materialelor amorfe cu legături covalente include S, Se, Te care au două legături coordinative. Evident la aceste substanțe amorfe dezordinea este pozițională. Există și sticle multicomponent cum ar fi  $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$ ,  $SiTeAsGe$ ,  $GeTe$ , care sunt caracterizate și de o dezordine compozițională. Aceste materiale cunoscute în literatura de specialitate sub numele de calcogenizi au aplicații deosebite în general în realizarea dispozitivelor de stocare optică a informației.

În marea clasă a amorfilor intră și o serie de materiale organice cu caracter conductor sau semiconductor care în ultimul deceniu au început să aibă o prezență masivă în literatura de specialitate.

### 1.3. STRUCTURA ȘI CARACTERIZAREA CHIMICĂ

Solidele amorfe sunt caracterizate din punct de vedere structural de dezordine. Putem spune că dezordinea (pozițională și compozițională) definește structura fizică a unui amorf și din acest punct de vedere deosebim:

- a) o rețea continuă dezordonată (continuous random network, CRN), apropiată de structura unui material covalent;
- b) o împachetare compactă dezordonată (random close packing, RCP), apropiată de structura unui gaz metalic;
- c) un model spiralat dezordonat (random coil mod, RCM), apropiat sticlelor organice polimerice.

În cele ce urmează ne vom referi la rețeaua continuă dezordonată ea descriind și a-Si . Astfel în acest model atomul de Si are în jurul lui, în medie, alți patru atomi situați la aceeași distanță, ca în cristal, formând un tetraedru regulat. Mai departe, fiecare din aceștia au la rândul lor patru vecini de ordinul 1 din care unul este atomul de referință, inițial. Așadar se definește un al doilea strat de 12 atomi care nu sunt toți vecini de ordinul 1 între ei.

Presupunând că forțele interatomice la nivelul primei sfere de coordinație sunt aceleași cu cele din cazul materialului cristalin, rezultă că natura amorfă a materialului este definită de caracteristicile specifice zonei a doua de coordinație. Pentru a-Si se constată că lungimea legăturii interatomice la nivelul primilor vecini este aceeași cu cea de la siliciu cristalin, (c-Si), dar apare o distribuție ușor deplasată a vecinilor de ordinul 2 datorită unor abateri ale unghiurilor dintre legături de  $\pm 5^\circ$  față de direcția de cristalizare a structurii cristaline.

Informația principală asupra ordinii în apropiere în solide a fost obținută prin studii de difracție a razelor X, electronilor și neutronilor pe materialul respectiv . Deoarece volumul în care are loc difracția radiației incidente depășește cu mult volumul în care există o

ordine în apropiere (pentru a putea vedea anizotropia locală sunt necesare volume cu dimensiuni liniare de ordinul a  $10\text{Å}$ ) dintr-o experiență de difracție obținem rezultatul medierii pe toate direcțiile a configurațiilor atomice locale. Acesta se exprimă prin funcția de distribuție radială atomică,

$$F = 4\pi r^2 \rho(r) , \quad (1)$$

unde  $\rho(r)$  reprezintă densitatea atomică la distanța  $r$  față de un atom origine ales arbitrar. Deoarece funcția  $F(r)$  are o simetrie sferică, pentru numere de coordinație mai mari această funcție poate fi o aproximație multumitoare a zonei mari, în medie izotropă, dar ea reprezintă o abatere gravă de la realitate pentru primele sfere de coordinație care sunt esențial anizotrope. Pe baza unor modele, se extrag informații asupra ordinii locale, acestea având ca punct de pornire funcția  $F$ .

Funcția de distribuție atomică radială este legată de intensitatea radiației difractate  $I(k)$  printr-o transformare Fourier,

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} k i(k) \sin(kr) dk , \quad (2)$$

unde,

$$i(k) = \frac{I(k)}{f} - 1 , \quad (3)$$

cu  $\rho_0$  - densitatea medie a materialului,  $f$  - factorul atomic de împrăștiere,  $k = 4\pi \sin\theta/\lambda$ ,  $\theta$ - unghiul de difracție Bragg,  $\lambda$ -lungimea de undă. Energia particulelor de masă  $m$  folosite la difracție este aleasă astfel încât lungimea de undă de Broglie, ( $\lambda = h/\sqrt{2mE}$ ), să fie ordinul  $10^{-8}\text{cm}$ , valoare comparabilă cu spațiile interatomice.

Corectitudinea funcției  $F(r)$  obținute, depinde de precizia măsurării lui  $I(k)$  în întreg spațiul reciproc. Funcția de distribuție  $\rho(r)$  este obținută ca transformata în spațiul real a lui  $I(k)$ . O astfel de

figură de difracție a electronilor pe a-Si înainte și după o cristalizare parțială este prezentată în fig.2 (după Moss și Graczyk, 1979). Se observă că primul maxim al figurii de difracție este aproape identic pentru cele două forme ale siliciului: cristalin și amorf. Acest lucru evidențiază clar faptul că din punctul de vedere al ordinii la distanță cele două faze ale materialului nu se deosebesc prea mult. În ambele cazuri numărul de coordinație în prima sferă are aceeași valoare  $z=4$ , fiind determinat prin integrarea ariei de sub primul maxim al figurii de difracție.

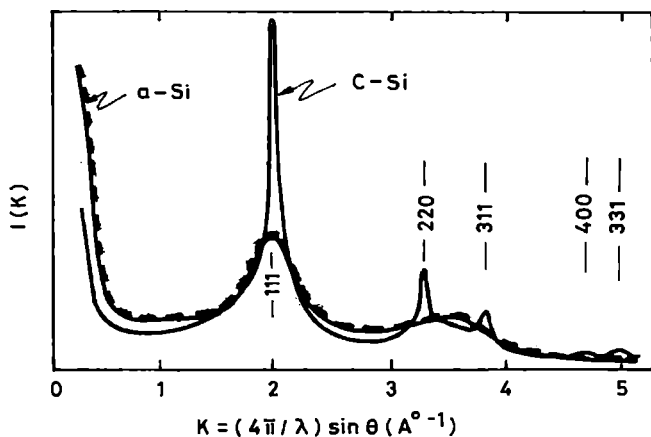


Fig 2. Rezultatul comparativ al difracției pe c-Si și a-Si

Lipsa ordinii la distanță în faza amorfă este constatată în fig. 2 prin faptul că maximum corespunzător vecinilor de ordin 2 nu este discernabil pentru a-Si, cu atât mai puțin maximele de ordin superior.

Cercetarea structurii unui amorf se poate face pornind și de la rețeaua cristalină a omologului cristalin. Structura cristalului respectiv dă informații despre ordinea în apropiere, determinată de legăturile covalente: numărul de vecini  $n_i$  din primele sfere de coordinație și distanțele  $r_i$  la care se găsesc aceștia. Conform formulei Debye,



$$I(k) = f^2 \sum_i n_i \frac{\sin(kr_i)}{kr_i}, \quad (5)$$

Deoarece forțele chimice nu determină ordinea mai departe de a doua sferă de coordinație, vom considera ordinea în apropiere,  $r < r_2$ , ceea ce înseamnă că din (5) se rețin numai primii doi termeni ai sumei. Dat fiind raza de acțiune a forțelor de legătură covalente, ele determină "unități structurale" (clusteri) din a căror înlanțuire se poate alcătui structura amorfă. Forma și dimensiunile acestor unități structurale sunt determinate din considerente energetice.

Pentru a arăta similitudinea în ceea ce privește ordinea în apropiere între un semiconductor amorf și omologul său cristalin, în Tabelul I sunt prezentate o serie de date experimentale cu privire la poziția și aria primului maxim din curba  $4\pi r^2 \rho(r)$  după [5].

**Tabelul I**

Tip structural	Material amorf	$n_1$ amorf	$n_1$ cristal	$r_1$ amorf	$r_1$ cristal
	Ge	4	4	2.47-2.54	2.43
	Si	4	4	2.37-2.41	2.35
	SiC	4	Si:4C; C:4Si	-	-
Tetraedru	GaSb	4	Ga:4Sb; Sb:4Ga	2.65	2.638
	InSe	In:3.46Se Se:3.46In In:0.95In	In:3Se; Se:3In; In:1In	In-Se:2.60 In-In:3.15	In-Se:2.50 In-In:3.16
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Si:4N	Si:4N	-1.7	1.7 - 1.8
	C	3.2-3.4	4-diamant 3-grafit	-1.5	1.54 diam 1.41 grafit
Straturi	As	3	3	2.4	2.51
	Sb	3	3	2.87	2.87
Inele și lanțuri	Se	2	2	2.31	2.32
	Te	-	2	-	-
Icosaedri	B	6	-6	-	-1.8

În prima categorie de semiconductori amorfi se află materialele caracterizate prin prezența legăturilor de tip  $sp^3$ , legături tetraedrale. Deoarece despre acest tip de legături vom vorbi mai în detaliu în capitolele următoare, aici vom observa doar că în cazul In-Se, care este un caz mai deosebit față de primele 4 materiale expuse mai sus, aici în prima sferă de coordinație apărând atomi diferiți, atomul de In are ca vecini de ordinul I: 1 atom de In și 3 atomi de Se dispuși tetraedric, în timp ce atomul de Se are ca vecini imediați 3 atomi de In. În felul acesta se formează straturi cvadrule SeInInSe. Figura de difracție prezintă despicarea maximului de ordinul întâi în două maxime distincte, dar foarte apropiate corespunzând distanțelor între vecinii cei mai apropiați: In-In de 3.16 Å și In-Se de 2.50 Å.

A doua categorie de semiconductori amorfi din tabel conține materiale cu legături covalente de tip  $p^3$  pentru care sunt reprezentative As, Sb, Bi. Arseniul și stibiul amorfi apar ca materiale formate din straturi duble caracteristice cristalului (arseniul cristalin cristalizează în sistem romboedral fiind alcătuit din straturi perpendiculare pe diagonala spațială a celulei elementare). La amorf împachetarea acestor straturi este mai slabă (mai afănat) datorită forțelor van der Waals. O astfel de structură de straturi duble mai prezintă și sistemul  $As_2Se_3$ - $As_2S_3$ - $As_2Te_3$  precum și sticlele din acest sistem.

Teluriul și seleniul se leagă covalent cu câte doi atomi prin orbitali  $p^2$ . Datorită respingerii dintre vecinii de ordinul doi, unghiul ideal de  $90^\circ$ , dintre legături, este deformat la  $105^\circ$  în seleniul hexagonal și  $102^\circ$  în teluriul hexagonal. Ordonarea acestui tip de legături poate duce la formarea de lanțuri atomice în spirală, având trei atomi în fiecare spiră, lanțuri caracteristice cristalelor hexagonale de Se și Te. Aplicând metoda expusă mai sus s-a observat că a-Se este format din lanțuri elicoidale foarte deformate.

## 1.4. EFECTUL DEZORDINI ÎN CADRUL APROXIMAȚIEI LEGĂTURILOR TARI

După cum este de așteptat, dezordinea inerentă într-un semiconductor amorf are o influență profundă asupra proprietăților electrice și optice, conducând astfel la diferențe distincte între ei și corespunzătorii lor cristalini. Pentru a înțelege aceasta, să amintim că modelul electronilor liberi dezvoltat pentru o rețea periodică a descris cu succes comportamentul metalelor. O altă aproximație mult folosită în fizica solidului este aproximația legăturilor puternice. Aici funcția de undă a unui electron se scrie ca o suprapunere de stări atomice, ținându-se seama de interacția electronilor cu nucleele atomilor din rețea. Așadar, conform [5],

$$\Psi_{k,t}(\vec{r}) = N \sum_i \Phi_t(\vec{r} - \vec{R}_i) \exp(i\vec{k}\vec{R}_i), \quad (6)$$

unde  $\Phi_t(\vec{r} - \vec{R}_i)$  reprezintă orbitalul atomic pentru un atom liber cu centrul situat în punctul  $R_i$ . Factorul  $N$  este un factor de normare care, pentru rețelele cristaline, de obicei este luat unitar.

Spectrul energetic se determină în cadrul acestei teorii considerând drept aproximație de ordinul zero energia corespunzătoare electronului în atomul izolat iar influența rețelei ca o perturbație. Ecuația Schrodinger aplicată la atomul izolat și la atomul aflat în rețea și perturbat, conduce la următoarea expresie [5] pentru spectrul energetic,

$$\langle E \rangle = E_t + \frac{\sum_e \exp(i\vec{k}\vec{R}_e) A(\vec{R}_e)}{\sum_e \exp(i\vec{k}\vec{R}_e) S(\vec{R}_e)}, \quad (7)$$

unde  $\vec{R}_e = \vec{R}_j - \vec{R}_i$  este poziția relativă a atomului din nodul "j" față de cel din "i", iar

$$\begin{aligned}
 A(\vec{R}_e) &= A(\vec{R}_i - \vec{R}_j) = \\
 &= \int \Phi_t^*(\vec{r} - \vec{R}_j) W(\vec{r} - \vec{R}_j) \Phi_t(\vec{r} - \vec{R}_i) d\vec{r} \quad , \quad (8)
 \end{aligned}$$

este integrala de schimb și,

$$S(\vec{R}_e) = S(\vec{R}_i - \vec{R}_j) = \int \Phi_t^*(\vec{r} - \vec{R}_j) \Phi_t(\vec{r} - \vec{R}_j) d\vec{r} \quad , \quad (9)$$

este integrala de acoperire.

Considerând că funcțiile de undă scad rapid cu cât ne îndepărtăm de atom, astfel încât suprapunerea se neglijează pentru  $\vec{R}_i \neq 0$ , rezultă că (7) poate fi scrisă, dacă ținem seama de condiția de normare,

$$\sum_1 \exp(i \vec{k} \vec{R}_1) S(\vec{R}_1) = \int \Phi_t^*(\vec{r} - \vec{R}_1) \Phi_t(\vec{r} - \vec{R}_1) d\vec{r} = 1 \quad ,$$

și sub forma,

$$\langle E \rangle = E_t + \langle W(\vec{r} - \vec{R}_1) \rangle + \sum_{R_1} \exp(i \vec{k} \vec{R}_1) A(\vec{R}_1) \quad . \quad (7')$$

Așadar energia electronului în rețea (material) diferă de cea a unui electron în atomul izolat,  $E_t$ , prin termenul  $\langle W(\vec{r} - \vec{R}_1) \rangle$  ce descrie perturbația și un termen care este o funcție de vectorul de undă  $\vec{k}$ . Acest ultim termen este cel care transformă orbitalii atomici din forma discretă în bandă de nivele energetice permise. Lățimea benzii,  $J$ , depinde de valoarea integralei de acoperire, pentru o rețea cubică simplă aceasta având expresia:  $J = 2zA$ , unde  $z$  este numărul vecinilor din prima sferă de coordinație.

Aceste considerente sunt specifice rețelei cristaline, perturbația fiind periodică. În cadrul semiconductorilor amorfii potențialul este neperiodic și ca atare trebuie văzut cum acționează acest lucru în teoria de mai sus. Modelarea potențialului neperiodic se poate face prin:

a) considerând deplasarea fiecărui atom cu o cantitate  $\delta R$  aleatoare;

b) adunarea la energia electronului corespunzătoare atomului izolat a unei energii corespunzătoare unui potențial aleator  $V_0/2$ , astfel încât  $E_f$  se înlocuiește cu  $E_f + V_0/2$ ;

c) ipotezele a) și b) coroborate.

Mott și Davis [7] dezvoltă modelul pe ipoteza b) și găsesc pentru lungimea drumului liber mediu expresia,

$$L = 16 \pi a (A/V_0)^2, \quad (10)$$

unde  $a$  este distanța dintre doi atomi vecini,  $A$  este valoarea integralei de schimb, considerată aceeași pentru toți atomii, iar  $V_0$  este potențialul de dezordine. Rezultă din (10) că dacă dezordinea crește, deci potențialul aleator care o descrie crește, drumul liber mijlociu se micșorează.

Cât de mult poate crește această dezordine? Până la prima sferă de coordinație conform definiției amorfului, dată mai sus. Pătrunzând în prima sferă de coordinație,  $\bar{k}$  nu mai este un număr cuantic bun care să descrie starea electronului.

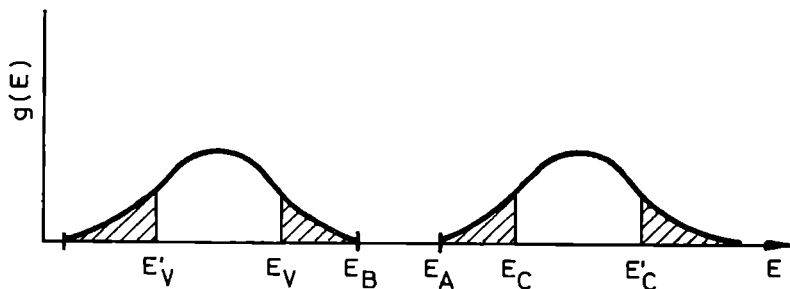
Cât de mic poate fi drumul liber mijlociu? Nu mai mic de constanta rețelei "a" (vorbim de rețea cu o constantă la nivelul primilor vecini). Așadar, dacă  $L \cong a$ , din (10) rezultă,  $(V_0/A) = 4\sqrt{\pi} \cong 7$ . Drumul liber mijlociu se obține egal cu constanta rețelei atunci când potențialul de dezordine este de 7 ori valoarea integralei de schimb. Se poate estima așadar o valoare pentru  $V_0$ . Lățimea benzii energetice permise depinde și ea de potențialul aleator. Astfel

$$J = z \frac{V_0}{2} \sqrt{\frac{L}{\pi a}},$$

ceea ce înseamnă pentru  $L = a$ ,

$$J = \frac{z V_0}{\sqrt{4\pi}}. \quad (11)$$

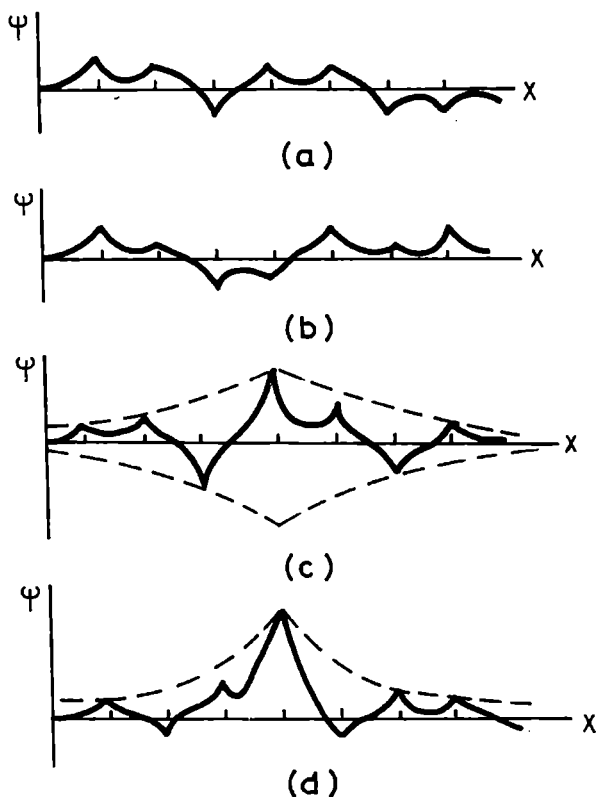
Creșterea dezordinii duce așadar la mărirea benzii energetice permise. Astfel, introducerea dezordinii în rețea implică faptul că, chiar la  $T=0^\circ\text{K}$ , lungimea drumului liber mediu are o valoare finită (dezordine pozițională). Dacă  $L$  este mare, funcția de undă construită în spiritul relației (6) este adevărată între evenimentele de ciocnire. Crescând potențialul de dezordine se ajunge la  $L \sim a$ , iar funcția de undă va fluctua aleatoriu pentru un  $k$  dat. Mărind în continuare valoarea lui  $V_0$ , orbitalii atomici devin dominanți și funcția de undă (6) descrește exponențial cu o rată dependentă de mărimea potențialului de dezordine. Rezultă așadar că  $L = a$  reprezintă o demarcație între stări descrise de funcția de undă tip Bloch, ca la cristalini (aceste stări se numesc *stări extinse* în bandă) și stări descrise de funcția de undă modulată cu o exponențială descrescătoare ce arată efectul dezordinii (aceste stări se numesc *stări localizate*). Energetic, această demarcație se face printr-o "energie critică" notată  $E_C$  pentru banda de conducție și respectiv  $E_V$  pentru banda de valență. Aceste mărimi sunt similare marginilor benzilor în materialul cristalin ce delimitează banda interzisă. Existența stărilor localizate care au determinat mărirea benzii permise, face ca banda de conducție/ banda de valență să se extindă mai mult sau mai puțin în intervalul energetic interzis atașat cristalului, în funcție de nivelul de dezordine. În acest fel noțiunea clasică de bandă interzisă nu mai există pentru semiconductorii amorfii. Extinderea marginilor benzilor se face prin intermediul așa-numitelor *cozi ale benzilor*.



**Fig. 3. Densitatea de stări în modelul Anderson. Stările localizate sunt hașurate.**

Pentru a evalua extinderea cozii s-au elaborat o serie de modele [8,9] și pentru o dezordine moderată s-a găsit,

$$E_A - E_c \cong \frac{V_0^2}{4A(Z-1)}, \quad (12)$$



**Fig 4. Forma funcției de undă în modelul Anderson: a) când  $L \approx a$ ; b) stări nelocalizate ( $E > E_c$ ); c) stări localizate, apropiate de energia critică ( $E \leq E_c$ ); d) stări localizate puternic (Mott și Davis, [7])**

relație ce arată că lățimea cozii crește cu potențialul de dezordine. Stările din acest interval energetic sunt descrise de funcții de undă de tipul,

$$\Psi \propto \sum_i \Phi(\vec{r} - \vec{R}_i) \exp(-\alpha_L r), \quad (13)$$

unde  $\alpha_L$  reprezintă exponentul înfășurătorii scăderii funcției de undă și definește lungimea de localizare (fig 4). Acest exponent este dependent de energie și presupunând  $\alpha_0$  valoarea lui la energii depărtate de energia critică,

$$\alpha_L = \alpha_0 \left( \frac{E_c - E}{E_c} \right)^s, \quad (14)$$

cu  $s=0.6$  pentru a-Si.

Schimbarea formei funcției de undă sub și deasupra lui  $E_c$  are un efect deosebit asupra mecanismului de conducție. Astfel, pentru stările  $E > E_c$  unde funcția de undă este o combinație liniară a funcțiilor de undă atomice, mobilitatea pe stările extinse în banda permisă (pe stări similare ca în cristal) este,

$$\mu_{\text{ext}} = \frac{2\pi e a^5}{3 h} z A g(E_c), \quad (15)$$

unde  $g(E_c)$  este densitatea de stări la energia critică. Estimările numerice au arătat că  $\mu_{\text{ext}} \in (0.1 - 10^2) \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ .

Pentru stările  $E < E_c$ , deci stările localizate în cozile de bandă, conducția are loc prin hopping asistat de fononi. În acest caz,

$$\mu_{\text{hop}} \propto v_{\text{ph}} \left( \frac{e r}{k T} \right)^2 \exp \left[ - \left( 2 \alpha_L r + \frac{W}{k T} \right) \right], \quad (16)$$



unde  $\nu_{ph}$  ( $\approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ) este frecvența fononilor,  $r$  distanța de hopping, iar  $W$  distanța energetică între cele două poziții de hopping. Evaluând valorile lui  $\mu_{hop}$  se obțin valori mult mai mici, de ordinul  $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Așadar între mobilitățile celor două mecanisme de conducție există raportul  $\mu_{ext} / \mu_{hop} > 10^3$ .

Din cele arătate mai sus rezultă că energiile critice  $E_C$  și  $E_V$  definesc margini ale unor benzi de mobilitate iar intervalul energetic  $E_V < E < E_C$  este definit ca o bandă interzisă a mobilității sau pseudogap. Astfel apare trăsătura caracteristică semiconductorilor: o mărime similară gap-ului energetic din semiconductorul cristalin.

În condiții normale, în cristalul pur, valorile benzii energetice interzise, determinată optic (gap-ul optic) și din măsurători ale conducției electrice sunt egale. În semiconductorii amorfi, din măsurătorile de absorbție optică se constată că gap-ul optic este în general mai mare decât cel al mobilității. Se va arăta în cele ce urmează că proprietățile electronice ale semiconductorilor amorfi sunt descrise de banda interzisă a mobilității.

## **2. DENSITATEA DE STĂRI ÎN SEMICONDUCTORII AMORFI**

### **2.1. MODELE ALE DENSITĂȚII DE STĂRI**

Densitatea de stări reprezintă un parametru deosebit de important deoarece această mărime determină conducția și alte fenomene legate de transportul purtătorilor de sarcină. Determinarea densității de stări la orice material implică cunoașterea pozițiilor de echilibru a atomilor (deci structura atomică), modurile normale de vibrație (deci structura fononică) și structura electronică excitată (cea fundamentală este dată de chimia elementului). Referitor la primele două structuri, pentru semiconductorul cristalin, aproximația adiabatică și alte aproximații specifice rețelei periodice, au rezolvat problema. În cazul amorfilor, dată fiind periodicitatea extrem de limitată și distorsiunile ce apar în rețea, aceste aproximații sunt dificil de făcut. Practic au fost încercări fără succes prea mare în cadrul structurii rețea continuă dezordonată considerată ca o limită a structurii cristaline. Dat fiind faptul că faza amorfă este specifică unei stări metastabile, densitatea de stări depinde de o serie de factori specifici materialului dat (număr de coordinație, distanță interatomică, tipul legăturilor chimice) dar și de condițiile de preparare (chiar în cadrul aceleiași metode de depunere, în diferite laboratoare, rezultatele sunt diferite. De aceea optimizarea unui proces tehnologic local este deosebit de important, detaliile locale influențând parametrii de material).

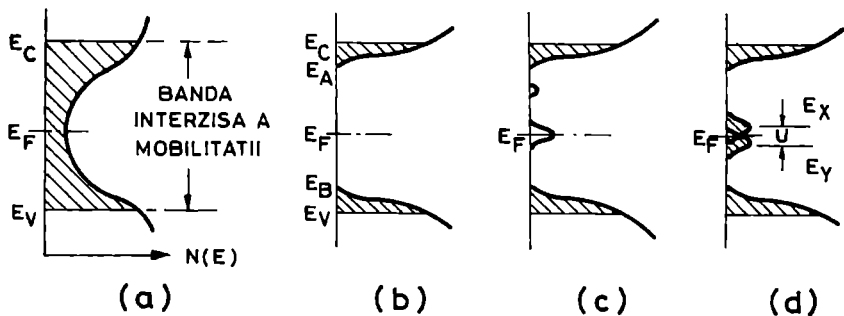
După cum s-a arătat în §1.4, mărimea dezordinii din structura materialului influențează extensia cozilor în structura de benzi energetice preluată de la semiconductorii cristalini. De asemenea au fost definite limitele energetice  $E_C$  și  $E_V$ , ca energii ce delimitează

stările localizate în cozile de benzi de cele nelocalizate în benzile de conducție și respectiv de valență. În această definiție s-a ținut seama de lipsa ordinii la distanță, dar apariția stărilor localizate în banda interzisă definită ca la semiconductorul cristalin poate avea și alte cauze cum ar fi:

a) dezordine compozițională prin fluctuații ale abaterilor de la stoechiometria materialului;

b) apariția de defecte structurale punctiforme, liniare sau macroscopice;

c) formarea polaronilor de rază mică prin interacțiunea electronilor cu sarcină pozitivă indusă.



**Fig. 5. Modele ale densității de stări în semiconductorii amorfii**  
 a) modelul Cohen-Fritzsche-Ovshinsky (CFO); b) bandă interzisă pentru materiale CRN fără defecte; c) aceeași ca b) dar cu o bandă a nivelurilor tip defect, parțial compensate; d) modelul Mott-Davis.

Toate acestea au condus la apariția unor nivele localizate în banda interzisă care au făcut, așa cum s-a văzut la §1.4, să dispară noțiunea de margine inferioară a benzii de conducție, margine superioară a benzii de valență, noțiunea de bandă interzisă energetică (gap) și să apară noțiunea de bandă interzisă a mobilităților (pseudo-gap).

Problema care apare în această situație constă în modelarea structurii energetice a semiconductorului amorf care să permită explicarea proprietăților electrice și optice specifice acestor materiale. Printre

primele modele ce dau o explicație completă unor proprietăți, se numără modelul Cohen-Fritzche-Ovshinsky [10] și respectiv modelul Mott și Davis [11].

Ambele modele tratează densitatea de stări din pseudo-gap-ul amorfului, în fig.5 fiind prezentate formele densității de stări, în funcție de energie, pentru fiecare model în parte.

## 2.2 MODELUL COHEN-FRITZCHE-OVSHINSKY

Acest model a fost elaborat pe baza următoarelor ipoteze:

1) în semiconductorii amorfi există bandă de conducție și bandă de valență, ce se prelungesc în interiorul benzii interzise prin cozi de stări;

2) semiconductorii amorfi au toate legăturile de valență satisfăcute, și din acest punct de vedere se comportă ca și omologii lor cristalini;

3) cozile de stări din banda interzisă se suprapun și conduc la fixarea nivelului Fermi către mijlocul gap-ului;

4) stările din coada benzii de valență, când sunt ocupate cu electroni sunt neutre, iar cele din coada benzii de conducție, când sunt goale sunt neutre. Astfel, stările goale din banda de valență sunt încărcate pozitiv iar cele ocupate în coada benzii de conducție sunt încărcate negativ.

În regiunea de suprapunere a cozilor, electronii localizați pe nivele în coada de stări a benzii de valență (BV) pot trece pe nivele mai joase localizate în coada de stări a benzii de conducție (BC), cu respectarea principiului lui Pauli, ceea ce duce la existența unor stări pozitive deasupra nivelului Fermi  $\epsilon_F$ , și respectiv a unor stări negative sub  $\epsilon_F$ .

5) pentru stările situate sub  $E_C$  din banda de conducție și deasupra  $E_V$  din banda de valență, conducția se realizează prin saltul purtătorilor de la un nivel localizat la altul. Pentru stările situate peste

$E_C$  și respectiv sub  $E_V$  mecanismul de conducție este similar cu cel din semiconductorii cristalini- mecanismul standard.

După cum se observă, acest model încearcă transpunerea în domeniul amorfilor a unor idei ce stau la baza fenomenelor de transport în semiconductorii cristalini. Deosebirea constă în faptul că în acord cu presupunerea (5) energiile critice  $E_C$  și  $E_V$  prin traversarea cărora mobilitățile purtătorilor de sarcină variază cu ordine de mărime, delimitează *banda interzisă a mobilităților*. Din punctul de vedere a conducției electrice, această bandă interzisă este similară cu banda energetică interzisă a semiconductorilor cristalini.

Modelul CFO are o serie de deficiențe. El nu poate explica o serie de rezultate experimentale, cum ar fi:

- a) semnul diferit pentru purtătorii de sarcină, determinat prin măsurători de efect Hall și respectiv prin măsurători de efect Seebeck;
- b) forma pragului de absorbție în cazul semiconductorilor sticloși;
- c) conducția electrică în câmpuri electrice variabile.

O parte din aceste deficiențe ale modelului CFO au fost înlăturate de către Mott și Davis care propun un model în care cozile benzilor nu se mai suprapun. Aceasta, deoarece Mott și Davis fac distincție între stările datorate defectelor structurale și cele datorate lipsei ordinii la distanță. Astfel primele, se presupune că formează o bandă îngustă ( $\approx 0.1$  eV) în interiorul benzii interzise a mobilităților și au o densitate de stări mare, fixând nivelul Fermi. Stările datorate lipsei ordinii la distanță formează cozile de stări, și se află în intervalele energetice  $E_B-E_V$  și respectiv  $E_C-E_A$ .

### 3.3. MODELUL WEAIRE ȘI THORPE. PROPRIETĂȚI ELECTRONICE ALE UNUI AMORF.

Acest model demonstrează existența unei benzi interzise (deci a densității de stări nule într-un interval energetic bine definit) în materialele amorf. Deoarece proprietățile electronice sunt determinate în mare măsură de ordinea în apropiere, vom considera un semiconductor amorf tetraedral cu structură CRN. Hamiltonianul propus de Weaire și Thorpe în [12] descrie rezonabil a-Si și a-Ge, într-un model idealizat. Se consideră că pentru orice poziție din material, cele 4 legături sunt satisfăcute (deci nu există defecte) iar interacțiunile sunt de o anumită mărime. Se deosebesc două tipuri de interacțiuni:

a) intrapozitive (în cadrul unei aceleiași poziții) caracterizate de potențialul  $V_1$ . Această interacțiune este responsabilă de lărgimea benzilor permise;

b) interpozitive (între pozițiile vecine) caracterizată de potențialul  $V_2$ , ea fiind responsabilă de separarea benzilor.

Înainte de a scrie forma hamiltonianului Weaire și Thorpe trebuie menționat faptul că el este aplicabil la nivelul clusterului - considerat ca entitate structurală în amorf.

Să indexăm atomii unei structuri tetraedrale cu  $i$  iar legăturile la o poziție dată cu  $j$ . Funcțiile localizate  $\Phi_{ij}$  asociate fiecărei legături a atomului formează un set ortonormat. Aceste funcții pot fi văzute ca fiind orbitalii hibridizați  $sp^3$  ai teoriei legăturii tari. Vom numi acest hamiltonian "tight-binding Hamiltonian" și este definit de următoarea expresie,

$$H = \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} V_1 |\Phi_{ij}\rangle \langle \Phi_{ij}| + \sum_{\substack{i,j \\ i \neq i'}} V_2 |\Phi_{ij}\rangle \langle \Phi_{i'j}|, \quad (2.1)$$

unde  $V_1$  și  $V_2$  sunt definite reale.

Observăm că dacă în (2.1) nu se ia în considerație  $V_2$ , această expresie descrie un hamiltonian al atomilor complet decuplați, fiecare

cu o stare proprie simplu degenerată la energia  $E = 3V_1$  și stări triplu degenerate la  $E = -V_1$ . Pe de altă parte, la  $V_1 = 0$ , hamiltonianul descrie legături decuplate, fiecareia fiindu-i asociată starea proprie la  $E = \pm V_2$ . Revenind la forma completă prezentată de (2.1) hamiltonianul deși este simplu, pentru sistemele dezordonate topologic, nu poate fi decuplat. În încercarea de a discuta valorile proprii ale unui astfel de hamiltonian pentru o structură cu  $N$  atomi, suntem în fața unui determinant al unei matrici seculare ( $4N \times 4N$ ) care nu poate fi redusă la o matrice cu dimensiunea de ordinul unităților ca în cazul semiconductorilor cu structură periodică. Presupunem că cei  $N$  atomi ocupă un volum  $V$  (al unui cluster) care, pentru simplitate, îl considerăm sferic. De asemenea, dacă o legătură  $j$  este tăiată de suprafață și atomul asociat este indexat cu  $i$ , atunci funcția  $\Phi_{ij}$  nu este cuplată la alt atom (din cluster) prin al doilea termen din (2.1).

Ecuția Schrodinger atașată,

$$(H - E) \Psi = 0, \quad (2.2)$$

restrânsă la subspațiul descris de  $\Phi_{ij}$  pentru un  $i$  dat și  $j = 1+4$ , poate fi transformată într-o formă mai simplă, considerând,

$$\Psi = \sum_{i,j} a_{ij} \Phi_{ij}, \quad (2.3)$$

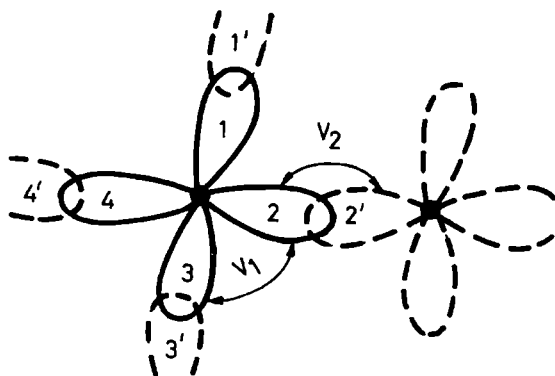
unde  $a_{ij}$  sunt coeficienți.

Pentru un  $i$  dat,  $a_{ij}$  pentru  $j = 1+4$  formează un vector  $\vec{u}(i)$  fiecare componentă a lui  $\vec{u}(i)$  fiind asociată cu o anumită legătură  $j$ . Orice legătură  $j$  presupune un alt atom  $i'$  și ca atare, vom defini un al doilea vector,  $\vec{v}(i)$  cu componentele  $a_{ij}$ . Această procedură este prezentată în fig.7, unde, de asemenea sunt arătate și potențialele  $V_1$  și  $V_2$ . În această situație ecuația Schrodinger conduce la,

$$M \vec{u}(i) = -V_2 \vec{v}(i), \quad (2.4)$$

unde,

$$M = \begin{bmatrix} E & V_1 & V_1 & V_1 \\ V_1 & E & V_1 & V_1 \\ V_1 & V_1 & -E & V_1 \\ V_1 & V_1 & V_1 & -E \end{bmatrix} \quad (2.5)$$



**Fig.7** Potențialele  $V_1$  și  $V_2$  din hamiltonianul Weaire și Thorpe. Componentele vectorilor  $\vec{u}(i)$  și  $\vec{v}(i)$  sunt evidențiate.

Această relație este adevărată pentru fiecare poziție  $i$ . Pentru o rețea periodică există numai  $N'$  relații independente de acest tip, unde  $N'$  este numărul atomilor din celula elementară. În general, pentru amorfii nu putem reduce problema în acest fel, și vom lucra la scara unui cluster. Matricea are valorile proprii,

$$\lambda_1 = -E + 3V_1, \quad (2.6a)$$

și

$$\lambda_2 = -E - V_1, \quad (2.6b)$$



care sunt funcții de energie.

Dacă în relația (2.5) facem produsul scalar în ambii membri cu corespondenții lor conjugați, obținem,

$$\bar{u}^* M^2 \bar{u} = V_2^2 |\bar{v}|^2 \quad (2.7)$$

Dezvoltând  $\bar{u}$  după vectori proprii ai lui  $M$ , se obțin următoarele inegalități din relația (2.7) [12],

$$\max(\lambda_n^2) |\bar{u}|^2 \geq V_2^2 |\bar{v}|^2 \geq \min(\lambda_n^2) |\bar{u}|^2, \quad (2.8)$$

unde  $\max(\lambda_n^2) |\bar{u}|^2$  și  $\min(\lambda_n^2) |\bar{u}|^2$  sunt maximul și minimul pătratelor valorilor proprii.

Vom arăta în cele ce urmează că dacă energia  $E$  este astfel încât  $\max(\lambda_n^2) < V_2^2$  sau  $\min(\lambda_n^2) > V_2^2$  atunci (2.8) implică un zero în densitatea de stări la acea energie. Din  $\max(\lambda_n^2) < V_2^2$  multiplicată cu  $|\bar{u}|^2$  și prima relație din (2.8) rezultă,

$$\max(\lambda_n^2) |\bar{u}|^2 < V_2^2 |\bar{u}|^2$$

$$\max(\lambda_n^2) |\bar{u}|^2 \geq V_2^2 |\bar{v}|^2$$

adică

$$||u|^2 - |v|^2| > \theta |u|^2, \quad (2.9)$$

unde  $\theta > 0$ , și mai mult  $|v|^2 - |u|^2$  are un semn care este același pentru toți atomii, adică este independentă de indicele  $i$ .

Considerăm acum un domeniu al energiei  $E_0 < E < E_1$  pentru care asemenea relații sunt adevărate și de acum încolo  $\theta$  denotă valoarea minimă în acest domeniu.

Definim densitatea de stări integrată  $I$ ,

$$I = \int_{E_0}^{E_1} n(E) dE ,$$

unde  $n(E)$  este densitatea de stări normalizată, adică,

$$4 = \int_{-\infty}^{\infty} n(E) dE.$$

Pentru un sistem finit, această mărime reprezintă numărul de stări  $\Psi$  între  $E_0$  și  $E_1$  care satisfac condițiile de margine, împărțit prin numărul de atomi  $N$ . Fie o stare particulară descrisă de funcția de undă  $\Psi_n$ , corespunzătoare unei energii între  $E_0$  și  $E_1$ ; pentru o astfel de funcție de undă sumăm cantitățile  $|v|^2 - |\mu|^2$  peste toți atomii. Datorită anulării mărimii asociate cu fiecare legătură din interiorul structurii, notând cu  $m$  componenta unui atom  $i$  de suprafață care este nesatisfăcută, această sumare înseamnă,

$$\sum_i (|\bar{u}(i)|^2 - |\bar{v}(i)|^2) = \sum_{\substack{i, \text{ numai} \\ \text{atomii de suprafața}}} |\bar{u}_m(i)|^2 \quad (2.10)$$

Un atom de suprafață este un ultim atom la o legătură satisfăcută și are proprietatea că posedă cel puțin o legătură neconectată la un alt atom al structurii. Indicele  $m$  definește tocmai această legătură. Definim un strat de atomi de suprafață în care sunt incluși toți acești atomi și vom considera (după [12])  $N_s = \beta N^{2/3}$ , unde  $N_s$  este numărul de atomi din stratul de suprafață iar  $\beta$  este o constantă independentă de  $N$ .

Din (2.9) și (2.10) se obține următorul lanț de inecuații,

$$\theta \sum_{i=1}^N |\bar{u}(i)|^2 < \sum_{i=1}^N \left| |\bar{u}(i)|^2 - |\bar{v}(i)|^2 \right| ;$$

$$\sum_{i=1}^N \left| |\bar{u}(i)|^2 - |\bar{v}(i)|^2 \right| = \left| \sum_{i=1}^N \left| |\bar{u}(i)|^2 - |\bar{v}(i)|^2 \right| \right| ; \quad (2.11)$$

$$\left| \sum_{i=1}^N \left| |\bar{u}(i)|^2 - |\bar{v}(i)|^2 \right| \right| < \sum_{\substack{i, \text{ atomi} \\ \text{de suprafața}}} |\bar{u}_m(i)|^2 ,$$

unde s-a folosit același semn pentru  $|u|^2 - |v|^2$ . Considerând acum inegalitățile de mai sus în ordine inversă, și ținând seama de condiția

de normare  $\sum_{i=1}^N |\bar{u}(i)|^2 = 1$ , obținem  $\sum_{\substack{i, \text{ atomi} \\ \text{de suprafața}}} |\bar{u}_m(i)|^2 > \theta$ . Dacă

sumarea de mai sus se face peste toți atomii din stratul de suprafață  $N_s$  și ținem seama că fiecărui atom îi corespund 4 funcții de undă (cei 4 orbitali), obținem  $4N_s$ . Dacă facem sumarea numai peste acele funcții de undă dintre  $E_0$  și  $E_1$ , o astfel de sumă este mai mică decât  $4N_s$ . Adică,

$$NI\theta < 4N_s ,$$

sau încă,

$$I < \frac{4N_s}{\theta N} , \quad (2.12)$$

ceea ce înseamnă că pentru  $N \rightarrow \infty$  raportul  $N_s/N \rightarrow 0$ ,  $\theta$  fiind independent de  $N$ . Așadar,

$$\lim_{N \rightarrow \infty} I = 0 \quad (2.13)$$

rezultat ce dovedește că densitatea de stări integrată normalizată, între  $E_0$  și  $E_1$  este zero în limite finite. Deci pentru domeniile energetice la care relațiile  $\max(\lambda \frac{2}{n}) < V_2^2$  sau  $\min(\lambda \frac{2}{n}) > V_2^2$  sunt adevărate,

vom regăsi un gap în densitatea de stări, sau mai corect un interval energetic finit în care densitatea de stări este nulă.

Folosind aceeași metodă de mai sus, Weaire și Thorpe calculează caracterul de tip bonding sau antibonding al stărilor permise. Pentru aceasta ei consideră o funcție de undă normalizată la unitate pentru întregul sistem și scriu vectorul  $\bar{u}$  asociat unei poziții date prin vectorii proprii ai matricii  $M$ . Dată fiind scalarea energetică vom asocia valorii proprii (2.6a) funcția  $\bar{u}^{(s)}$  și celei (2.6b) funcția  $\bar{u}^{(p)}$ .

Așadar :

$$\bar{u} = c^{(s)} \bar{u}^{(s)} + c^{(p)} \bar{u}^{(p)} \quad (2.14)$$

și în aceste condiții (2.7) se poate scrie:

$$\lambda_1^2 |c^{(s)}|^2 + \lambda_2^2 |c^{(p)}|^2 = V_2^2 |\bar{v}|^2 \quad (2.15)$$

sau încă,

$$\lambda_1^2 V_2^{-2} |c^{(s)}|^2 + \lambda_2^2 V_2^{-2} |c^{(p)}|^2 = |\bar{v}|^2$$

și cum  $|\bar{u}|^2 = |c^{(s)}|^2 + |c^{(p)}|^2$  rezultă:

$$\begin{aligned} |\bar{v}|^2 - |\bar{u}|^2 &= (\lambda_1^2 V_2^{-2} - 1) |c^{(s)}|^2 + \\ &+ (\lambda_2^2 V_2^{-2} - 1) |c^{(p)}|^2 \end{aligned} \quad (2.16)$$

Definind mărimea:  $b = \sum_{i=1}^N (|\bar{v}(i)|^2 - |\bar{u}(i)|^2)$  observăm că în

general, pentru  $N \rightarrow \infty$  ea se anulează. Dacă avem condiții la limită cvasiperiodice, expresia de mai sus este identic nulă.

Așadar înlocuind (2.16) și ținând seama de cele arătate mai sus, avem:

$$(\lambda_1^2 V_2^{-2} - 1) \sum_{i=1}^N |c^{(s)}(i)|^2 = -(\lambda_2^2 V_2^{-2} - 1) \sum_{i=1}^N |c^{(p)}(i)|^2$$

sau încă, notând  $\sum_{i=1}^N |c^{(s)}|^2 = F_s$  si  $\sum_{i=1}^N |c^{(p)}|^2 = F_p$ ,

$$\frac{F_s}{F_p} = -\frac{\lambda_2^2 - V_2^2}{\lambda_1^2 - V_2^2} \quad (2.17)$$

Combinând relația (2.17) cu  $F_s + F_p = 1$  (normalizare), obținem

$$F_s = \frac{\lambda_2^2 - V_2^2}{\lambda_2^2 - \lambda_1^2} \quad \text{si} \quad F_p = \frac{\lambda_1^2 - V_2^2}{\lambda_1^2 - \lambda_2^2} \quad (2.18)$$

Rezultă așadar că mărimea  $F_s$  (și-n mod implicit și  $F_p$ ) este determinată numai de energia  $E$  care definește  $\lambda_1$  și  $\lambda_2$  cu excepția cazului de nedeterminare  $\lambda_1^2 = \lambda_2^2 \Rightarrow E = V_1$ .

Pentru a obține fracția cu caracter bonding, luând produsul scalar al lui  $\vec{u}^*$  cu (2.4) rezultă:  $\vec{u}^* M \vec{u} = -V_2 \vec{u}^* \vec{v}$  adică

$$\lambda_1 |c^{(s)}|^2 + \lambda_2 |c^{(p)}|^2 = -V_2 \vec{u}^* \vec{v}$$

Sumând după  $i$  rezultă

$$\sum_i \vec{u}^*(i) \vec{v}(i) = -V_2^{-1} (\lambda_1 F_s + \lambda_2 F_p)$$

Cum funcțiile bonding și antibonding reprezintă o combinație a funcțiilor  $F_s$  și  $F_p$  care sunt normate, este logic să considerăm fracția

cu caracter bonding prin  $F_b = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{u}^*(i) \vec{v}(i)$ , adică

$$F_b = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\lambda_1 F_s + \lambda_2 F_p}{V_2} \right) .$$

În mod corespunzător fracția cu caracter antibonding va fi

$$F_a = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\lambda_1 F_s + \lambda_2 F_p}{V_2} \right) .$$

Un astfel de calcul este adevărat pentru stările pentru care  $\max \lambda_n^2 \leq V_2^2$  adică există o valoare a lui  $\lambda_1$  - fie ea  $\lambda_1'$  (depinde de E) pentru care  $\lambda_1 = \pm V_2$ , adică

$$\left. \begin{array}{l} -E + 3V_1 = V_2 \\ -E - V_1 = V_2 \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \frac{E}{V_2} = -1 + 3 \frac{V_1}{V_2} \\ \frac{E}{V_2} = -1 - \frac{V_1}{V_2} \end{array} \right. ; \quad (2.19a)$$

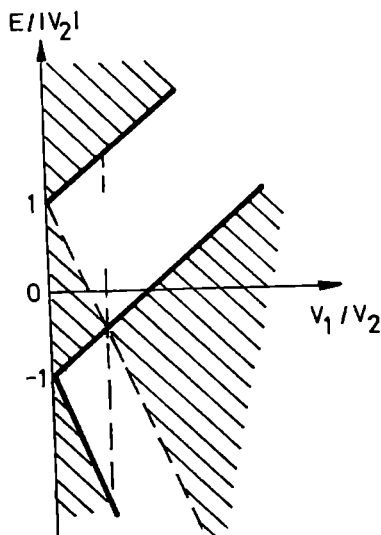
dar și

$$\left. \begin{array}{l} -E + 3V_1 = -V_2 \\ -E - V_1 = -V_2 \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \frac{E}{V_2} = 1 + 3 \frac{V_1}{V_2} \\ \frac{E}{V_2} = 1 - \frac{V_1}{V_2} \end{array} \right. . \quad (2.19b)$$

Reprezentând grafic aceste margini ale benzilor permise, se obține fig.8 și se constată că există un punct în care banda interzisă este nulă, el fiind definit de  $V_1/V_2 = 1/2$ , relație adevărată pentru  $E=V_1$  adică condiția de nedeterminare pentru  $F_s$  și  $F_p$ .

Pentru  $|V_1/V_2| < 1/2$  cele 4 stări/atom sunt două într-o bandă și două în cealaltă iar pentru  $|V_1/V_2| > 1/2$  ele sunt repartizate astfel: 3 stări în banda de tip p și o stare în banda de tip s.

Având în vedere că acest model ia în considerare numai efectele ordinii în apropiere, fără a ține seama de lipsa ordinii la distanță, modelul a fost testat pe structura cubică tip diamant și rezultatele au coincis cu cele obținute prin teoria specifică materialelor cristaline.



**Fig.8. Evidențierea benzii energetice interzise la un semiconductor amorf prin modelul Weaire și Thorpe.**

Un alt model, specific semiconductorilor tetraedrați, este cel al aproximației LCAO (linear combination of atomic orbitals). Ideile de bază a acestei aproximații au ca suport observația că  $|\Phi_{i,j}\rangle$  nu contribuie la interacția intrapozitie pentru atomul  $i$ , și ca urmare funcția de undă se poate scrie sub forma,

$$|\Psi\rangle = \sum_j b_j |\Phi_{ij}\rangle.$$

Funcțiile  $|\Phi_{ij}\rangle$  sunt normate și ortogonale între ele și diferă numai prin orientarea în spațiu (la hibridizarea tetraedrală). Folosind combinații liniare ale funcțiilor de undă de tip  $|s\rangle$  și  $|p_i\rangle$ , se poate scrie,

$$\begin{aligned} |\Phi_{i1}\rangle &= \frac{1}{2}(|s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle) \quad , \\ |\Phi_{i2}\rangle &= \frac{1}{2}(|s\rangle + |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle) \quad , \\ |\Phi_{i3}\rangle &= \frac{1}{2}(|s\rangle - |p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle) \quad , \\ |\Phi_{i4}\rangle &= \frac{1}{2}(|s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle) \quad . \end{aligned} \tag{2.20}$$

Deoarece  $|\Phi_{ij}\rangle$  sunt echivalente,

$$\begin{aligned} \sum_{i, j \neq j'} V_1 |\Phi_{ij}\rangle \langle \Phi_{ij'}| &= 4 \sum_{j \neq j'} V_1 |\Phi_{i,j}\rangle \langle \Phi_{i,1}| = \\ &= 2 V_1 (3|s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle) \langle \Phi_{i1}| \quad , \end{aligned}$$

și funcția de undă poate fi scrisă ca  $|\Psi\rangle = |s\rangle$ , dacă  $b_j = b_{j'} = 1/2$ ,  
 $\left( \sum_j b_j = 2 \right)$ , sau ca  $|\Psi\rangle = -|p_y\rangle$ , dacă  $b_j = \frac{(-1)^j}{2}$ ,  $\left( \sum_j b_j = 0 \right)$

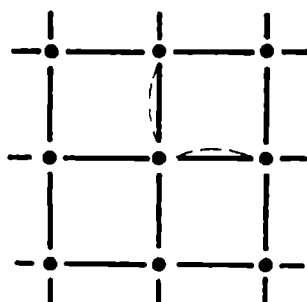


pentru valoarea corespunzătoare interacției intrapoziiție rezultă,

$$\langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle = 3 V_1 \quad (2.21 \text{ a})$$

și respectiv

$$\langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle = - V_1 \quad (2.21 \text{ b})$$



**Fig 9. Contribuția legăturilor în calculul energiei interpoziiție**

Partea de interacție tip interpoziiție descrisă de hamiltonianul  $H_2$  conduce la funcții de undă tip legătură

$$|B, \Phi_{ij}\rangle = (|\Phi_{ij}\rangle + |\Phi_{i',j}\rangle) / \sqrt{2}$$

și antilegătură

$$|A, \Phi_{ij}\rangle = (|\Phi_{ij}\rangle - |\Phi_{i',j}\rangle) / \sqrt{2},$$

contribuția energetică a unei poziții date  $i$ , este,

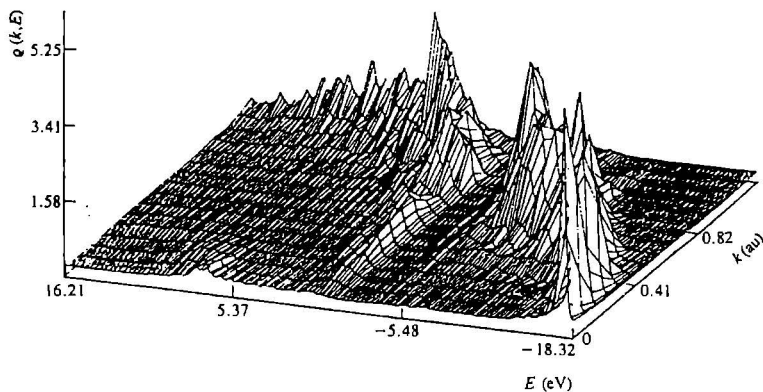
$$\langle B, \Phi_{ij} | H_2 | B, \Phi_{ij} \rangle = V_2 / 2 , \quad (2.22 a)$$

și respectiv

$$\langle A, \Phi_{ij} | H_2 | A, \Phi_{ij} \rangle = - V_2 / 2 . \quad (2.22 b)$$

În calcularea energiei datorate interacției de interpoziție pentru substanțele tetraedrale, numai două legături pot fi luate în considerare pentru o poziție dată [13] (fig. 11). Așadar, pentru un atom dat, energia corespunzătoare acestui tip de interacție are limitele  $\pm V_2$ . Ținând seama și de contribuția hamiltonianului  $H_1$ , pentru stările de tip legătură și antilegătură, structura distribuției densității de stări este prezentată în fig. 8.

Sunt multe modele care încearcă să descrie existența unei benzi energetice interzise [14, 15, 16]. Redăm în fig 10 rezultatul modelului Hickey și Morgan [16] din care se poate observa existența acestei caracteristici specifice semiconductorului.



**Fig 10. Existența unei benzi energetice interzise la un material amorf (după Hickey and Morgan, [16])**

## 2.4. DEFECTE IN SEMICONDUCTORII AMORFI

Ultimile două paragrafe au fost destinate semiconductorilor amorfii ideali, deci fără defecte. Aceștia se caracterizează prin existența unei benzi energetice interzise în densitatea de stări, lucru dovedit prin faptul că în această regiune energetică densitatea de stări este nulă (teoretic). În cele ce urmează vom încerca să modelăm un amorf real presupunând defectul de coordinație care este cel mai simplu defect. Materialele semiconductoare amorfe ce vor fi luate în discuție sunt cele de coordinație 4. În această situație se pot defini două tipuri de defecte:

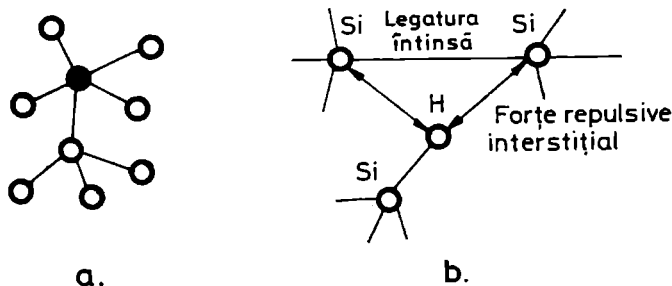
- a) defect de subcoordinație;
- b) defect de supracoordinație.

Defectul este conceput pentru materialele legate covalent, în care direcția legăturii este bine definită în geometria locală.

Defectele de supracoordinație sunt mai puțin comune și pot apare în cazul unei legături covalente adiționale între un atom normal coordinat și un altul prin intermediul electronilor de nelegătură, așa-numita "lone-pair". Pentru materialele tetraedrale, (de exemplu a-Si, a-Ge), Pantelides (1986) consideră o poziție 5-coordinată ca fiind o interacție puternică între o poziție 4-coordinată (deci normală) și una 3-coordinată (deci subcoordinată). Un alt tip de defect supracoordinat în a-Si:H a fost propus de Hashigawa (1987) pe baza interacției hidrogenului interstițial cu legăturile slabe Si-Si (distanța dintre atomi este mai mare). Exemple de astfel de defecte sunt prezentate în fig.11.

Referitor la defectele de subcoordinație, lucrurile sunt mai ușor de imaginat: o legătură nesatisfăcută înseamnă lipsa unui electron participant la legătura covalentă, și deci existența unui electron neîmperecheat. Aceste defecte sunt numite "dangling bonds" și sunt caracterizate de nivele energetice plasate în interiorul benzii energetice interzise (dau regiunea unde în modelul CFO cozile benzilor de conducție și de valență se suprapun). Evident, aceste stări influențează proprietățile electrice datorită ocupării lor cu electroni, într-un cuvânt datorită participării la cinetica de generare - recombinare. Nivelul energetic al defectului depinde de structura

atomică locală și, deci de electronii de legătură ai atomilor vecini. De asemenea cuplajul electron-fonon poate influența mărimea energiei defectului. Relaxarea rețelei este în general descrisă de o diagramă a



**Fig 11. Defecte de tip supracoordinație: a) interacție atom normal coordinat cu o legătură nesatisfăcută, b) interacția atomului de hidrogen interstițial cu atomi de siliciu normal coordinați.**

coordonatei configurațiilor. O astfel de diagramă este aratăată în fig.12. Să considerăm captura unui electron din banda de conducție pe un defect. Energia potențială a stării superioare este,

$$E(q) = E_c + A q^2 \quad , \quad (2.23)$$

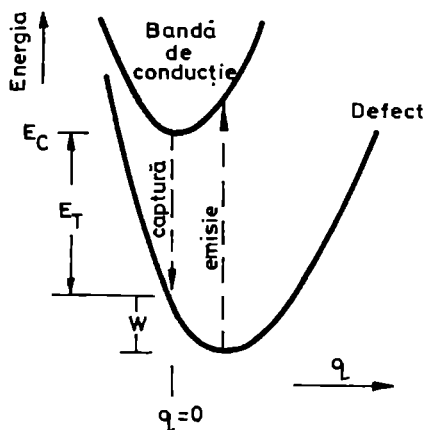
în care al doilea termen este o energie adițională a vibrațiilor rețelei care se definește considerând un singur mod de vibrație descris de o coordonată de configurație  $q$ . În (2.23),  $A$  este amplitudinea vibrațiilor rețelei. Așa cum sunt definite aceste configurații, starea de echilibru este la  $q = 0$ .

Captura unui electron de către un defect eliberează o energie electronică  $E_T$ , și fără interacția electron-fonon, energia stării defectului este cu  $E_T$  sub energia stării superioare.

Interacția introduce un termen adițional care cuplează energia la configurația  $q$ . În condițiile unei cuplări lineare, rezultă,

$$E_{\text{def}}(q) = E_c - E_T + A q^2 - B q, \quad (2.24)$$

unde  $B$  este potențialul de deformare.



**Fig. 12. Diagrama coordonatei configurațiilor în care este arătată captura și eliberarea unui electron din/banda de conducție pe o stare corespunzătoare defectului.**

Din (2.24) se poate determina poziția  $q = B/2A$  în diagrama coordonatei configurațiilor unde defectul are potențialul minim, iar scăderea energetică corespunzătoare va fi

$$W = A q^2 - B q = -B^2/4A.$$

Așadar minimul energiei pentru starea corespunzătoare defectului este:

$$E_{\text{def}}^{\text{min}} = E_c - E_T - \frac{B^2}{4A} \quad (2.25)$$

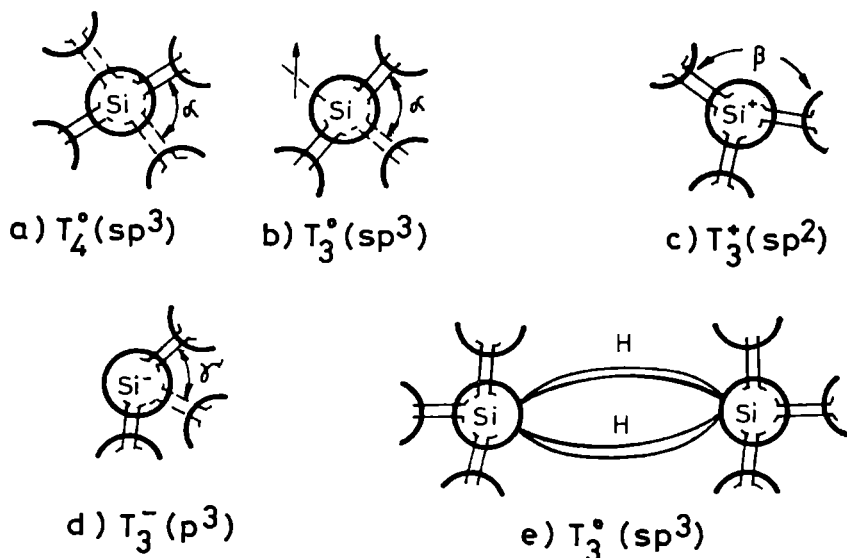
Dată fiind noua valoare a minimumului energiei potențiale, cuplajul electron-fonon va determina o relaxare a rețelei spre noua configurație de echilibru corespunzătoare energiei mai mici.

Principala consecință a relaxării rețelei este aceea ca vom deosebi diferite tipuri de excitări între nivelul energetic mai scăzut și cel mai ridicat (fig.12). Astfel, excitarea termică a unui electron necesită o energie  $E_T + W$ , care, de fapt, conform fig.12, reprezintă diferența dintre minimele celor două nivele energetice.

Tranzițiile optice directe între cele două minime au o probabilitate minimă deoarece este necesară implicarea mai multor fononi pentru a schimba configurația. În schimb, tranzițiile cu probabilitatea mai mare sunt tranzițiile verticale prezentate (fig 12), în care nu are loc nici o schimbare a configurației. Electronul relaxează spre starea de echilibru prin emiterea de fononi. Tranziția dominantă din starea superioară pe cea inferioară este, de asemeni, verticală și electronul părăsește starea de energie mai mică excitat fononic. Astfel, tranzițiile electronice la starea de defect sunt caracterizate de trei energii:  $E_T$ ,  $E_T+W$  și  $E_T+2W$ . Prima și cea de-a treia valoare corespund tranzițiilor optice, iar cea de-a doua valoare corespunde excitării termice. Presupunând un defect cu un singur nivel energetic, conform principiului Pauli rezultă că pe un astfel de nivel cuantic nu pot exista decât maxim doi electroni cu spinii opuși. Așadar, un defect de tip dangling bond este neutru atunci când este ocupat de un singur electron (cel nelegat). Sarcina unui astfel de defect poate fi  $+e$  când nu este ocupat cu electroni, zero (0) când are un singur electron și  $-e$  când este ocupat de doi electroni. Pentru o recunoaștere ușoară vom utiliza notația  $T_z^q$  care înseamnă legătură tetraedrică cu un număr de coordinație  $z$  și de stare a sarcinii locale  $q$  (notație după Adler).

Așadar, defectul dangling bond este de tip  $T_3^0$ , configurația normală a structurii fiind  $T_4^0$ . Dacă un electron este deplasat dintr-un centru  $T_3^0$  (fig 13) el transformă acest centru în  $T_3^+$ . Această deplasare poate induce forțe chimice puternice conducând la distorsiuni locale ale împrejurimilor defectului. Adler arată că situația optimă pentru un centru  $T_3^+$  se realizează în hibridizare  $sp^2$  cu unghiuri de  $120^\circ$ . Pe de altă parte, aducerea celui de-al doilea electron transformă

centrul  $T_3^0$  în  $T_3^+$  ceea ce are ca efect, după Adler, o descreștere a unghiului dintre legături la  $95^\circ$ .



**Fig 13. Reprezentarea schematică a legăturii tetraedrale la atomul de Si amorf, cu o legătură nesatisfăcută și un electron în plus sau în lipsă. În fig 13e este reprezentată schematic o legătură de hidrogen între doi atomi vecini de siliciu.**

Ilustrarea nivelelor energetice ale celor trei tipuri de "dangling -bonds" după sarcina electrică este reprezentată în fig 14. Stările de tip  $T_3^0$  și  $T_3^-$  (deci cu 1 sau 2 electroni) au energii diferite datorită interacțiilor electron-electron. Cei doi electroni se resping unul pe altul prin interacție coulombiană, nivelele energetice fiind despicate de o energie de corelație,

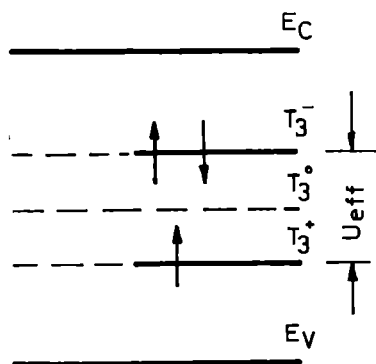
$$U_{\text{eff}} = \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r r} \quad , \quad (2.26)$$

unde  $r$  este distanța efectivă ce separă cei doi electroni.

Pentru a putea estima (2.26) trebuie cunoscută cu acuratețe funcția de undă și constanta dielectrică statică. S-au făcut calcule estimative și, pentru  $r = 10 \text{ \AA}$  și  $\epsilon_r = 12$ , s-a găsit  $U_{\text{eff}} = 0.13 \text{ eV}$  ceea ce înseamnă o fracțiune neneglijabilă în banda interzisă. Dacă ținem seama și de relaxarea rețelei în prezența defectului, conform fig 12, vom corecta această energie de corelație efectivă cu mărimea  $W$ , și deci

$$U_{\text{eff}} = \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r r} - W \quad , \quad (2.27)$$

relație introdusă de Anderson (1975).



**Fig. 14. Separarea prin energia de corelație a nivelurilor energetice corespunzătoare defectelor de tip  $T_3^-$  și  $T_3^+$ .**

Din (2.27) se poate constata că energia de corelație poate fi pozitivă dar și negativă. Dersh et al. în [17] găsesc din datele de RES,  $U_{\text{eff}} > 0$ ; același semn este obținut și de Alen și Joanopoulos în [18]



prin calcule. Pe de altă parte Adler prin modelul reprezentat în fig 13, implică o energie de corelație negativă,  $U_{\text{eff}} < 0$ , [19]. În [20] Silver arată că într-un material pot coexista centri cu  $U_{\text{eff}} < 0$  cu cei la care  $U_{\text{eff}} > 0$ .

Cert este că defecte cu energia de corelație negativă sau pozitivă vor influența în mod diferit proprietățile de transport. Astfel, fig 15 arată ordinea stărilor din banda interzisă pentru  $U_{\text{eff}}$  pozitivă și respectiv, negativă. Ne vom referi la acest lucru printr-o descriere unielectronică; primul și cel de-al doilea electron al defectului implică nivele energetice definite de energia necesară pentru a aduce un electron pe o stare liberă sau simplu ocupată, măsurată față de marginea benzii de valență.

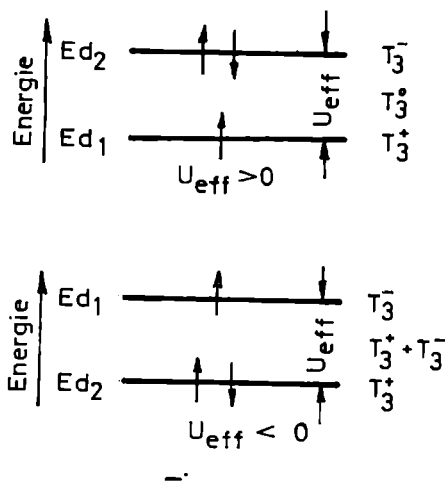
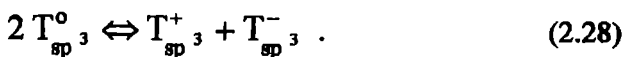


Fig. 15. Ordinea nivelelor energetice cu un electron respectiv, 2 electroni când  $U_{\text{eff}}$  este pozitivă și respectiv, negativă.

Similar ca la sticlele calcogenide, transferul de sarcină între două defecte neutre este descris de o reacție de forma



În concordanță cu definițiile energiilor din fig 15, energia membrului stâng al reacției (2.28) este  $2E_{d1}$  iar cea a membrului drept este  $E_{d2} + E_{d1}$  adică,  $2E_{d1} + U_{\text{eff}}$ , diferența fiind tocmai energia de corelație  $U_{\text{eff}}$ , necesară pentru a pune 2 electroni pe același nivel și la aceeași poziție. Dacă  $U_{\text{eff}}$  este pozitiv, membrul stâng este de energie mai joasă și toate defectele sunt simplu ocupate (presupunând că temperatura este astfel că  $U_{\text{eff}} \gg k_B T$ ). Pe de altă parte, o energie de corelație negativă presupune un domeniu cu densități egale de stări  $T_3^+$  și  $T_3^-$  dar fără stări simplu ocupate. Așadar, în acest ultim caz, starea de echilibru este caracterizată de starea cu doi electroni. Putem spune că pentru  $U_{\text{eff}} < 0$  proba nu este paramagnetică în timp ce pentru  $U_{\text{eff}} > 0$ , poate fi.

Presupunem  $N$  defecte care conțin o densitate variabilă de electroni  $n$ , unde  $0 < n < 2N$ . Legea acțiunii maselor aplicată la (2.28) conduce la :

$$N_{T_3^0}^2 = N_{T_3^+} N_{T_3^-} \exp\left(\frac{U_{\text{eff}}}{k_B T}\right), \quad (2.29)$$

unde  $N_{T_3^0}$ ,  $N_{T_3^+}$  și  $N_{T_3^-}$  reprezintă densitățile stărilor încărcate conform celor prezentate mai sus. Densitatea  $N_{T_3^0}$  este dată de

$$N_{T_3^0} = N_{T_3^+} \exp\left(-\frac{E_{d1} - \epsilon_F}{k_B T}\right),$$

unde  $\epsilon_F$  este nivelul Fermi. Pornind de la relațiile,

$$\begin{aligned} n &= 2 N_{T_3^-} + N_{T_3^0} \quad , \\ N &= N_{T_3^-} + N_{T_3^0} + N_{T_3^+} \quad , \end{aligned} \quad (7.8)$$

și ținând seama de expresia lui  $N_{T_3^0}$ , se obține,

$$\sqrt{\frac{n - N_{T_3^{\circ}}}{2N - n - N_{T_3^{\circ}}}} = \exp\left(-\frac{E_{d1} - \varepsilon_F + U_{\text{eff}}/2}{k_B T}\right),$$

ceea ce înseamnă,

$$\varepsilon_F = E_{d1} + \frac{U_{\text{eff}}}{2} - k_B T \ln \sqrt{\frac{2(N - N_{T_3^{\circ}})}{n - N_{T_3^{\circ}}} - 1}$$

sau încă, în condiții de temperaturi suficient de joase când  $|U_{\text{eff}}| \gg k_B T$ , ( $N_{T_3^{\circ}}$  este neglijabil), rezultă,

$$\varepsilon_F \cong E_{d1} - \frac{1}{2}|U_{\text{eff}}| - \frac{1}{2}k_B T \ln\left(2\frac{N}{n} - 1\right). \quad (2.31)$$

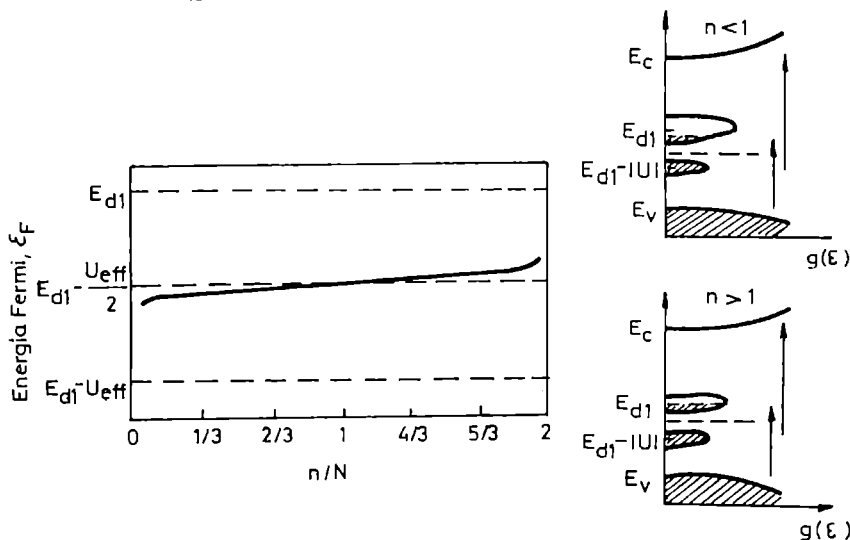
Deci relația (2.31) definește nivelul Fermi în funcție de energia de corelație, concentrația de defecte  $N$  și cea de electroni  $n$ . Această relație este o bună aproximare pentru cele mai multe sticle calcogenide unde  $U_{\text{eff}}$  poate fi estimată ca fiind de ordinul lui 0.5 eV.

Din relația de mai sus se pot obține informații interesante. Astfel pentru cazul în care avem un electron / defect, adică  $n = N$ , nivelul Fermi este independent de temperatură,

$$\varepsilon_F \cong E_{d1} - \frac{1}{2}|U_{\text{eff}}| \quad (2.31')$$

Mai mult, pentru orice densitate electronică energia Fermi este dată de (2.31') la limita  $T \rightarrow 0K$ . Pentru  $n/N > 1$ ,  $\varepsilon_F$  crește ușor odată cu creșterea temperaturii, în timp ce pentru  $n/N < 1$ , coboară ușor odată cu creșterea lui  $T$ . Dar, în orice caz, energia Fermi nu variază mult cu densitatea de electroni. Aceasta dă o explicație naturală faptului că măsurătorile de efect de câmp indică o densitate de stări mare (chiar foarte mare) în jurul nivelului Fermi în sticlele calcogenide, dar nu se

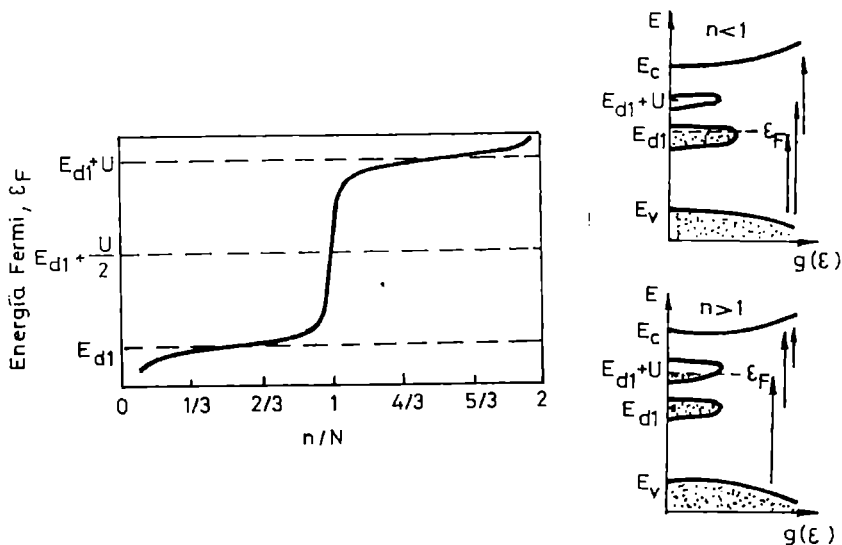
observă conducția hopping de domeniu variabil. Când electronii sunt injectați într-un astfel de sistem, ei populează nivelele  $E_{d1}$  și  $E_{d1} - |U_{\text{eff}}|$  lăsând energia Fermi neschimbată. Totuși se știe că densitatea de stări la  $\epsilon_F$  este nulă, nivelul energiei Fermi fiind fixat departe de stări la  $\pm U_{\text{eff}}/2$ .



**Fig 16. Variațiile nivelului Fermi și a densității de stări la un material amorf cu  $U_{\text{eff}} < 0$  în funcție de raportul  $n/N$ .**

Probabil cel mai puțin intuitiv rezultat al acestui calcul este acela că energia Fermi este sub energia celui mai înalt nivel unielectronic chiar la  $T = 0\text{K}$ . Aceasta nu se întâmplă când  $U_{\text{eff}} < 0$  și nu este datorată doar introducerii corelației electronice. Considerăm că sistemul amorf în sine este răspunzător de acest lucru,  $\epsilon_F$  nefiind la jumătatea minimului distanței dintre stările ocupate și cele libere, la  $T = 0\text{K}$ . Raționamentul fizic pentru acest rezultat aparent straniu este că, deși excitarea unui electron din banda de valență pe o stare de defect cere o energie  $E_{d1} - E_v$ , excitarea a doi electroni necesită numai  $2E_{d1} - U_{\text{eff}} - 2E_v$ . Astfel, excitarea unui număr mare de electroni cere o energie medie de  $E_{d1} - 1/2 U_{\text{eff}} - E_v$  sau

$\epsilon_F - E_V$ . Consecința fizică a unui astfel de rezultat constă în faptul că  $\epsilon_F$  este mai jos în scara energetică decât ne-am fi așteptat față de energia defectului  $E_{d1}$ . Așadar la materialele cu  $U_{\text{eff}} < 0$ ,  $\epsilon_F$  este mai apropiat de banda de valență decât ar fi pentru energia de corelație pozitivă sau nulă, și este favorizată conducția de tip p.



**Fig 17. Variațiile nivelului Fermi și a densității de stări la un material amorf cu  $U_{\text{eff}} > 0$ , în funcție de raportul  $n/N$ .**

Rezultate foarte diferite se găsesc pentru situația în care  $U_{\text{eff}} > 0$ . În acest caz, nivelul Fermi se află la  $E_{d1}$  pentru  $n/N < 1$  și la  $E_{d1} + U_{\text{eff}}$  pentru  $n/N > 1$ . Există o densitate finită a stărilor unielelectronice la nivelul Fermi, și  $\epsilon_F$  se mișcă considerabil cu creșterea temperaturii. Aceste rezultate sunt în concordanță cu observațiile obținute cu privire la densitatea de stări la nivelul Fermi și hoppingul de domeniu variabil la aceste stări, în cazul temperaturilor joase. Putem trage concluzia că materialele ca a-Si au energia de corelație pozitivă. În figura 16 este aratăta densitatea de stări și variația nivelului Fermi pentru amorfii cu  $U_{\text{eff}} < 0$  (sticle calcogenide) iar figura 17 prezintă schimbările induse acestor mărimi când  $U_{\text{eff}} > 0$  (după [21]).

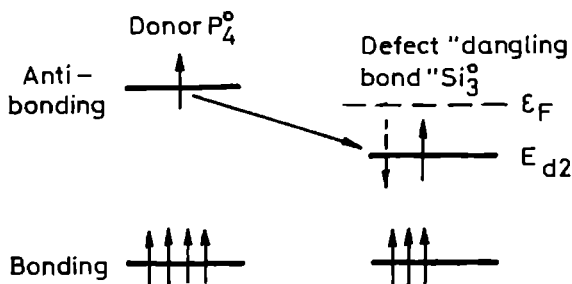
## 2.5. DEFECTE INDUSE DE DOPARE

În acest paragraf vom analiza calitativ mecanismul dopării în materialele amorfe tetraedrale. Ca și în cazul siliciului cristalin, dopanții pentru siliciul amorf sunt fosforul pentru materialul de tip  $n$  și borul pentru cel de tip  $p$ . Intrând într-o structură cu 4 legături/atom (matricea de siliciu tetraedrală), atomul de fosfor va participa cu 4 electroni, la formarea legăturilor iar al 5-lea electron rămâne liber. Așadar putem spune că dopantul participă la legături în stare ionizată, și conform notației din paragraful precedent îl vom nota  $P_4^+$ . Desigur, conform adaptabilității structurii topologice a unei baze amorfe, fosforul poate fi legat și neionizat. Putem avea informație asupra caracterului neutru sau ionizat al dopantului, după poziția nivelului Fermi: astfel dacă nivelul Fermi este adânc în banda interzisă (către mijlocul acesteia) atunci este prezentă starea  $P_4^+$  iar dacă  $\epsilon_F$  este lângă marginea benzii, densitatea donozilor este suprimată deoarece cel de-al 5-lea electron al fosforului va migra către o stare de defect și o va încărca. Așadar vom avea un număr de defecte încărcate cu sarcină electrică egal cu numărul atomilor de impuritate donoare ionizată.

Un model schematic al stărilor de tip donoz și defect tip "dangling bond" este prezentat în fig 19. Stările hibridizate  $sp^3$  ale donozului  $P_4$  sunt împărțite (split-ate) în nivele donoz bonding și antibonding în timp ce defectul atomului de siliciu (dangling bond) are 3 stări bonding și un nivel "dangling bond"  $T_3^o$  către mijlocul benzii interzise (nu este reprezentată starea antibonding la atomul de siliciu).

Transferul electronului de la atomul donoz la defectul dangling bond conduce la un câștig energetic  $E_p - E_{d2}$  care este de ordinul a 0.5 - 1 eV. Acest transfer mare al energiei face din dopant și defect o pereche de energie mică în spațiul configurațiilor. Această pereche trebuie înțeleasă din punct de vedere electric, cei doi protagoniști nefiind obligați să ocupe poziții vecine. Împerecherea pozițiilor aflate la distanțe variabile se produce deoarece ambele stări interacționează

cu distribuția de electroni a cărei energie termodinamică este definită de  $\epsilon_F$ .



**Fig. 19. Diagrama interacției dintre un donor și un defect de tip dangling bond.**

Notând  $U_{po}$  energia de formare a unui donor neutru, și  $E_p$  energia corespunzătoare nivelului antibonding al fosforului, rezultă energia totală de formare a unui donor ionizat ca fiind,

$$U_p = U_{po} - (E_p - \epsilon_F) . \quad (2.32)$$

Similar pentru energia defectului cu doi electroni pe nivel (deci  $T_3^-$ ) putem scrie,

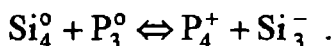
$$U_d = U_{do} - (\epsilon_F - E_{d2}) , \quad (2.33)$$

unde  $U_{do}$  este energia de creare a defectului neutru (cu 1 electron pe nivel) iar  $E_{d2}$  este nivelul corespunzător al nivelului încărcat negativ. Putem calcula energia totală a perechii donor-defect care este,

$$U_p + U_d = U_{po} + U_{do} - (E_p - E_{d2}) , \quad (2.34)$$

Această relație arată că energia perechii este mai mică decât suma energiilor părților componente, tocmai cu diferența energetică a nivelelor între care are loc transferul.

Având în vedere o ierarhizare energetică a stărilor fosforului din siliciu amorf,  $P_4^o, P_4^+ + T_3^-, P_3^o$  dată în fig 18, se poate conchide că marea majoritate a fosforului va fi de tip  $P_3^o$  și o cantitate neglijabilă de tip  $P_4^o$ . Cum din punctul de vedere al defectelor ne interesează conexiunea  $P_4^+ + T_4^-$ , se poate scrie o reacție de tipul,



Ținând seama de (2.34), la echilibru termic reacția de mai sus conduce, prin legea acțiunii maselor, la

$$N_{P_4^+} N_{\text{Si}_3^-} = N_{P_3^o} N_{\text{Si}_4^o} \exp\left(-\frac{U_p + U_d}{k_B T}\right) . \quad (2.35)$$

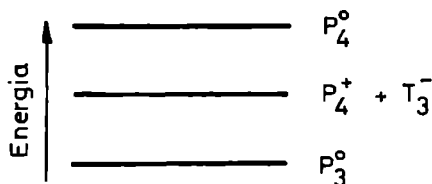


Fig 18. Ierarhizarea energetică a nivelelor donorului în matricea a-Si.

Așa cum s-a arătat mai sus, pentru o eficiență scăzută a dopării ( $N_{P_4} \ll N_{P_3}$ ) și  $N_{P_4^+} = N_{\text{Si}_3^-}$  - (neutralitatea sarcinii), atunci

$$N_{P_4^+} = N_{\text{Si}_3^-} = \sqrt{N_{\text{Si}_4^o} N_{P_4^o}} \exp\left(-\frac{U_p + U_d}{2 k_B T}\right) .$$



Raționamentul poate fi repetat și pentru doparea cu bor, definind de astă dată relațiile (2.32) și (2.33) prin,

$$U_b = U_{b_0} - (\epsilon_F - E_b) , \quad (2.32')$$

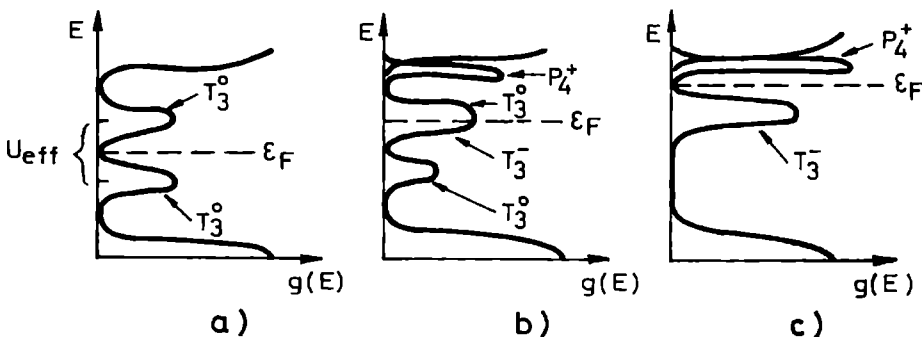
și respectiv,

$$U_d = U_{d_0} - (E_{d_1} - \epsilon_F) . \quad (2.33')$$

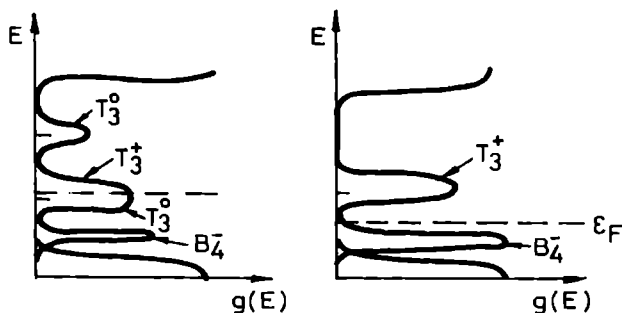
Deoarece din punct de vedere chimic complexul cu bor  $T_3^+ - B_4^-$  este mai dificil de interpretat, situația acestei dopări nu este în totalitate analogă celei în care dopantul este fosforul. Astfel în [21] se demonstrează prin date RMN pe a-Si că cea mai mare parte a borului este legat prin 3 legături coordinative ceea ce duce la ideea existenței centrilor de tip  $B_2^0$  creându-se astfel stări noi de defecte, care vor influența poziția nivelului Fermi.

Structura electronică și configurația benzilor de energie depind în cazul dopării de semnul energiei de corelație. Având în vedere că în cazul dopării cu fosfor, din măsuratori de tip RES rezultatele au fost interpretate ca definind o scădere a centrilor de tip  $T_3^0$ , aceștia fiind convertiți în centri  $T_3^-$  și având ca efect deplasarea nivelului Fermi spre  $E_c$ , se consideră semnul energiei de corelație ca fiind pozitiv. În această situație, un grafic al densității de stări este prezentat în fig 19. Dopând cu fosfor în cantitate mărită, semnalul corespunzător lui  $T_3^0$  este stins complet și apare un semnal nou atribuit centrilor  $T_3^-$ . Street sugerează în [22] că prin doparea cu fosfor se creează noi defecte de tip dangling bond ceea ce va avea implicații asupra poziției nivelului Fermi și deci implicit asupra fenomenelor de transport.

Doparea cu bor coboară poziția nivelului Fermi iar din analiza semnalului RES s-a tras concluzia că semnalul corespunzător spinilor centrilor  $T_3^0$  este în scădere. Considerând același semn al energiei de corelație ca mai sus și configurația stabilă  $T_3^+ - B_4^-$ , influența dopării cu bor este aratăată în fig 20.



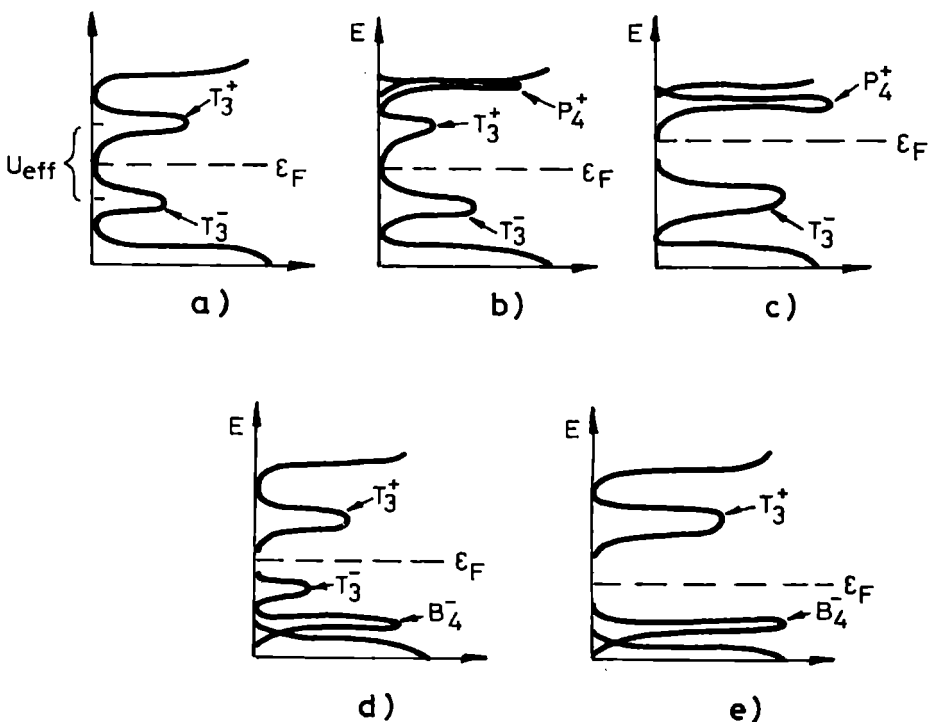
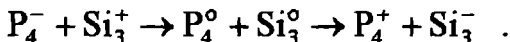
**Fig 19. Densitatea de stări la un semiconductor amorf tetraedral cu defecte dangling bonds caracterizate de  $U_{\text{eff}} > 0$ :**  
 a) nedopat; b) dopat cu fosfor; c) puternic dopat cu fosfor.



**Fig 20. Densitatea de stări în situația dopării cu bor ( $U_{\text{eff}} > 0$ )**

Mult mai sugestiv este mecanismul dopării pentru situația în care  $U_{\text{eff}} < 0$ , astfel de diagrame de stări fiind reprezentate în fig 21. Introducerea atomului de fosfor cu cei 5 electroni de valență presupune cedarea unui electron defectului  $T_3^-$  și neutralizarea

acestui iar cu cei 4 electroni rămași, fosforul se încadrează în matricea de bază. Cum s-a arătat mai sus că mai stabil din punct de vedere energetic este complexul  $P_4^+ - T_3^-$ , rezultă că atomul de fosfor mai pierde și al doilea electron în favoarea defectului neutru, în felul acesta încercându-l negativ. Sub formă de reacție chimică se poate scrie,



**Fig 21. Densitatea de stări pentru un semiconductor amorf tetraedral cu defecte dangling bond caracterizate de  $U_{\text{eff}} < 0$ : a) nedopat; b) dopat cu fosfor; c) dopat puternic cu fosfor; d) dopat cu bor; e) dopat puternic cu bor.**

Evoluția defectului dangling bond  $Si_3^+$  pe măsura dopării cu fosfor poate fi urmărită în fig 21 unde se observă că semnalul corespunzător lui  $T_3^+$  scade în favoarea semnalului  $P_4^+$  și-n mod normal crește și semnalul  $T_3^-$ .

Un raționament analog se poate face și în cazul dopării cu bor, de această dată complexul mai stabil fiind  $B_4^- - T_3^+$ .

## 2.6. SIMPLĂ ABORDARE CUANTICĂ A ENERGIEI DE CORELAȚIE

Hamiltonianul amorfului poate fi scris ca o sumă de trei termeni: unul electronic, unul reprezentând rețeaua și un termen ce descrie interacția electron-fonon.

Termenul electronic poate fi scris ca:

$$H_e = \sum_{i,\sigma} E_i \hat{n}_{i\sigma} + U \sum_i \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{i-\sigma} + \sum_{i,j,\sigma} T_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma}^- \quad (2.36)$$

unde sumarea este peste toate pozițiile  $i$  (sau  $j$ ) și peste toate stările de spin. Parametrul  $E_i$  este energia electronului localizat în poziția  $i$ ,  $U$  este energia de repulsie electrostatică care se manifestă la o ocupare dublă a unei pozitii,  $T_{ij}$  reprezentând interacția de hopping cu pozițiile vecine, termen neglijat în cele ce urmează;  $\hat{n}_{i\sigma} = c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma}^-$  este ocuparea poziției  $i$  de un electron cu spin  $\sigma$  unde  $c_{i\sigma}^+$  ( $c_{i\sigma}^-$ ) este operatorul de creare (anihilare).

Termenul rețelei (fononic) poate fi scris

$$H_l = \hbar \omega \sum_i b_i^+ b_i^- \quad (2.37)$$

unde  $\omega$  este frecvența fononică considerată a fi constantă în aproximația Einstein și  $b_{i\sigma}^+$  ( $b_{i\sigma}^-$ ) sunt operatorii de creare

(anihilare) pentru fononi. Termenul de cuplaj electron-fonon poate fi considerat linear,

$$H_{ef} = \lambda \sum_{i,\sigma} \hat{n}_{i\sigma} (b_i^+ + b_i^-) \quad (2.38)$$

unde  $\lambda$  este constanta de cuplare electron-fonon.

Folosind un operator definit în [23] prin:  $d_i = b_i + \frac{\lambda}{\hbar \omega} \hat{n}_i$

unde  $\hat{n}_i = \hat{n}_{i\sigma} + \hat{n}_{i-\sigma}$  și înlocuind în (2.37) și (2.38) pentru hamiltonianul total se obține energia,

$$H = \sum_i E_i \hat{n}_{i\sigma} + U \sum_i \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{i-\sigma} - \frac{\lambda}{\hbar \omega} \sum_i \hat{n}_i \hat{n}_i + \hbar \omega \sum_i d_i^+ d_i^- \quad (2.39)$$

În (2.39) primii trei termeni reprezintă hamiltonianul electronic  $\tilde{H}_e$ , iar ultimul termen,  $\tilde{H}_f$ , hamiltonianul fononic.

Expresia de mai sus se poate scrie și sub forma,

$$H = \sum_{i,\sigma} \left( E_i - \frac{\lambda^2}{\hbar \omega} n_{i\sigma} \right) \hat{n}_{i\sigma} + \left( U - \frac{2\lambda^2}{\hbar \omega} \right) \sum_i \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{i-\sigma} + \hbar \omega \sum_i d_i^+ d_i^- \quad (2.38')$$

Așadar energia de corelație efectivă pentru doi electroni cu spini împerecheați la aceeași poziție este dată de expresia,

$$U_{\text{eff}} = U - \frac{2\lambda^2}{\hbar \omega}, \quad (2.40)$$

care este negativă dacă  $U < \frac{2\lambda^2}{\hbar\omega}$ , adică pentru un cuplaj electron-fonon puternic.

În general, funcțiile proprii, la echilibru, pot fi scrise ca  $\left|n_i, v_i\right\rangle$  unde  $n_i$  și  $v_i$  sunt numărul de electroni, respectiv de fotoni localizați la poziția  $i$ . În limita frecvențelor joase,  $v_i = 0$  și valorile proprii ale energiei în cazul hamiltonianului (2.39), pentru  $n$  electroni cuplați la o poziție, sunt date de,

$$E_n = nE + U\delta_{2,n} - \frac{\lambda^2 n^2}{\hbar\omega}, \quad (2.41)$$

unde  $\delta$  este simbolul Kronecker. Se pot scrie valorile proprii ale energiei din hamiltonianul (2.39) în mod explicit astfel:

$$\begin{aligned} n=0 \quad E_0 &= 0 \quad ; \\ n=1 \quad E_1 &= E_{\text{eff}} = E - \frac{\lambda^2}{\hbar\omega} \quad ; \\ n=2 \quad E_2 &= 2E_{\text{eff}} - U_{\text{eff}} = \\ &= 2\left(E - \frac{\lambda^2}{\hbar\omega}\right) - \left(U - \frac{2\lambda^2}{\hbar\omega}\right). \end{aligned} \quad (9.7)$$

Astfel, se poate observa din (2.42) că în acele materiale în care  $U_{\text{eff}}$  este negativ, împerecherea electronilor este favorabilă din punct de vedere energetic și deci la unele poziții există 2 electroni iar la altele niciunul (de exemplu  $E_2 + E_0 < 2E_1$ ).

Cuplarea electron-fonon poate apare în două mecanisme distincte:

a) sub forma unei legături covalente între doi orbitali dangling bond și în acest caz un mod fononic cuplează cu electronii prin modularea interacției covalente a celor două centre pe care Harrison (1980) o notează cu  $V_2$ . În acest caz,

$$H_{ef} = \sum_{i, \sigma} V_2^i(q) n_{i\sigma} ,$$

unde  $q$  este o coordonată a configurațiilor (de exemplu o legătură deplasată);

b) un mod fononic poate modula energia unui orbital, determinând astfel ocuparea dublă a unor orbitali (deci încărcarea negativă) precum și neocuparea altora (încărcați astfel pozitiv). În acest fel apare un mecanism ionic al orbitalilor hibridizați care poate fi modelat cu

$$H_{ef} = \sum_{i, \sigma} V_3^i(q) n_{i\sigma} ,$$

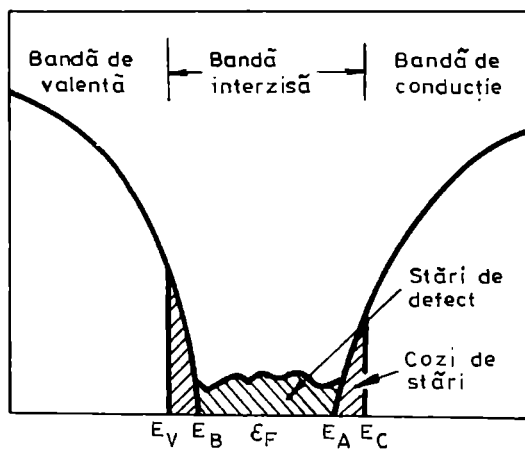
unde  $V_3$  este energia ionică propusă de Harrison.

## 2.7. DENSITATEA DE STĂRI. STĂRI DE CAPTURĂ, STĂRI DE RECOMBINARE

Paragrafele anterioare permit tragerea unor concluzii referitoare la stările electronice care caracterizează un semiconductor amorf, pe baza cărora se poate emite o diagramă a densității de stări. Aceasta este foarte utilă în interpretarea mecanismelor fenomenelor de transport. Astfel se poate spune că în densitatea de stări există o bandă interzisă de mobilitate ce separă banda de valență de cea de conducție.

Într-un semiconductor real, în această bandă interzisă se găsesc grupate către mijlocul ei, stări electronice de o parte și de alta a nivelului Fermi, proveniența acestora fiind datorată defectelor de tip legătură nesatisfăcută. Tot în acest interval energetic, în poziții bine definite, se găsesc și nivelele energetice datorate impurităților. Toate aceste stări sunt localizate.

Banda de valență și cea de conducție, datorită lipsei ordinii la distanță, se continuă în banda interzisă prin cozi de benzi care tind spre zero cu pante diferite. Funcția de undă ce descrie stările din aceste cozi se încadrează într-o funcție de undă "anvelopă" ce scade exponențial cu distanța, definind astfel lungimea de localizare. Și aceste stări sunt localizate. Evident, domeniul energetic corespunzător unei benzi permise, mai puțin zona cozii de benzi, definește regiunea stărilor extinse în bandă, unde mobilitățile purtătorilor sunt cu 4-5 ordine de mărime mai mari decât mobilitățile purtătorilor de sarcină de pe stările localizate. O diagramă a tuturor acestor stări este reprezentată în fig.22. În privința stărilor localizate, din punctul de vedere al distanței energetice față de marginile benzilor permise, deosebim stări de tip "shallow traps", cele din coada benzii (în ideea că această coadă nu se extinde foarte mult), și stări adânci (deep traps).



**Fig. 22. Diagrama distribuției densității de stări într-un semiconductor amorf**



Având în vedere că un purtător captat pe o stare "shallow traps" va fi reemis termic înainte de a capta un purtător de semn opus pentru a recombină, numim aceste stări - stări de captură și spunem despre ele că sunt în contact termic cu marginile benzilor energetice permise. Ocuparea unei astfel de stări, caracterizată de nivelul energetic  $E_m$ , se află în raport cu ocuparea unei stări din banda de conducție (și anume  $E_2$ ) printr-un factor Boltzmannian:  $\exp((E_m - E_c)/k_B T)$ .

Stările energetice de tip  $N_1$  sau  $N_2$  (deci stările adânci) datorită diferenței energetice mari, nu vor putea emite termic în timp util purtătorul de sarcină capturat, și cu o probabilitate foarte mare, pe aceste stări va avea loc procesul de recombinare cu un purtător de sarcină de semn opus. Aceste stări se numesc stări de recombinare și, la nivelul unui centru individual, actul de recombinare completă este un proces în doi pași: se capturează mai întâi un electron și apoi un gol (sau invers).

Evident se pot concepe semiconductori reali la care nu există o delimitare netă, ca cea prezentată în fig 22, între stările de captură și cele de recombinare. Pentru a găsi un nivel ce separă cele două tipuri de stări localizate se poate accepta că există un nivel energetic cu un electron (sau un gol) cu probabilitatea ca purtătorul de sarcină să fie excitat în banda de conducție (de valență) egală cu probabilitatea de a capta un gol (electron) liber pentru a recombină. Acest nivel va fi nivelul de demarcație [24] pentru electroni (goluri) astfel că stările de deasupra lui (respectiv de sub) vor acționa ca stări de captură în mod predominant, iar cele plasate sub nivelul de demarcație (respectiv deasupra lui) ca stări de recombinare.

După cum s-a menționat în §2.4, nivelul Fermi se poate deplasa în banda interzisă a mobilității, dar niciodată mai aproape de 0.1 eV de marginea de mobilitate datorită densității de stări relativ mari din aceasta regiune energetică. Asta înseamnă că nu se poate vorbi de un material puternic degenerat în accepțiunea semiconductorului cristalin, și nici despre o conducție de tip metalic. Dar există în schimb alte mecanisme posibile de conducție ce vor fi descrise foarte pe scurt în cele ce urmează (fac obiectul unui capitol următor) și care sunt prezentate sugestiv în fig 23.

a) **Conducție pe stările extinse-** se realizează prin activarea termică a purtătorilor de pe  $\epsilon_F$  deasupra marginii de mobilitate, și este descrisă de

$$\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{oc}} \exp\left(-\frac{E_c - \epsilon_F}{k_B T}\right),$$

unde  $\sigma_{\text{oc}}$  este media conductivității deasupra marginii de mobilitate (în jur de  $100 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ ). Energia de activare este separarea lui  $E_c$  de  $\epsilon_F$  și variază de la aproximativ 1 eV la a-Si:H nedopat, la 0.1 eV la materialul de tip n.

b) **Conducție pe cozile de benzi-** apare la temperaturi foarte joase, prin hopping din poziție în poziție. Este descrisă de o relație de tipul

$$\sigma_t = \sigma_{\text{ot}} \exp\left(-\frac{E_{ct} - \epsilon_F}{k_B T}\right),$$

unde  $E_{ct}$  este energia medie a căii de conducție pe stările de localizare. Factorul  $\sigma_{\text{ot}}$  depinde de densitatea de stări și de gradul de suprapunere a funcțiilor de undă și este mai mic decât  $\sigma_{\text{oc}}$ . Pe de altă parte,  $E_{ct}$  este mai aproape de  $\epsilon_F$  decât  $E_c$  așa că termenul exponențial compensează valoarea mai mică a lui  $\sigma_{\text{ot}}$ , în particular la temperaturi joase.

c) **Conducție prin hopping la stările din jurul nivelului Fermi** - se produce când densitatea de stări este suficient de mare pentru a realiza o tunelare semnificativă a electronilor. Conductivitatea este mică dar slab dependentă de temperatură. În consecință acest mecanism tinde să domine conducția la temperaturi joase. Aceste stări având originea în defecte, rezultă că densitatea de defecte va influența conductivitatea. Hidrogenând siliciul amorf se reduce

densitatea de defecte și astfel se micșorează aproape complet conducția de acest tip.

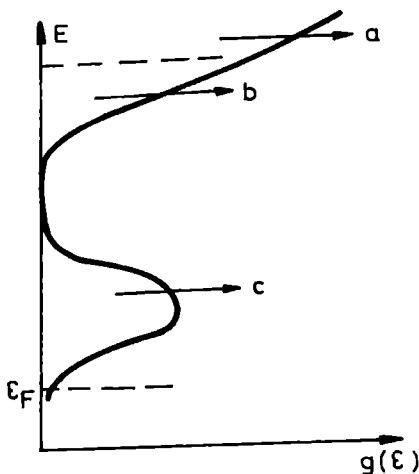


Fig 23. Mecanisme de conducție în semiconductori amorfi.

## 2.8. METODE EXPERIMENTALE DE DETERMINARE A DENSITĂȚII DE STĂRI

Având în vedere ușurința efectuării măsurătorilor de tip electric și optic, s-au pus la punct diferite metode care să permită determinarea densității de stări. Datele experimentale conduc la valori ale densității de stări cuprinse între  $10^{15}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$  și  $10^{17}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$

pentru  $E = \epsilon_F$ . Tehnicile (mai des întâlnite) puse la punct sunt:

- a) măsurători de tip efect de câmp;
- b) măsurători de tip curenți limitați de sarcină spațială;
- c) măsurători de tip spectroscopie tranzientă de nivel adânc;
- d) măsurători de tip capacitate - tensiune.

## 2.8A. MĂSURĂTORI DE EFECT DE CÂMP

Această tehnică nu este specifică semiconductorilor amorfii, ea fiind dezvoltată pentru determinarea numărului și distribuției stărilor de suprafață la semiconductorii cristalini. În cadrul semiconductorilor amorfii, în afară de stările de suprafață, există o cantitate însemnată de stări localizate în volum. Marea majoritate a lucrărilor din acest domeniu neglijează densitatea stărilor de suprafață, ceea ce duce la o supraestimare a densității de stări de volum [25].

Proba semiconductoră pentru astfel de măsurători este preparată ca în fig 24, unde S, D și G reprezintă contactele de: sursă, drenă și respectiv poartă. Sursa și drenea sunt separate printr-un canal de lungime  $L$  iar contactele sunt de lățime  $w$ .

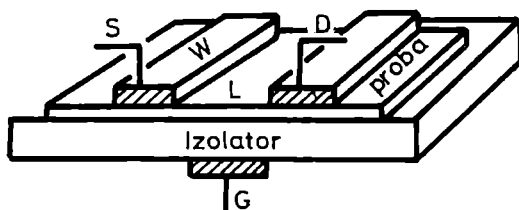


Fig 24. Geometria probelor pentru măsurători de efect de câmp.

Aplicând un potențial pozitiv pe poarta  $G$  în semiconductor se induce o sarcină negativă care va duce la înclinarea benzilor de energie în jos, ceea ce are ca efect ocuparea stărilor localizate din jurul nivelului Fermi. Dacă potențialul aplicat pe poartă este negativ,

sarcina pozitivă indusă va avea ca rezultat înclinarea benzilor de energie în sus. Acest lucru este ilustrat în fig 25.

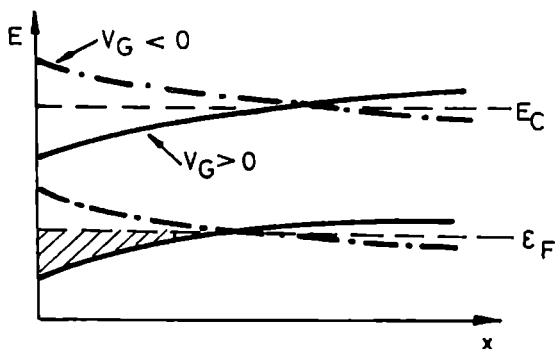


Fig 25. Curbarea benzilor de energie la aplicarea unui potențial pe electrodul poartă G: ———  $V > 0$ ; - . . . - .  $V < 0$

Așadar sarcina spațială creată prin aplicarea unui potențial pe electrodul de poartă are implicații asupra numărului și densității purtătorilor mobili deasupra marginii benzii. Aceste efecte sunt observate macroscopic prin mărimea curentului sursă-drenă  $I_{sd}$  stabilit prin stratul subțire de semiconductor amorf, prin aplicarea unei diferențe de potențial între electrozii de sursă și respectiv de drenă,  $V_{sd}$ . Pentru a determina densitatea de stări prin această metodă înseamnă a găsi: relația curentului sursă-drenă  $I_{sd}(V_G)$  cu potențialul de suprafață, variația acestui potențial în volum,  $V(x)$ , și evident o relație între acest potențial și densitatea de stări,  $g(E)$ .

Pentru regiunea unde există sarcină spațială indusă, în orice punct câmpul și potențialul se află rezolvând ecuația Poisson. Densitatea de sarcină  $\rho$  din această zonă se poate calcula astfel: dacă  $f(E)$  este funcția Fermi-Dirac, cum interesează numai sarcina indusă în punctul  $x$  caracterizat de potențialul  $V(x)$ , atunci,

$$\rho(V) = -q \int g(E) [f(E - qV) - f(E)] dE. \quad (2.43)$$

Având densitatea de sarcină, dacă  $\epsilon_r$  este permitivitatea relativă a semiconductorului amorf, ecuația Poisson este,

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_0 \epsilon_r}, \quad (2.44)$$

și integrând o dată, ținând cont de relația dintre câmp și potențialul electric, rezultă

$$\mathcal{E} \Rightarrow \frac{dV}{dx} = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \int \rho(x) dx, \quad (2.45)$$

sau cu o schimbare de variabilă în (2.43) expresia câmpului electric este

$$\mathcal{E} = \left\{ \frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_r} \int_0^V \left[ \int g(E) [f(E - qV) - f(E)] dE \right] dV \right\}^{1/2} \quad (2.46)$$

Această relație permite determinarea configurației câmpului electric în semiconductor funcție de densitatea de stări  $g(E)$ .

Curentul sursă-drenă este dependent de conductanța zonei dintre electrozi

$$G = \frac{W}{L} \int_0^d \sigma(x) dx,$$

unde  $d$  este grosimea materialului depus, iar  $\sigma$  conductivitatea sa.

Considerând conducție ambipolară și notând  $n_0$  și  $p_0$  concentrațiile purtătorilor de echilibru din semiconductor, rezultă pentru concentrațiile în exces  $n(x)$  și  $p(x)$  expresiile:

$$\begin{aligned} n(x) &= n_0 \left( \exp \frac{q V(x)}{k_B T} - 1 \right), \\ p(x) &= p_0 \left( \exp \left( -\frac{q V(x)}{k_B T} \right) - 1 \right), \end{aligned} \quad (2.47)$$

și cum conductivitatea este

$$\sigma(x) = q \left[ \mu_n n(x) + \mu_p p(x) \right],$$

înlocuind în expresia conductanței, ținând seama de (2.47) și considerând pentru purtătorii în exces aceeași mobilitate, rezultă pentru conductivitate expresia,

$$\begin{aligned} G &= \frac{w}{L} \int_0^d n_0 q \mu_n \left[ \exp \frac{q V(x)}{k_B T} - 1 \right] dx + \\ &+ \frac{w}{L} \int_0^d p_0 q \mu_p \left[ \exp \frac{-q V(x)}{k_B T} - 1 \right] dx \end{aligned} \quad (2.48)$$

Dacă potențialul porții este nul,  $V_G = 0$ , atunci  $V(x) = 0$  și banda energetică este dreaptă, necurbată, iar valoarea curentului sursă-drenă este determinată de potențialul sursă-drenă prin conductanța semiconductorului

$$G_0 = \frac{w}{L} d \left( q n_0 \mu_n + q p_0 \mu_p \right).$$

Uneori este convenabil să se lucreze cu variația relativă a conductanței  $G/G_0$ , ceea ce înseamnă,

$$\frac{G}{G_0} = \frac{n_0 \mu_n \int_0^d \left( \exp \frac{q V(x)}{k_B T} - 1 \right) dx + p_0 \mu_p \int_0^d \left( \exp \frac{-q V(x)}{k_B T} - 1 \right) dx}{d (n_0 \mu_n + p_0 \mu_p)} \quad (2.49)$$

unde s-a considerat că mobilitatea nu depinde de  $x$ , aceasta fiind o aproximație a metodei.

Mărimea dată de (2.49) poate fi măsurată experimental. Ea depinde de  $V(x)$ , care prin rezolvarea ecuației Poisson poate fi obținută pentru diferite distribuții ale densității de stări. Deoarece capacitatea substratului este mai mică (este ales astfel) decât cea a materialului amorf, sarcina indusă poate fi legată de câmpul electric la suprafață ( $x=0$ ,  $V = V_s$ ,  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_s$ ) prin relațiile:

$$Q_{\text{ind}} = C_i V_G = \frac{\epsilon_0 \epsilon_i}{d_i} V_G = \epsilon_0 \epsilon_i \mathcal{E}_s \quad , \quad (2.50)$$

unde s-a considerat un condensator cu aria unitate,  $d_i$  este grosimea substratului,  $\epsilon_i$  este constanta dielectrică relativă a substratului. Așadar din (2.50) se poate afla câmpul la suprafață  $\mathcal{E}_s$  și deci potențialul  $V_s$ . Presupunând o distribuție a densității de stări  $g(E)$ , prin (2.46) se poate calcula  $\mathcal{E}(x)$ . Mai departe, rezolvând ecuația Poisson (2.44) în condițiile  $x = 0$ ,  $V = V_s$ , și  $x = d$ ,  $dV/dx = 0$ , cu  $g(E)$  presupus cunoscut, se determină analitic  $G/G_0$  cu (2.49) și se compară cu valoarea măsurată. Distribuția  $g(E)$  se schimbă până ce datele teoretice corespund valorilor măsurate experimental. Evident acest lucru implică utilizarea unui program de calcul ce va fi stopat atunci când se obțin date în limitele erorilor impuse.

Primele rezultate pentru distribuția densității de stări au fost raportate de Spear și Le Comber [26] și apoi Madan și alții [27] care au efectuat măsuratori pe a-Si:H depus prin metoda "glow discharge". Ei au făcut următoarele presupuneri:

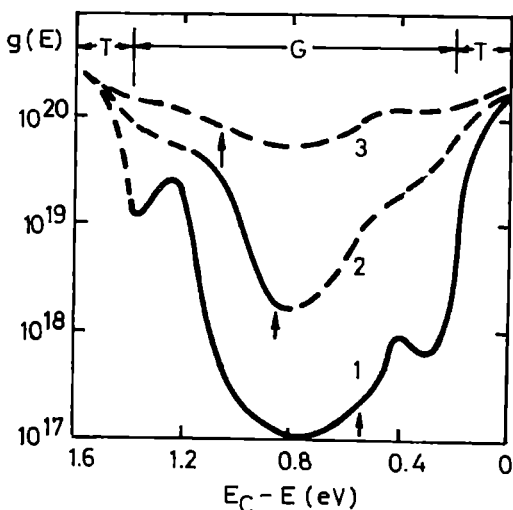
- au neglijat stările de suprafață;
- au presupus formarea de joncțiuni abrupte;



- au definit curbura benzii energetice prin funcții parabolice sau exponențiale.

Aceste ipoteze au condus la unele rezultate nevalidate prin determinări experimentale de alt tip. De altfel Le Comber și Madan au arătat în [28] că ipoteza joncțiunii abrupte introduce un factor 3 în valoarea estimată a densității de stări.

În fig. 26 sunt prezentate spectre ale distribuției densității de stări determinate prin această tehnică pe probe de a-Si:H depuse la diferite temperaturi ale substratului, și prin diferite metode. Astfel, curbele 1 și 2 sunt ridicate pentru a-Si:H GD, unde proba corespunzătoare curbei 1 este depusă la temperatura substratului  $T_s=520$  K, iar cea corespunzătoare curbei 2 la  $T_s = 350$  K. Se observă variații ale distribuției densității de stări  $g(E)$  cu unul sau chiar două ordine de mărime. Aceste variații au fost atribuite schimbării structurii fundamentale a filmului. Spectrele de absorbție în IR indică în acest domeniu de temperatură o schimbare din configurația de dihidrat în configurația de monohidrat, ceea ce are implicații asupra legăturilor necompensate, și în mod implicit asupra densității de stări.



**Fig 26. Spectre ale densității de stări pentru probe de a-Si:H în diverse condiții de depunere.**

Curba 3 se referă la o probă depusă prin evaporare termică. Trebuie menționat faptul că datele experimentale sunt obținute pentru zona trasată cu linie plină, linia punctată fiind trasată prin calcul.

Tot în fig. 26 sunt prezentate delimitările energetice pentru stările extinse (E), stările localizate în coada de benzi (T) și stările din gap.

Procedee asemănătoare pentru obținerea curbelor densității de stări au fost aplicate probelor dopate cu fosfor sau bor. Aceste curbe au fost calculate în ideea că  $g(E)$  nu se schimbă cu doparea, ceea ce este o ipoteză incorectă deoarece nu toți atomii donori (P) sau acceptori (B) intră în configurație tetraedrală. Prin dopare sunt create noi defecte care vor influența funcția  $g(E)$ .

Cu toate că ipotezele în care a fost construit acest model implică un oarecare grad al lipsei de acuratețe, tehnica măsurătorilor prin efect de câmp este folosită în tranzistoarele cu straturi subțiri (TSS) contribuind la fundamentarea ecuațiilor ce stau la baza funcționării acestui tip de tranzistor.

## 2.8B. MĂSURĂTORI CARE AU LA BAZĂ METODA CURENȚILOR LIMITAȚI DE SARCINĂ SPAȚIALĂ

Înainte de a prezenta metoda propriu-zisă de măsurare și determinare a densității de stări, trebuie să definim curenții limitați de sarcină spațială.

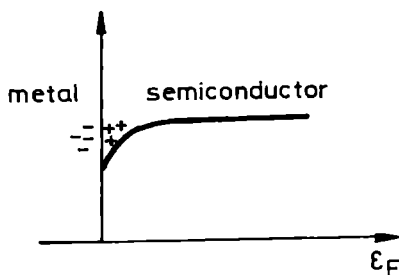
Dacă într-un semiconductor este injectată sarcină electrică, restabilirea echilibrului presupune restabilirea neutralității electrice și a concentrației purtătorilor de sarcină. Primul proces este caracterizat de timpul de relaxare dielectrică  $\tau_r$  iar al doilea, de timpul de viață al purtătorilor de sarcină de neechilibru  $\tau_0$ . Semiconductorii amorfi sunt caracterizați de relația  $\tau_r \gg \tau_0$ , ceea ce implică diferențe substanțiale în caracteristicile curent - tensiune comparativ cu semiconductorii cristalini la care  $\tau_r \ll \tau_0$ .

Presupunând că într-o probă semiconductoră amorfă se injectează purtători de sarcină, din relația  $\tau_r \gg \tau_0$ , rezultă că mai întâi au loc procesele de recombinare și după aceea, într-un timp mai

îndelungat, se va restabili neutralitatea electrică. Astfel, în vecinătatea electrozilor apar sarcini spațiale, conform schemei energetice din figura 27, pentru contactul metal-semiconductor (lucru de ieșire al semiconductorului este mai mare decât cel al metalului). Sarcina mobilă acumulată la contact va forma sarcina spațială ce va limita curgerea curentului din metal în semiconductor. Această sarcină, fiind de neechilibru, va popula stările neocupate de deasupra nivelului Fermi. Dacă tensiunea aplicată este destul de mare, sarcina se extinde pe toată grosimea probei influențând în mod evident rezistivitatea probei. Astfel în limitele câmpurilor electrice nu prea mari, încât sarcina spațială să se conserve, curentul electric va fi dat de cunoscuta lege

$$J = n q \mu \mathcal{E}(x) + D q \frac{dn}{dx} , \quad (2.51)$$

unde  $D$  este coeficientul de difuzie.



**Fig 27. Schema energetică a contactului metal-semiconductor și apariția sarcinii spațiale.**

Din ecuația Poisson se poate obține expresia concentrației sarcinii,

$$n = \frac{\epsilon}{q} \frac{d\mathcal{E}}{dx} ,$$

și înlocuind în (2.51) rezultă expresia,

$$J = \frac{\epsilon \mu}{2} \frac{d(\mathcal{E}^2)}{dx} + \epsilon D \frac{d^2 \mathcal{E}}{dx^2} . \quad (2.52)$$

Integrând ecuația în raport cu  $x$  se obține

$$\frac{\epsilon \mu}{2} \mathcal{E}^2 + \epsilon D \frac{d \mathcal{E}}{dx} = J x + C_1 , \quad (2.53)$$

unde  $C_1 = J x_0$ .

Presupunând că potențialul aplicat,  $V$ , este suficient de mare astfel încât  $2k_B T \ll qV$ , componenta de drift domină difuzia, și cum câmpul electric este  $\mathcal{E} = V/L$ , unde  $L$  este distanța dintre electrozi, neglijând difuzia în (2.53) rezultă,

$$\mathcal{E} = \sqrt{\frac{2J(x+x_0)}{\mu \epsilon}} . \quad (2.54)$$

Dacă se presupune că la interfața cu metalul ( $x = 0$ ):  $n = n_0$ ,

$$\mathcal{E}(0) = \frac{J}{q n_0 \mu} \text{ și ținând cont de (2.54), rezultă } \mathcal{E}(0) = \sqrt{\frac{2Jx_0}{\mu \epsilon}} . \text{ Din}$$

aceste două relații se obține  $x_0$ ,

$$x_0 = \frac{J \epsilon}{2 n_0^2 q^2 \mu} . \quad (2.55)$$

Integrând încă o dată expresia câmpului electric se obține potențialul  $V$ ,

$$V = \frac{2}{3} \left( \frac{2J}{\mu \epsilon} \right)^{1/2} \left[ (L+x_0)^{3/2} - x_0^{3/2} \right] . \quad (2.56)$$

În ipoteza că tensiunile aplicate nu sunt prea mari, curentul  $J$  fiind mic, din (2.55)  $x_0$  este mic, ceea ce permite neglijarea lui în (2.56). Așadar,

$$J = \frac{9}{8} \mu \in \frac{V^2}{L^3} . \quad (2.57)$$

Aceasta este cunoscuta relație a lui Mott pentru curentul limitat de sarcină spațială, relație dedusă în următoarele ipoteze simplificatoare:

- i) lipsa capcanelor în banda energetică interzisă ;
- ii) tensiune aplicată mică;
- iii) neglijarea curentului de difuzie.

Dacă se aplică tensiuni mari astfel încât  $x_0 \gg L$ , din (2.56) rezultă

$$V = \frac{2}{3} \left( \frac{2J}{\mu \in} \right)^{1/2} x_0^{3/2} \left[ \left( \frac{L}{x_0} + 1 \right)^{3/2} - 1 \right] \cong \frac{JL}{n_0 q \mu} ,$$

ceea ce înseamnă

$$J = n_0 q \mu \frac{V}{L} = \sigma \mathcal{E} , \quad (2.58)$$

deci o caracteristică de tip ohmic. Trebuie menționat faptul că aplicarea unei tensiuni mari implică apariția altor fenomene care în acest model au fost neglijate.

Pentru a observa curentul limitat de sarcină spațială, este necesar ca purtătorii injectați să treacă de la un electrod la altul într-un timp mai scurt decât timpul de relaxare. În acest caz sarcina injectată nu va putea fi relaxată de purtătorii de echilibru și va contribui la curentul limitat de sarcină spațială. Aceasta impune ca timpul de relaxare dielectrică să fie mai mare decât timpul de tranzit:

$$\tau_r = \frac{\in}{\sigma} \geq \frac{L}{v} , \text{ unde } v \text{ este viteza de drift. Cum } v = \mu \frac{V}{L} \text{ rezultă}$$

$$V \geq \frac{q n_0 L^2}{\epsilon} . \quad (2.59)$$

Această relație constituie un criteriu de verificare dacă într-un anumit material apar curenți limitați de sarcină spațială: tensiunea de la care curentul limitat de sarcina spațială devine predominant trebuie să depindă de pătratul distanței dintre electrozi și să varieze cu temperatura după aceeași lege ca și concentrația purtătorilor de echilibru  $n_0$  din bandă. Această verificare este deosebit de importantă deoarece în caracteristica volt-amperică a unei probe poate exista dependența de tipul (2.57), dar să fie o regiune de tranziție spre alte legi de variație.

În semiconductorul amorf există în banda interzisă o serie de stări de captură a căror densitate trebuie determinată. Considerând cazul injecției simple, urmând modelul propus de Lampert [29] ecuația Poisson arată astfel,

$$\frac{d \mathcal{E}}{d x} = \frac{q}{\epsilon} (\bar{n}_i + \bar{n}_{t i}) \quad (2.60)$$

unde  $\bar{n}_i = \frac{1}{L} \int_0^L n_i(x) dx$  și  $\bar{n}_{t i} = \frac{1}{L} \int_0^L n_{t i}(x) dx$  sunt densitățile medii de sarcină injectată, și respectiv, reținută pe capcane.

Considerând variația câmpului electric proporțională cu  $x$  și condițiile la limită:  $x = 0, \mathcal{E} = 0$  și la  $x = L, \mathcal{E}(L) = \alpha \frac{V}{L}$ , după ce integrăm (2.60) se obține,

$$\mathcal{E}(L) = \frac{q L}{\epsilon} (\bar{n}_i + \bar{n}_{t i}) = \frac{\alpha V}{L} . \quad (2.61)$$

De interes este evoluția în raport cu tensiunea aplicată a purtătorilor injectați la anod ( $x = L$ ). Pentru aceasta vom presupune că sarcina la anod este proporțională cu sarcina medie, deci se poate scrie

$$n_L + n_{tL} = \beta (\bar{n}_i + \bar{n}_{ti}) , \quad (2.62)$$

unde  $1/2 < \beta < 1$ .

Înlocuind (2.62) în (2.61), rezultă,

$$\frac{\alpha V}{L} = \frac{q L}{\beta \epsilon} (n_L + n_{tL}) , \quad (2.63)$$

expresie din care, dacă se înlocuiește  $n_L$  în (2.51) neglijând difuzia se obține caracteristica volt-amperică. Trebuie însă cunoscută dependența sarcinii reținute pe capcane  $n_{tL}$  în funcție de sarcina injectată. Acest lucru se obține dacă se cunoaște distribuția capcanelor după energie  $N_t(E)$ . Pentru un interval energetic cuprins între  $E_1$  și  $E_2$ , densitatea de purtători pe capcane este,

$$n_{tL} = \int_{E_1}^{E_2} N_t(E) f(E) dE = \int_{E_1}^{E_2} \frac{N_t(E) dE}{1 + \exp \frac{E - \epsilon_F}{k_B T}} , \quad (2.64)$$

unde  $\epsilon_F$  este energia nivelului Fermi.

Pentru a lua ca referință energetică marginea benzii de conducție se consideră sarcina injectată:  $n_L = N_c \exp\left(-\frac{E_c - \epsilon_F}{k_B T}\right)$

unde  $N_c$  este densitatea efectivă de stări în banda de conducție, iar  $E_c$  marginea inferioară a acestei benzi. Din (2.64) se obține,

$$n_{tL} = \int_{E_1}^{E_2} \frac{N_t(E) dE}{1 + \frac{N_c}{n_L} \exp \frac{E - E_c}{k_B T}} , \quad (2.65)$$

expresie ce poate fi integrată dacă se cunoaște distribuția capcanelor.

a) **Distribuția discretă** este caracterizată de relația  $N_t(E) = N_t \delta(E - E_t)$ , adică la fiecare nivel  $E_t$  există un număr  $N_t$  capcane. În aceste condiții (2.65) devine

$$n_{tL} = \frac{N_t}{1 + \frac{N_t}{n_L}} \theta \quad \text{cu} \quad \theta = \frac{N_c \exp\left(-\frac{E_c - \epsilon_F}{k_B T}\right)}{N_t \exp\left(-\frac{E_t - \epsilon_F}{k_B T}\right)}, \quad (2.66)$$

adică  $\theta$  reprezintă raportul dintre densitatea purtătorilor liberi și densitatea purtătorilor reținuți pe capcane. Introducând (2.66) în (2.63) rezultă

$$\frac{\alpha V}{L} = \frac{eL}{\beta \epsilon} \left( n_L + \frac{N_t}{1 + \theta \frac{N_t}{n_L}} \right), \quad (2.67)$$

relație care în condițiile unei injecții slabe ( $N_t \theta \gg n_L$ ) conduce la  $\frac{\alpha V}{L} \cong \frac{qL n_L}{\beta \epsilon \theta}$ , adică  $n_L = \frac{\beta \epsilon \theta \alpha V}{qL^2}$ . Înlocuind în expresia densității de curent  $J$ , se obține:

$$J = \epsilon \beta \alpha^2 \mu \theta \frac{V^2}{L^{-3}}, \quad (2.68)$$

relație asemănătoare legii Mott ( $\beta = 1/2$ ,  $\alpha = 3/2$ ) în care apare factorul  $\theta$  ce caracterizează existența capcanelor.

b) **Distribuție exponențială** este caracterizată de relația  $N_t(E) = N_o \exp\left(\frac{E - E_1}{k_B T_c}\right)$ , unde  $T_c$  este o temperatură ce caracterizează distribuția capcanelor în intervalul de energii  $E_1$  și  $E_2$ .



În cele ce urmează se admite că în intervalul  $E_1 < E < \varepsilon_F$  funcția de distribuție Fermi de sub integrala din (2.64) este egală cu unitatea, iar în intervalul  $\varepsilon_F < E < E_2$  distribuția Fermi este nulă. Concentrația purtătorilor capturați este,

$$n_{tL} = N_o k_B T_c \left( \exp \frac{\varepsilon_F - E_1}{k_B T} - 1 \right), \quad (2.69)$$

și considerând  $\varepsilon_F - E_1 \gg k_B T_c$ , se poate neglija unitatea și deci,

$$n_{tL} = N_o k_B T_c \exp \frac{\varepsilon_F - E_1}{k_B T_c}. \quad (2.69')$$

Acesta este concentrația purtătorilor de sarcină localizați pe capcane. Concentrația totală de capcane în intervalul energetic  $\{E_1, E_2\}$  calculat în aproximația de mai sus, este

$$N_t = N_o k_B T_c \exp \frac{E_2 - E_1}{k_B T_c}. \quad (2.70)$$

Din ultimile doua relații se poate calcula concentrația de capcane ocupate față de concentrația totală de capcane

$$n_{tL} = N_t \exp \frac{\varepsilon_F - E_2}{k_B T_c}.$$

Trebuie exprimat  $n_{tL}$  funcție de  $n_L$ , și ținând seama de relația ce dă concentrația purtătorilor liberi scrisă ca  $\exp \frac{\varepsilon_F}{k_B T} = \frac{n_L}{N_c} \exp \frac{E_c}{k_B T}$ , după câteva calcule simple expresia de mai sus devine,

$$n_{tL} = N_t \left( \frac{n_L}{N_c} \right)^{T/T_c} \exp \left( - \frac{E_2 - E_c}{k_B T_c} \right),$$

ceea ce înseamnă

$$n_L = N_c \left( \frac{n_{tL}}{N_t} \right)^{T_c/T} \exp \frac{E_c - E_2}{k_B T}. \quad (2.71)$$

Considerând injecție mică, ( $n_L \ll n_{tL}$ ), dacă înlocuim (2.63) în (2.71) rezultă

$$n_L = N_c \left( \frac{\alpha \beta \epsilon}{q N_t L^2} \right)^{T_c/T} V^{T_c/T} \exp \frac{E_c - E_2}{k_B T},$$

ceea ce înseamnă,

$$J = q \mu N_c \left( \frac{\alpha \beta \epsilon}{q N_t} \right)^{T_c/T} \left( \frac{V}{L^2} \right)^{(T+T_c)/T} \exp \frac{E_c - E_2}{k_B T} \quad (2.72)$$

În ipoteza că  $T_c/T > 1$ , rezultă  $J \propto V^m$  cu  $m > 2$ .

c) Distribuția uniformă este caracterizată de relația

$$N(E) = \frac{N_t}{E_2 - E_1}, \text{ situație în care nu se mai poate neglija unitatea în}$$

relațiile de tip (2.69). Urmând același tratament ca mai sus se obține:

$$n_{tL} = N_t \frac{\epsilon_F - E_1}{E_2 - E_1}.$$

Concentrația purtătorilor liberi va fi,

$$n_L = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_1}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\alpha \beta \epsilon V}{q N_t L^2} \frac{E_2 - E_1}{k_B T}\right), \quad (2.73)$$

iar caracteristica curent - tensiune are forma,

$$J = q \mu \frac{V}{L} N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_1}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\alpha \beta \epsilon V}{q N_t L^2} \frac{E_2 - E_1}{k_B T}\right), \quad (2.74)$$

adică o dependență exponențială a curentului de tensiune, modulată cu una liniară.

În general, pe substanțele amorfe - semiconductori de tipul a-Si:H, a-Se, ftalocianina de cupru, distribuția capcanelor este de tip exponențial și deci  $\log j = f(\log V)$  este o dreaptă cu panta  $m > 2$ . Datele experimentale nu pot fi descrise de o linie dreaptă, motiv pentru care determinarea densității de stări se face după următorul procedeu: se consideră  $n_{t0}$  concentrația capcanelor umplute cu electroni la echilibru. Datorită injecției de sarcină spațială la electrodul catod prin aplicarea tensiunii  $V$ , nivelul Fermi se deplasează de la valoarea de echilibru  $\epsilon_F^0$  la  $\epsilon_F^n$ . În acest mod concentrația capcanelor umplute cu electroni devine  $n_t$ . Dacă se presupune că distribuția  $N_t(E)$  a capcanelor este continuă, atunci sarcina reținută pe capcane (în concentrație) va fi

$$n_t - n_{t0} = \int_{\epsilon_F^0}^{\epsilon_F^n} N_t(E) dE, \quad (2.75)$$

ceea ce înseamnă că sarcina injectată (considerând că toată este capturată) într-o probă cu secțiunea unitate, este:

$$q L (n_t - n_{t_0}) = \frac{\epsilon V}{L} . \quad (2.76)$$

Pentru a putea evalua membrul stâng din (2.76) trebuie calculată integrala din (2.75). În mod practic se consideră două puncte  $(J_1, V_1)$  și  $(J_2, V_2)$  pe caracteristica  $J - V$  și se evaluează (2.75) între aceste puncte, prin aproximarea

$$\int_{\epsilon_F^1}^{\epsilon_F^2} N_t(E) dE = \tilde{N}_t \Delta \epsilon_F , \quad (2.77)$$

unde  $\tilde{N}_t$  reprezintă densitatea medie a capcanelor între  $\epsilon_F^1$  și  $\epsilon_F^2$ , iar  $\Delta \epsilon_F = \epsilon_F^2 - \epsilon_F^1$  este variația nivelului Fermi corespunzătoare variației de tensiune  $\delta V = V_2 - V_1$ .

Pentru calculul lui  $\Delta \epsilon_F$  se pornește de la ecuația densității de curent scrisă în cele două puncte și după calcule simple se obține:

$$\Delta \epsilon_F = k_B T \ln \frac{J_2 V_1}{J_1 V_2} . \quad (2.78)$$

Revenind în (2.76) prin (2.77), via (2.75) și (2.78) rezultă,

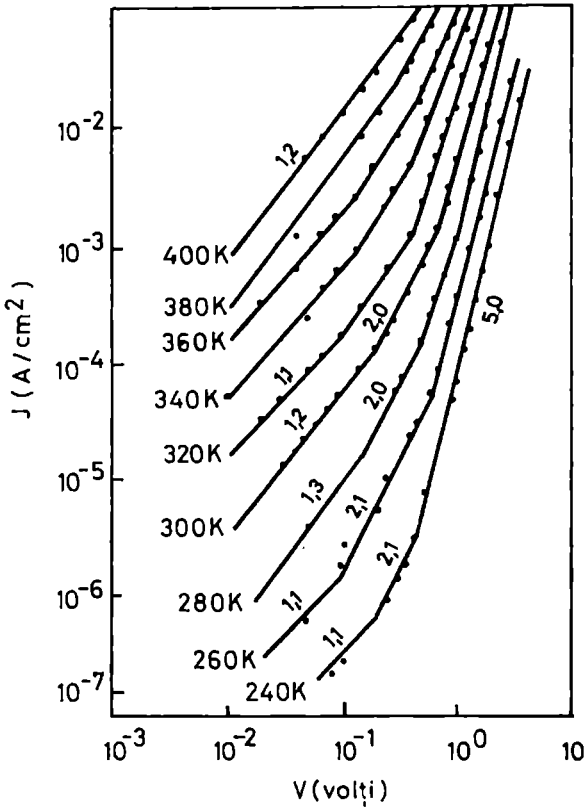
$$\tilde{N}_t = \frac{\epsilon}{q k_B T} \frac{\Delta V}{L^2} \ln \frac{J_1 V_2}{J_2 V_1} . \quad (2.79)$$

În fig. 28 sunt prezentate datele experimentale tratate după modelul expus mai sus. Astfel s-au găsit:

-  $N_t = 10^{16} - 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

- nivelul Fermi variază între 0.6eV și 0.73eV (variație calculată cu (2.78)).

-  $N_t$  este aproape independent de grosimea probei, ceea ce nu este conform cu (2.79).



**Fig 28. Caracteristica I - V pentru diferite temperaturi.**

O metodă mai elaborată este propusă de Nespurek în [26], care definește o pantă a graficului  $\ln j = f(V)$ :

$$m(V) = \frac{d(\ln J)}{dV}$$

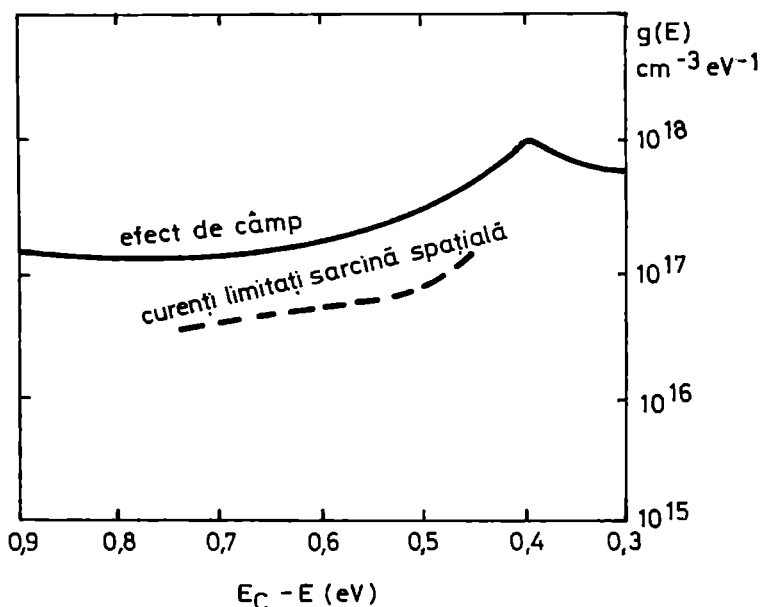
și arată că

$$N(\varepsilon_F) = \frac{X_1 \varepsilon}{q k_B T L^2 [m(V) - 1]}$$

și

$$E_c - \varepsilon_F = k_B T \ln \frac{q N(E_c) \mu X_2}{L} + k_B T \ln \frac{V}{J}$$

unde  $X_1$  și  $X_2$  sunt factori de corelație ce țin seama de neuniformitatea câmpului intern și a densității purtătorilor de sarcină.



**Fig. 29. Comparație între metoda curenților limitați de sarcină spațială și cea a măsurătorilor de efect de câmp.**

Densitatea de stări dedusă prin această a doua metodă diferă printr-un factor de 2, în sensul că este mai mică.

O comparație între cele două metode de determinare a densității de stări este prezentată în fig 29 și se observă că în domeniul de energie (0.46 - 0.7) eV forma distribuției de stări determinată prin metoda curenților limitați de sarcină spațială, este similară cu cea obținută prin metoda măsurătorilor de efect de câmp.

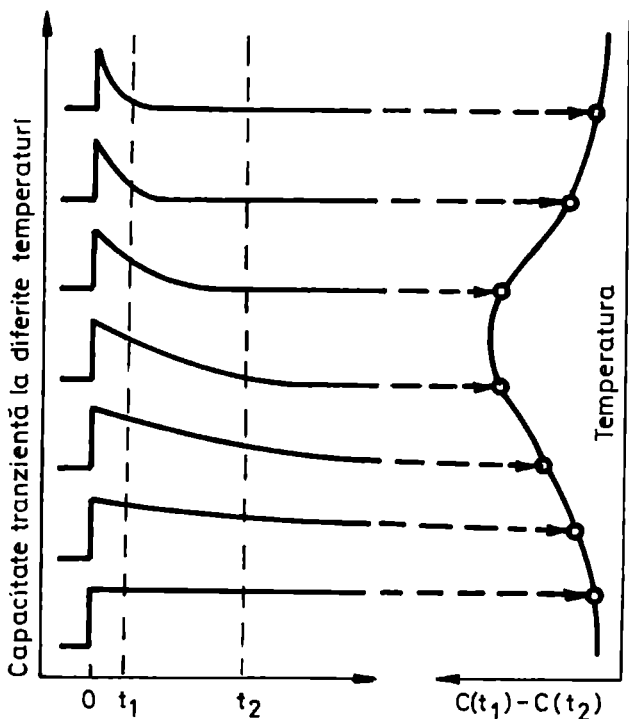
## 2.8C. SPECTROSCOPIA TRANZIENTĂ PE NIVELE ADÂNCI

Această metodă a fost pusă la punct pentru a caracteriza distribuția și numărul capcanelor adânci fiind propusă ca metodă de investigare de către Lang în 1974. Ea permite determinarea ratelor de emisie activată termic, energiilor de activare, profilului concentrației capcanelor, ratelor de captură.

Principiul metodei se bazează pe aplicarea unui puls de tensiune pe o barieră Schottky. Răspunsul barierei constă în producerea unei serii de semnale tranzitorii la care constanta de timp,  $\tau$  este o funcție rapid variabilă de nivelul energetic ce caracterizează defectul respectiv. De asemenea, această mărime,  $\tau$ , depinde și de temperatură. De obicei se variază temperatura în pași mici și se fac măsurători fie de curenți tranzienți, fie de capacități tranziente. Dacă notăm  $t_1$  și  $t_2$  doi timpi de evoluție termică, în cadrul măsurătorilor de capacitate tranzientă, constanta de timp este,

$$\tau_{\max} = \frac{t_1 - t_2}{\ln \frac{t_1}{t_2}} \quad (2.80)$$

această constantă definind rata de emisie a unui nivel de capcană, conform relației  $e_n = 1/\tau_{\max}$ , ceea ce va duce după Cohen, [27], la un maxim în spectrul tranzient pe nivel adânc, ca cel prezentat în fig 30.



**Fig 30. Variația în timp a capacității tranziente și dependența ei de temperatură.**

Nivelul energetic de pe care are loc emisia, față de marginea benzii de conducție, depinde de temperatură prin relația,

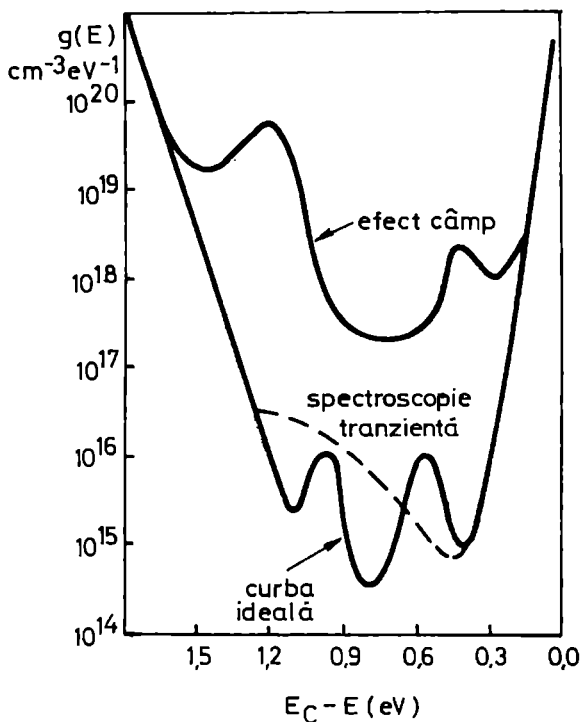
$$E = k_B T \ln \left( \frac{v t}{\ln 2} \right), \quad (2.81)$$

unde  $v$  este un factor ce depinde de emisia purtătorilor din capcane.



Mărimea semnalului este legată de numărul de stări de pe fiecare nivel.

Având în vedere tipul stărilor de captură și notând  $N_T$  densitatea celor adânci și cu  $N_D$  densitatea celor de tip "shallow traps", dacă  $N_T < N_D$ , Cohen arată că  $\frac{N_T}{N_D} \cong 2 \frac{\Delta C}{C_o}$ , unde  $\Delta C$  este variația capacității în măsurătoarea spectroscopică de nivel adânc, iar  $C_o$  este capacitatea corespunzătoare înclinării line din fig 30.



**Fig 31. Comparație între densitatea de stări determinată prin spectroscopie tranzientă și cea determinată prin măsurători de efect de câmp.**

Pentru aliaje de tip a-Si:H densitatea de stări poate fi determinată din spectrul tranzient după o expresie analitică dată de Huyn, [32],

$$g(E) = 3 \frac{\Delta C}{C_0} \frac{N_{SD}}{\delta E}, \quad (2.82)$$

unde  $N_{SD}$  este concentrația nivelelor puțin adânci ionizate, iar  $\delta E$  este lățimea liniei energetice din spectrul tranzient a cărei expresie este (după Yamasaki, [33])

$$\delta E \cong k T \ln \left( \frac{t_2}{t_1} + 10 \right). \quad (2.83)$$

S-a modelat o astfel de distribuție de stări pe probe dopate și nedopate. Rezultatele, comparate cu cele obținute prin măsurători de efect de câmp, sunt prezentate în fig 30. Se observă că această metodă implică un singur maxim, către 0.5 eV, sub marginea benzii de conducție. Spre deosebire de ceea ce se obține din măsurători de efect de câmp, în regiunea (0.6 - 0.8)eV se constată că densitatea de stări crește cu depărtarea față de  $E_c$ , pe când la măsurătorile de efect de câmp  $g(E)$  descrește cu energia.

## 2.8D. INVESTIGAREA STĂRILOR ELECTRONICE LA a-Si:H PRIN INECȚIE DE PURTĂTORI ÎN STRUCTURI FOTOVOLTAICE p-i-n

Pe lângă metodele prezentate mai sus, în acest paragraf se propune o metodă de investigare a densității de stări electronice la un material amorf (în speță a-Si:H) prin măsurători ale curenților limitați de sarcină spațială, efectuate pe structuri fotovoltaice de tip p-i-n. Aceste structuri sunt dublu injectoare (au mai fost făcute măsurători de sarcină spațială folosind structuri n-i-n sau p-i-p) și în [34], înainte de determinarea propriu-zisă a densității de stări, se face o analiză a

posibilității reducerii dublei injecții la o tratare simplă de tip curent limitat de sarcină spațială.

Structurile fotovoltaice p-i-n au fost realizate pe suporturi de sticlă pasivată cu  $\text{SiO}_2$  și acoperită cu un strat conductor transparent de ITO ( $0.2\mu\text{m}$ ,  $10 \Omega/\text{pătrat}$ ). Straturile p, i, n au fost realizate prin depuneri succesive în aceeași incintă, prin descompunerea în plasmă rf a silanului diluat 5% în argon. Doparea p sau n s-a realizat prin adaos de diboran, respectiv fosfină. La stratul p s-a utilizat și o aliere cu azot pentru a conferi acestuia un caracter de strat fereastră (o bandă interzisă mai mare). Grosimea stratului intrinsec a fost de  $0.6 \mu\text{m}$ , a celui de tip p de cca  $100\text{Å}$ , iar a stratului dopat cu fosfor de  $0.15 \mu\text{m}$ . Aria activă a celulei este de  $0.6 \text{cm}^2$ . Electroful din spate a fost realizat din Al evaporat termic.

Măsurătorile caracteristicilor I-V au fost efectuate la diverse temperaturi stabilizate în domeniul  $0^\circ\text{C} - 72^\circ\text{C}$  la întuneric și-n condiții de iluminare cu lumină integrală (albă) la diferite intensități ( $0.06 - 150$ )  $\text{mW}/\text{cm}^2$ . Probele au fost analizate în stare inițială (după depunere), în stare tratată termic ( $180^\circ\text{C}$ , 10 minute), în starea tratată cu lumină (iluminare 10 minute cu  $50\text{mW}/\text{cm}^2$ , la  $25^\circ\text{C}$ ) precum și în starea tratată cu tensiune ( $1.8 \text{V}$  în direct,  $100^\circ\text{C}$  la întuneric). Ultimile două stări au fost obținute fiecare pornind de la starea tratată termic.

În fig 32 se prezintă un set de curbe experimentale măsurate la  $0^\circ\text{C}$ , în stare tratată termic. Analiza caracteristicilor electrice ale unei celule solare p-i-n cu a-Si:H a fost făcută în detaliu în [35]. Astfel la polarizare inversă cu tensiuni mici (apropiate de zero) și la polarizare în direct cu tensiuni până la  $V_{\infty}$ , datele sunt descrise de ecuația generală

$$J = J_{o1} \left[ \exp\left(\frac{V_b}{n k T}\right) - 1 \right] + (J_{o2} + M J_L) \left[ \exp\left(\frac{V_b}{V_o}\right) - 1 \right] - J_L \quad (2.84)$$

unde  $V_b$  este fracțiunea din tensiunea aplicată care cade pe barieră iar  $J_L$  este curentul generat de lumină. Primul și al treilea termen sunt termeni obișnuiți ai unei joncțiuni fotovoltaice. Cel de-al doilea

termen este datorat efectelor specifice ale barierei cu a-Si:H și constă din componenta de tunelare a curentului de întuneric (caracterizată de parametrii  $J_{o2}$  și  $V_o$ ) și componenta de recombinarea prin tunelare care este proporțională cu curentul generat de lumină (caracterizată de parametrii  $M$  și  $V_o$ ).

Pentru polarizări inverse și directe cu tensiuni mici, la iluminări moderate, efectele rezistenței de volum care înscriază bariera sunt neglijabile și datele experimentale sunt foarte bine descrise de ecuația (2.84), în care tensiunea externă  $V$  este luată egală cu  $V_b$  iar  $J_{sc} = J_L$ . În acest fel parametrii ecuației (2.84) au fost deduși pentru toate stările probelor.

La polarizări directe mari și nivele de iluminare mai mari, căderea de tensiune pe rezistența serie  $V_s = V - V_b$  nu mai este neglijabilă. În aceste condiții pentru orice curent, ecuația (2.84) cu parametrii deduși mai sus dă tensiunea pe bariera  $V_b$  și putem determina astfel căderea de tensiune  $V_s$ . Curbele  $J = f(V_s)$  deduse în felul acesta au un caracter nelinier de curent limitat de sarcină spațială, în special pentru un set de curbe de întuneric. În fig 33 sunt prezentate astfel de curbe pentru starea tratată termic la diferite temperaturi de măsură.

Pentru orice tensiune  $V_s$  curentul limitat de sarcină spațială este activat termic în acord cu

$$J = J_o \exp\left(-\frac{E_\sigma}{k_B T}\right) \quad (2.85)$$

unde  $E_\sigma$  este energia de activare care depinde de  $V_s$ , după cum se observă în fig. 34, pentru toate stările probei investigate. Aproximația pe care o facem pentru a înțelege și a analiza cantitativ caracterul de curenți limitați de sarcină spațială la polarizări directe mari, constă în faptul că regimul de dublă injecție în stratul  $i$  a fost limitat numai la 0.1 - 0.2  $\mu\text{m}$  de joncțiunea p-i. Acest lucru este permis de caracterul ușor  $n$  al stratului intrinsec și de faptul că-n condițiile formalismului Simons - Taylor [36], pentru recombinarea de tip Shockley-Read, funcția de ocupare în condiții de neechilibru termic se poate scrie cu ajutorul cvasinivelurilor Fermi pentru electroni  $\epsilon_{Fn}$ :

$$f(E) = \frac{\gamma_n n}{\gamma_n n + \gamma_p p} \frac{1}{1 + \exp[-(E - \epsilon_{Fn}) / k_B T]}$$

și pentru goluri  $\epsilon_{Fp}$ :

$$1 - f(E) = \frac{\gamma_p p}{\gamma_n n + \gamma_p p} \frac{1}{1 + \exp[(E - \epsilon_{Fp}) / k_B T]}$$

cu  $\gamma_n, \gamma_p$  coeficienți de captură electroni, respectiv goluri.

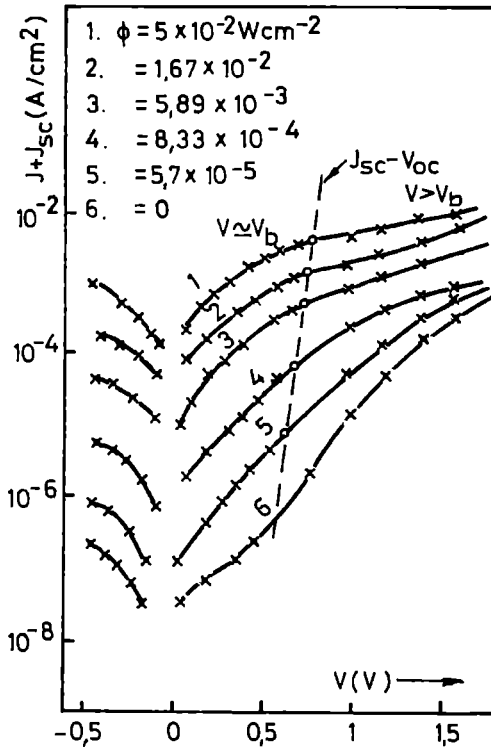


Fig 32. Curbe I-V măsurate la 0°C pentru starea tratată termic.

Considerând o distribuție continuă de stări localizate  $N(E)$ , sarcina spațială  $Q$  se poate scrie cu ajutorul sarcinii electronilor:

$$Q_- = -q \int_{\epsilon_F}^{\infty} N(E) f(E) dE ,$$

și a golurilor,

$$Q_+ = q \int_{-\infty}^{\epsilon_F} N(E) [1 - f(E)] dE .$$

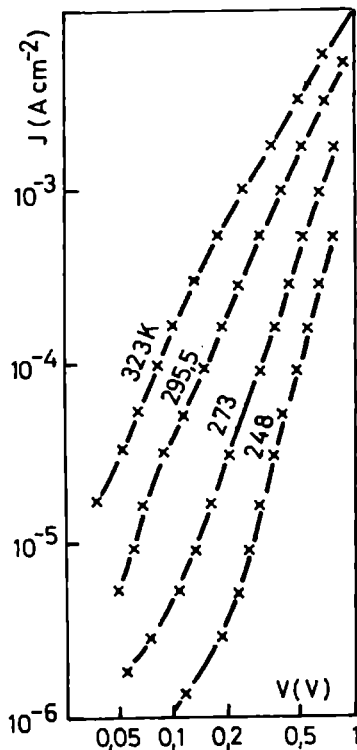
Având în vedere caracterul de conducție electronică slabă (caracter de tip  $n$ ) al semiconductorului intrinsec și faptul că timpul de viață al electronilor este mai mare decât cel al golurilor, putem presupune că în această zonă  $n \gg p$  și ca atare  $Q_+$  este neglijabil față de  $Q_-$ . Așadar, în cea mai mare parte a stratului  $i$  ( $0.4 \mu\text{m}$  în cazul de față) rezistența serie este controlată numai de electronii injectați la contactul  $n$ . Această aproximație este în concordanță cu rezultatele experimentale de electro- și fotoluminescență ale joncțiunilor  $p$ - $i$ - $n$ , cu a-Si:H, date în [37].

Curentul limitat de sarcină spațială calculat în spiritul aproximațiilor Rose-Lampert [29] și Muller [38] este

$$J = q \mu_n n_L \mathcal{E} = q \mu_n n_L \alpha \frac{V_s}{L} , \quad (2.86)$$

$$n_{tL} = \frac{\epsilon}{q} \alpha \beta \frac{V_s}{L^2} , \quad (2.87)$$

unde  $L$  este grosimea stratului  $i$  pe care se întinde rezistența serie, iar  $n_L$ ,  $n_{tL}$  și  $\mathcal{E}$  sunt concentrațiile electronilor liberi, a electronilor localizați, și respectiv câmpul electric la distanța  $L$  de contactul  $n$ ; mărimile  $\alpha$  și  $\beta$  sunt coeficienți definiți în §2.8b.



**Fig 33. Punctele experimentale pun în evidență comportări de tip curenți limitați de sarcină spațială la rezistențe de volum, la diferite temperaturi.**

Sarcina liberă  $n_L$  este dată de relația

$$n_L = N_C \exp \frac{\epsilon_{F_n} - E_C}{k_B T}$$

unde  $N_C$  este densitatea efectivă de stări în banda de conducție.

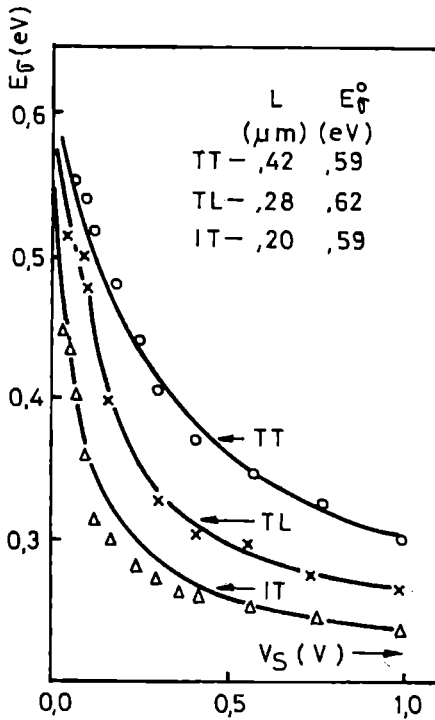


Fig 34. Dependența energiei de activare de tensiunea  $V_s$ .

Presupunând o dependență liniară cu temperatura, numărătorul exponentului de mai sus poate fi scris sub forma,

$$\varepsilon_{Fn} - E_C = -E_\sigma + \gamma k T \quad , \quad (2.88)$$

unde  $E_\sigma = (E_C - \varepsilon_{Fn})_{T=0}$  iar  $\gamma$  este coeficientul de variație cu temperatura a marginii inferioară a benzii de conducție.



Sarcina captată pe stările localizate  $n_{tL}$  este aproximată de sarcina totală practic independentă de temperatură și, având în vedere spațiul energetic al stărilor localizate, rezultă

$$n_{tL} = \int_{E_V}^{E_C} N(E) \left[ f(E - \varepsilon_{F_n}) - f(E - \varepsilon_F) \right] dE$$

unde  $N(E)$  este distribuția stărilor localizate.

Cum la  $T = 0K$ , din (2.88), se poate scrie,  $\varepsilon_{F_n} = E_C - E_{\sigma}$ ,  $\varepsilon_F = E_C - E_{\sigma 0}$  rezultă că

$$n_{tL} = \int_{E_C - E_{\sigma 0}}^{E_C - E_{\sigma}} N(E) dE . \quad (2.89)$$

Din (2.87) și (2.89) rezultă,

$$N(E_C - E_{\sigma}) = - \frac{\varepsilon}{q} \frac{\alpha \beta}{L^2} \left( \frac{dE_{\sigma}}{dV_s} \right)^{-1} , \quad (2.90)$$

relație ce permite determinarea distribuției stărilor localizate dacă se cunoaște  $dE_{\sigma}/dV_s$ . Figura 34 este cea care permite o astfel de determinare iar rezultatele prelucrărilor sunt prezentate în fig 35. O bună fitare a acestor date se poate face cu două exponențiale, [39],

$$N(E) = N_1(E) + N_2(E) = N_{t1} \exp \frac{E - E_C}{k_B T_{C1}} + N_{t2} \exp \frac{E - E_C}{k_B T_{C2}} \quad (2.91)$$

unde parametrii  $N_{ti}$  și  $T_{ci}$  sunt dați în fig 35.

Evident această distribuție de stări poate fi folosită în determinarea curbelor  $J = f(V_s)$ . Pentru aceasta trebuie ținut seama de corelația experimentală Mayer-Nedel care există între prefactorul  $J_0$  din ecuația

(2.85) și energia de activare  $E_{\sigma}$  :  $J_o = J_{oo} \exp\left(\frac{E_{\sigma}}{k_B T_{MN}}\right)$  unde  $T_{MN}$  este temperatura caracteristică.

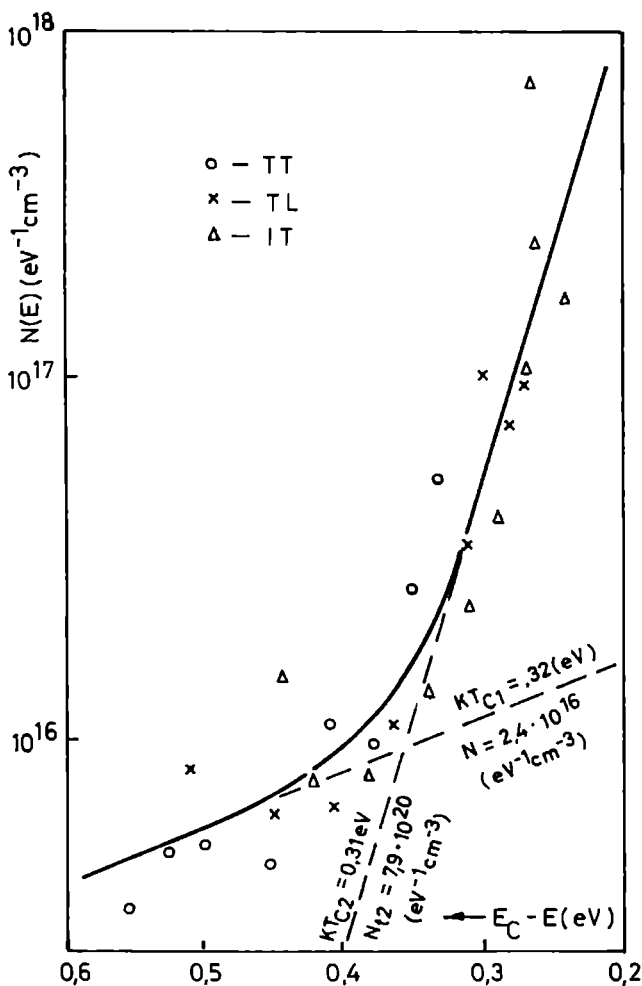
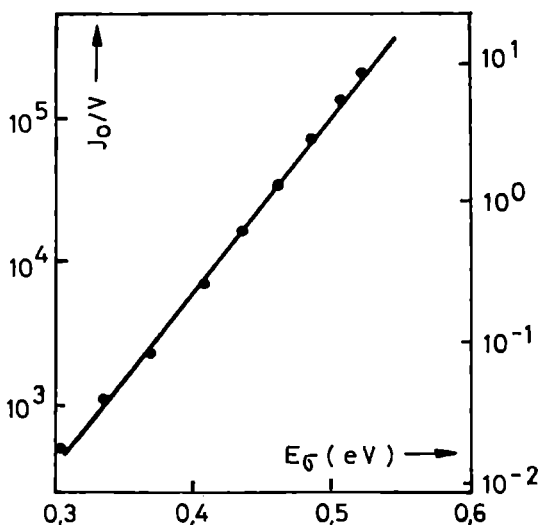


Fig 35. Punctele reprezintă  $N(E)$ , calculate cu relația (2.91) pentru cele trei stări ale probei și aproximația cu două exponențiale.

Se presupune că această corelație este datorată deplasării termice a nivelului Fermi și conform relației (2.86) rezultă

$$\gamma = a + \frac{E_{\sigma}}{k_B T_{MN}}$$

Pentru stările tratate termic această corelație este verificată experimental în fig 36 și ea corespunde unor valori  $a = -15$ ,  $E_{MN} = 0.034$  eV, în condițiile lui  $N_c = 10^{19}$  (cm<sup>3</sup> eV)<sup>-1</sup>.



**Fig 36. Corelația Mayer-Nedel pentru starea tratată termic.**

Valorile lui  $E_{\sigma}$ , calculate ca mai sus, au fost folosite pentru a obține curbele calculate din fig. 34 și se observă o bună corelație calitativă și cantitativă a datelor experimentale cu modelul propus.

Cu o densitate de stări distribuită ca în relația (2.91) se pot recalcula ecuațiile curbelor I-V normalizate din [35] și rezultă,

$$\frac{V}{V_{C1}} = \left( \frac{J}{J_0} \right)^{m_1} - 1 + \frac{V_{C2}}{V_{C1}} \left[ \left( \frac{J}{J_0} \right)^{m_2} - 1 \right],$$

cu  $V_{Ci} = \frac{qL^2}{\epsilon\alpha\beta} k_B T_{Ci} N_{ti} \exp\left(-\frac{E_{\sigma_0}}{k_B T_{Ci}}\right)$  și  $m_i = T_{Ci} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{MN}} \right)$ ,

iar  $J_0 = \sigma_0 \frac{V}{L}$  unde  $\sigma_0 = q\mu N_C \exp\left(a + \frac{E_{\sigma_0}}{k_B T_{MN}}\right) \exp\left(-\frac{E_{\sigma_0}}{k_B T}\right)$ .

Aceste rezultate au constituit baza unei noi interpretări, în ceea ce privește corelația Mayer-Nedel în semiconductori și conductivitatea minimă de tip Mott, care au fost materializate în [40].

## 3. FENOMENE DE TRANSPORT ELECTRONIC

### 3.1. TEORIA FENOMENELOR DE TRANSPORT PRIN PRISMA ECUAȚIEI BOLTZMANN

Ecuția Boltzmann este utilizată de regulă în studiul fenomenelor de transport în semiconductori cristalini. Ea constituie și pentru studiul fenomenelor cinetice din semiconductorii amorfi un bun punct de plecare, putându-se obține rezultate cu un grad mai larg de aplicabilitate. În particular, prin această teorie se obțin pentru conductivitatea statică și efectul termoelectric ecuațiile Kubo-Greenwood, ecuații cu o mare utilizare în analiza datelor de transport pentru semiconductorii amorfi.

După cum s-a văzut în paragrafele anterioare în sistemele dezordonate există stări localizate. Transportul electronilor pe aceste stări are loc prin mecanismul de hopping. Înainte de a prezenta acest mecanism, se impune o scurtă prezentare a studiului ecuației Boltzmann în cazul fenomenelor cinetice din semiconductorii cristalini.

Sistemul de purtători de sarcină dintr-un semiconductor poate fi descris de funcția de distribuție Fermi-Dirac sau Maxwell-Boltzmann notată cu  $f_0(\epsilon_k)$ , dacă purtătorii de sarcină sunt de echilibru, sau de o funcție de distribuție  $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$  dacă purtătorii sunt de neechilibru. Aceasta din urmă reprezintă o funcție care depinde de poziția  $\vec{r}$  a electronului, de vectorul de undă  $\vec{k}$  de timpul  $t$ , și satisface ecuația Boltzmann,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \nabla_{\vec{r}} f + \frac{1}{\hbar} \vec{F} \nabla_{\vec{k}} f = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{cioc}}, \quad (3.1)$$

unde  $\vec{v}$  este viteza electronului în starea  $\vec{k}$ ,  $\vec{F}$  este forța clasică iar  $\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{cioc}}$  reprezintă așa numita integrală a ciocnirilor și ea se deduce pe baza metodelor statistice de descriere a fenomenelor fizice. Dacă starea pe care se găsește electronul înainte de ciocnire este  $|\vec{k}\rangle$  iar după ciocnire este  $|\vec{k}'\rangle$ , și notând cu  $w(\vec{k}, \vec{k}')$  probabilitatea tranziției între cele două stări în urma ciocnirii ( $|\vec{k}\rangle \rightarrow |\vec{k}'\rangle$ ) și respectiv cu  $w(\vec{k}', \vec{k})$  probabilitatea tranziției inverse ( $|\vec{k}'\rangle \rightarrow |\vec{k}\rangle$ ) atunci integrala ciocnirilor se definește ca,

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{cioc}} = \int \left[ f' (1 - f) w(\vec{k}', \vec{k}) - f (1 - f') w(\vec{k}, \vec{k}') \right] d\vec{k} \quad (3.2)$$

unde,  $f' = f(\vec{k}', \vec{r}, t)$

Interpretarea fizică a soluției ecuației (3.1) cu membrul drept dat de (3.2) este dată de următoarele expresii pentru densitatea de electroni, densitatea de curent  $\vec{j}$  și fluxul de energie  $\vec{Q}$

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{4\pi^3} \int f d\vec{k}, \quad \vec{j} = -\frac{e}{4\pi^3} \int f \vec{v} d\vec{k}, \\ \vec{Q} &= \frac{1}{4\pi^3} \int f (E - \epsilon_F) \vec{v} d\vec{k} \end{aligned} \quad (3.3)$$

În aproximația de ordin zero  $f=f_0$  și se poate determina  $f_0$  din

$$\left( \frac{\partial f_0}{\partial t} \right)_{\text{cioc}} = 0$$

În această situație este satisfăcut principiul echilibrului detaliat, adică numărul de electroni ce trec din starea  $|\bar{k}\rangle$  în starea  $|\bar{k}'\rangle$  este egal cu numărul de electroni ce trec din starea  $|\bar{k}'\rangle$  în starea  $|\bar{k}\rangle$ , ceea ce pentru integrantul din (3.2) înseamnă,

$$f_0(E') (1 - f_0(E)) w(k', k) = f_0(E) (1 - f_0(E')) w(k, k') \quad (3.4)$$

În condiții de echilibru,  $f_0 = [1 + \exp \beta (E - \epsilon_F)]^{-1}$  unde

$\beta = \frac{1}{k_B T}$ ,  $k_B$  este constanta Boltzmann, iar  $T$  este temperatura în punctul  $\bar{r}$ , relația (3.4) conduce la,

$$\frac{w(k', k)}{w(k, k')} = \exp[\beta (E' - E)] \quad , \quad (3.5)$$

expresie a principiului echilibrului detaliat. Așadar se poate concluziona că în aproximația de ordinul zero  $f = f_0(E)$  este chiar funcția Fermi-Dirac.

$$f_0(\epsilon) = \exp[\beta (E - \epsilon_F) + 1]^{-1} \quad (3.6)$$

unde  $\beta$  și  $\epsilon_F$  sunt funcții arbitrare de  $\bar{r}$ .

În aproximația de ordinul întâi, care va descrie și fenomenele liniare în câmp electric, vom considera,  $f = f_0 + f_1$  și înlocuind în (3.1) obținem

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_0}{\partial t} + \vec{v} \nabla_{\mathbf{r}} f_0 + \frac{1}{\hbar} \vec{F} \nabla_{\mathbf{k}} f_0 + \frac{\partial f_1}{\partial t} + \vec{v} \nabla_{\mathbf{r}} f_1 + \\ + \frac{1}{\hbar} \vec{F} \nabla_{\mathbf{k}} f_1 = \left( \frac{\partial f_0}{\partial t} \right)_c + \left( \frac{\partial f_1}{\partial t} \right)_c \end{aligned} \quad (3.7)$$

În această relație  $\frac{\partial f_0}{\partial t} = 0$ ,  $\left(\frac{\partial f_0}{\partial t}\right)_c = 0$ , iar  $\nabla_r f_1$  și  $\nabla_k f_1$  sunt mărimi de ordinul doi pentru  $f$ , și în condițiile liniarizării ecuației vor fi neglijate. Așadar se poate scrie,

$$\vec{v} \nabla_r f_0 + \frac{1}{\hbar} \vec{F} \nabla_k f_0 + \frac{\partial f_1}{\partial t} = \left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_c \quad (3.7)$$

Dacă se vor considera condițiile de staționaritate  $\left(\frac{\partial f_1}{\partial t} = 0\right)$  și câmp magnetic nul atunci asupra sistemului de electroni din semiconductorii va acționa forța  $\vec{F} = -e \vec{E}$ , unde  $\vec{E}$  este intensitatea câmpului electric iar  $e$  sarcina elementară. În aceste condiții (3.7) devine,

$$\vec{v} \nabla_r f_0 - \frac{e}{\hbar} \vec{E} \nabla_k f_0 = \left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_c \quad (3.8)$$

Ținând seama de (3.2), după câteva calcule simple, membrul drept al ecuației (3.8) poate fi scris ca

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_c = \int \Gamma(k', k) \left[ \frac{f_1'}{f_0'(1-f_0')} - \frac{f_1}{f_0(1-f_0)} \right] d\vec{k} \quad (3.9)$$

și pentru simplitate se introduce timpul de relaxare,

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_c = -\frac{f_1}{\tau} \quad (3.10)$$

Revenind în (3.8) și ținând seama că



$$\nabla_{\vec{r}} f_0 = -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \left[ \nabla_{\vec{r}} \varepsilon_F + \frac{1}{T} (E - \varepsilon_F) \nabla_{\vec{r}} T \right] \quad (3.11)$$

$$\frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot \vec{v}$$

rezultă,

$$-\frac{\partial f_0}{\partial E} \vec{v} \left[ \nabla_{\vec{r}} \varepsilon_F + (E - \varepsilon_F) \nabla_{\vec{r}} \ln T \right] - \frac{\partial f_0}{\partial E} e^{\tilde{\varepsilon}} \vec{v} = -\frac{f_1}{\tau}$$

ceea ce înseamnă

$$f_1 = \tau \frac{\partial f_0}{\partial E} \vec{v} \left[ e^{\tilde{\varepsilon}} + \nabla_{\vec{r}} \varepsilon_F + (E - \varepsilon_F) \nabla_{\vec{r}} \ln T \right] \quad (3.12)$$

expresie ce exprimă în funcție de timpul de relaxare  $\tau$ , abaterea funcției de distribuție de neechilibru în primă aproximație față de funcția de distribuție la echilibru.

Cu funcția de distribuție astfel găsită se pot obține ecuațiile ce descriu transportul electronilor. Astfel considerând  $n_{\vec{k}\sigma}$  concentrația electronilor de impuls  $\vec{k}$  și spin  $\sigma$ , pentru densitatea de curent vom obține

$$\vec{j} = -\frac{e}{\Omega} \sum_{\vec{k}\sigma} \vec{v} \overline{n_{\vec{k}\sigma}} = -\frac{e}{\Omega} \cdot 2 \cdot \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int \vec{v} f \, d\vec{k} = -\frac{e}{4\pi^3} \int \vec{v} (f_0 + f_1) \, d\vec{k}$$

Lucrând în ipoteza suprafețelor izoenergetice sferice,  $f_0(E)$  este o funcție impară ceea ce înseamnă că integrala ei pe un domeniu simetric este nulă.

Așadar,

$$\vec{j} = -\frac{e}{4\pi} \int \vec{v} f_1 \, d\vec{k} = \hat{\sigma} \tilde{\varepsilon} - \hat{\beta} \nabla_{\vec{r}} \ln T,$$

$$\hat{\sigma} = \frac{e^2}{4\pi^3} \int \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \cdot \tau(\mathbf{k}) \cdot \bar{v} \bar{v} \, d\vec{k}$$

$$\hat{\beta} = -\frac{e}{4\pi^3} \int \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \tau(\mathbf{k}) (E - \epsilon_F) \bar{v} \bar{v} \, d\vec{k} \quad (3.13)$$

$$\bar{\mathcal{E}} = \bar{\mathcal{E}} + \frac{1}{e} \nabla_r \epsilon_F$$

Analog pentru fluxul de căldură se obține,

$$Q = \frac{1}{\Omega} \sum (E - \epsilon_F) \bar{v} \overline{n_{k\sigma}} =$$

$$= \frac{2}{\Omega} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int (E - \epsilon_F) \bar{v} (f_0 + f_1) \, d\vec{k} = \hat{\beta} \bar{\mathcal{E}} + \chi \nabla_r \ln T$$

unde

$$\hat{\chi} = -\frac{1}{4\pi^3} \int \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \tau(\mathbf{k}) (E - \epsilon_F)^2 \bar{v} \bar{v} \, d\vec{k}. \quad (3.14)$$

Ecuatiile mai pot fi puse și sub forma,

$$\bar{J}' = \hat{\sigma} \bar{\mathcal{E}} - \hat{\beta} \nabla_r \ln T \rightarrow \bar{\mathcal{E}} = \frac{1}{\hat{\sigma}} \bar{J}' + \frac{\hat{\beta}}{\hat{\sigma}} \nabla_r \ln T \quad (3.15)$$

$$\bar{Q} = \hat{\beta} \bar{\mathcal{E}} + \hat{\chi} \nabla_r \ln T$$

sau

$$\bar{\mathcal{E}} = \hat{\rho} \bar{J}' + \bar{S} \nabla_r T$$

unde

$$\hat{\rho} = \hat{\sigma}^{-1}; \quad \hat{S} = \frac{\hat{\beta} \hat{\sigma}^{-1}}{T}.$$

Folosind aceste notații expresia fluxului de căldură devine:

$$\vec{Q} = \hat{\beta} \hat{\rho} \vec{J} + \left( \hat{\beta} \hat{S} + \frac{\hat{\chi}}{T} \right) \cdot \nabla_{\vec{r}} T$$

sau încă

$$\vec{Q} = \hat{\pi} \vec{J} - \hat{K} \nabla_{\vec{r}} T \quad (3.16)$$

$$\text{unde} \quad \hat{\pi} = \hat{\sigma}^{-1} \cdot \hat{\beta}; \quad \hat{K} = -\frac{1}{T} (\hat{\beta}^2 \hat{\sigma}^{-1} + \hat{\chi})$$

Pentru topituri, în special metale lichide, tensorii de mai sus sunt scalari și au semnificațiile:  $\rho$  - rezistivitatea,  $S$  - puterea termoelectrică,  $\pi$  - coeficientul Peltier și  $K$  - conductibilitatea termică. Aceleași semnificații le au acești coeficienți pentru sistemele omogene și izotrope.

Din relațiile (3.13) și (3.14) se poate determina expresia coeficienților de transport mai ușor măsurabili,  $\sigma$  și  $S$ ,

$$\sigma = \frac{e^2}{4\pi^3} \int \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \tau(\mathbf{k}) \vec{v} \vec{v} d\vec{k},$$

dar  $d\vec{k} = 4\pi k^2 \frac{d\mathbf{k}}{dE} \cdot dE$  și ținând seama de definiția lui

$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{d\mathbf{k}} \quad \text{și} \quad \vec{v} \vec{v} = \frac{v^2}{3} \quad \text{rezultă}$$

$$\sigma = \int \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \cdot \sigma(E) dE \quad (3.17)$$

unde  $\sigma(E) = \frac{e}{12 \pi^3 \hbar} 4 \pi k^2 v \tau(k)$  este conductivitatea specifică energiei  $E$ .

Pentru  $S$  din relația (3.15) se obține

$$\begin{aligned}
 S &= \frac{\beta}{\sigma T} = - \frac{1}{e T} \frac{\int \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \tau(k) \cdot (E - \epsilon_F) v \cdot \frac{4 \pi k^2}{12 \pi^3 \hbar} dE}{\int \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \tau(k) \cdot v \cdot \frac{4 \pi k^2}{12 \pi^3 \hbar} dE} = \\
 &= - \frac{k_B}{e} \int \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \cdot \frac{\sigma(E)}{\sigma} \cdot \frac{E - \epsilon_F}{k_B T} dE
 \end{aligned} \tag{3.18}$$

unde  $k_B$  este constanta lui Boltzman. Se observă din (3.18) că semnul lui  $S$  depinde de tipul purtătorilor de sarcină.

Ecuatiile (3.17) și (3.18) sunt în general cunoscute sub numele de formulele Kubo-Greenwood. Trebuie remarcat faptul că aceste ecuații au un domeniu de validitate mai larg decât domeniul în care se aplică teoria Boltzmann a fenomenelor de transport. Ele rămân valabile și când mecanismele de transport sunt diferite așa cum este cazul în semiconductorii amorfi unde întâlnim un mecanism de transport pe stările extinse în benzi și un alt mecanism de transport pe stările localizate. Pentru a dovedi această validitate, în paragraful următor vom deduce formula conductivității electrice într-un caz general.

### 3.2 FORMULA KUBO - GREENWOOD

Coeficienții de transport  $\sigma$  și  $S$  pot fi obținuți din ecuația Kubo a conductivității  $\sigma(\omega)$  la frecvența  $\omega$ . Pentru aceasta vom considera un câmp electric  $(\mathcal{E}_x, 0, 0)$  cu  $\mathcal{E}_x = \text{Re} [\mathcal{E} \exp(-i\omega t)]$  ce acționează asupra semiconductorului. Densitatea de putere absorbită va fi,

$$P = |\mathcal{E}|^2 \sigma_1(\omega) / 2 \quad (3.19)$$

unde  $\sigma_1(\omega)$  reprezintă partea reală a conductivității  $\sigma(\omega)$ .

Perturbația hamiltonianului produsă de  $\mathcal{E}_x$  pentru un electron este  $e\mathcal{E}_x x$  și aceasta produce o rată a tranziției  $w_{mn}$  între orice pereche de stări unielelectronice  $m$  și  $n$  care poate fi calculată cu regula de aur Fermi,

$$\begin{aligned} w_{mn} &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n | H' | m \rangle|^2 \cdot [\delta(E_n - E_m - \hbar\omega) + \delta(E_n - E_m + \hbar\omega)] = \\ &= \frac{2\pi e^2}{\hbar} \cdot \frac{|\mathcal{E}|^2}{2} \cdot |\langle n | X | m \rangle|^2 [\delta(E_n - E_m - \hbar\omega) + \delta(E_n - E_m + \hbar\omega)] \end{aligned} \quad (3.20)$$

Puterea disipată corespunzătoare tranziției, dacă starea  $m$  este ocupată cu electroni, iar starea  $n$  este liberă, este  $w_{mn} (E_n - E_m)$ . În condiții de echilibru termic, probabilitatea ca starea  $m$  să fie ocupată cu electroni este  $f_m^0 = f(E_m)$  iar ca starea  $n$  să fie liberă este  $1 - f_n^0$ .

Așadar se poate scrie pentru un volum  $\Omega$ ,

$$\begin{aligned} P &= \frac{2\pi e^2}{\hbar \Omega} \cdot \frac{|\mathcal{E}|^2}{2} \sum_{m,n} |\langle n | X | m \rangle|^2 (E_n - E_m) f_m^0 (1 - f_n^0) * \\ &* [\delta(E_n - E_m - \hbar\omega) + \delta(E_n - E_m + \hbar\omega)] = \quad (3.21) \\ &= \frac{\pi e^2 \hbar \omega}{\hbar \Omega} |\mathcal{E}|^2 \sum_{m,n} |\langle n | X | m \rangle|^2 (f_m^0 - f_n^0) \delta(E_n - E_m - \hbar\omega) \end{aligned}$$

Comparând (3.19) cu (3.21) rezultă pentru  $\sigma_1(\omega)$  următoarea expresie,

$$\sigma_1(\omega) = \frac{2\pi e^2 \omega \hbar}{\hbar \Omega} \sum_{m,n} \left| \langle n | X | m \rangle \right|^2 (f_m^0 - f_n^0) \delta(E_n - E_m - \hbar \omega) \quad (3.22)$$

În aproximația unielectronică

$$[x, H] = \frac{1}{2 m_e^2} [x, p_x^2] = \frac{i \hbar}{m_e} p_x \quad , \quad (3.23)$$

unde H este hamiltonianul unielectronic iar  $m_e$ -masa electronului liber. Așadar putem scrie,

$$\langle n | x | m \rangle (E_n - E_m) = \frac{i \hbar}{m_e} \langle n | p_x | m \rangle \quad (3.24)$$

și (3.24) va avea forma

$$\sigma = - \frac{2\pi e^2 \hbar}{\Omega m_e^2} \sum_{m,n} \left| \langle n | p_x | m \rangle \right|^2 \delta(E_n - E_m - \hbar \omega) \cdot \frac{f_0(E_m) - f_0(E_m + \hbar \omega)}{\hbar \omega}$$

Calculând această expresie pentru  $\omega \rightarrow 0$  obținem:

$$\sigma = \sigma_1(0) = - \frac{2\pi \hbar e^2}{\Omega m_e^2} \sum_{m,n} \left| \langle n | p_x | m \rangle \right|^2 \delta(E_n - E_m) \cdot \frac{df_0(E_m)}{dE_m}$$

și ținând seama că variațiile macro se transformă în variații infinitesimale

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \cdot \sigma(E) dE$$

cu

$$\sigma(E) = \frac{2\pi e^2 \hbar}{\Omega m_e^2} \sum_{m,n} \left| \langle n | p_x | m \rangle \right|^2 \delta(E - E_m) \delta(E - E_n)$$

Dacă notăm cu,

$$N(E) = \frac{1}{\Omega} \sum_n \delta(E - E_n)$$

densitatea de stări conținând ambele orientări ale spinului și  $p_x^2(E)_{med}$  = media lui  $\left| \langle n | p_x | m \rangle \right|^2$  calculată cu factorii de pondere  $\delta(E - E_m) \delta(E - E_n)$ , atunci:

$$\sigma(E) = \frac{2\pi e^2 \hbar \Omega}{m_e^2} N^2(E) \left( p_x^2(E) \right)_{med} \quad (3.25)$$

Așadar  $\sigma(E)$  este determinată de elementele de matrice ale lui  $p_x$  între stările cu energia  $E$ . Din acest motiv trebuie să facem distincție între stările extinse descrise cu funcții de tip Bloch care se găsesc în volumul macroscopic  $\Omega$  și stările localizate confinate la volum microscopic ce există în sistemele dezordonate.

În capitolele precedente am văzut că aceste două tipuri de stări sunt separate prin pragurile de mobilitate. La  $T \rightarrow 0K$  conductivitatea  $\sigma$  se aproximează cu  $\sigma(\epsilon_F)$ . Dacă  $\epsilon_F$  este în regiunea stărilor localizate,  $\sigma(\epsilon_F) \rightarrow 0$  deoarece elementele de matrice  $\langle n | x | m \rangle$ , definite prin (3.24) sunt nule. Dacă  $\epsilon_F$  este în regiunea stărilor extinse  $\sigma(\epsilon_F) \neq 0$ , deoarece  $\langle n | x | m \rangle$  este divergent. Astfel sunt definite pragurile de mobilități. Pentru  $T \neq 0K$  aceste margini rămân și ele sunt caracterizate printr-o conductivitate de valoare minimă, care după Mott este,

$$\sigma_{\min} = \frac{e^2}{\hbar a} 0,026 = \frac{610}{a} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad (3.26)$$

unde  $a$  este distanța interatomică. Această situație o găsim în apropierea pragurilor de mobilitate. În zona stărilor localizate, la  $T \neq 0\text{K}$  există o conductivitate nenulă datorată mecanismului de transport prin hopping. Pentru stările delocalizate mecanismul de transport este cel standard și-l vom prezenta în cele ce urmează, pe scurt.

### 3.3. MODELUL STANDARD AL TRANSPORTULUI ELECTRONILOR, APLICAT CONDUȚIEI PE STĂRILE EXTINSE ÎN SEMICONDUCTORII AMORFI

În semiconductorii amorfi proprietățile de transport sunt determinate de purtătorii din stările delocalizate apropiate pseudogapului. La temperatura camerei acești purtători pot fi: goluri în stările extinse în banda de valență, sau electroni pe stările extinse în banda de conducție. Statistica utilizată în descrierea acestor fenomene este statistica semiconductorilor nedegenerați deoarece  $\varepsilon_F$  este localizat aproape de mijlocul benzii energetice interzise a mobilităților.

În cele ce urmează vom considera un material de tip  $n$  pentru care vom putea scrie  $f_0(\varepsilon_F) \cong \exp[\beta(\varepsilon_F - E)]$ . Înlocuind în relația Kubo-Greenwood

$$\sigma = - \int \left( \frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \sigma(E) dE = \beta \int \exp(\varepsilon_F - E) \sigma(E) dE \quad (3.27)$$



Pentru a putea explicita  $\sigma$  din (3.27) trebuie cunoscută  $\sigma(E)$ . Ecuația concentrației electronilor poate fi scrisă prin intermediul densității de stări  $N(E)$  astfel,

$$n = \frac{1}{4\pi^3} \int f \, d\vec{k} = \frac{1}{4\pi^3} \int f_0 \, d\vec{k} \quad ,$$

unde,

$$d\vec{k} = 4\pi k^2 \, dk = 4\pi k^2 \frac{1}{\frac{dE}{dk}} \cdot dE \quad ,$$

sau,

$$n = \int f_0 N(E) \, dE \quad \text{cu} \quad N(E) = \frac{4\pi k^2}{4\pi^3 \frac{dE}{dk}} \quad (3.28)$$

Diferențiind concentrația electronilor în raport cu  $\epsilon_F$  se obține,

$$\frac{dn}{d\epsilon_F} = - \int \frac{df_0}{d\epsilon} \cdot N(E) \, dE \quad (3.29)$$

Vom folosi această expresie în explicitarea curentului de difuzie din probă; în condiții izoterme densitatea de curent este

$$\vec{j} = \sigma \vec{\mathcal{E}} + \frac{1}{e} \sigma \nabla_{\vec{r}} \epsilon_F$$

unde primul termen reprezintă densitatea de curent datorată câmpului electric iar pentru al doilea termen vom face transformarea

$$\nabla_{\mathbf{r}} \epsilon_{\mathbf{F}} = \nabla_{\mathbf{r}} \mathbf{n} \cdot \frac{d \epsilon_{\mathbf{F}}}{d \mathbf{n}} \Rightarrow \frac{1}{e} \sigma \nabla_{\mathbf{r}} \epsilon_{\mathbf{F}} = \frac{1}{e} \sigma \frac{d \epsilon_{\mathbf{F}}}{d \mathbf{n}} \nabla_{\mathbf{r}} \mathbf{n},$$

ceea ce ne îndreptățește să numim acest termen, densitate de curent datorat difuziei purtătorilor. Scriind acest termen sub forma

$$\mathbf{j}_{\text{dif}} = e \mathbf{D} \nabla \mathbf{n},$$

Se obține pentru coeficientul de difuzie relația Einstein

$$\frac{1}{e} \sigma \frac{d \epsilon_{\mathbf{F}}}{d \mathbf{n}} = e \mathbf{D}, \quad (3.30)$$

și înlocuind (3.29) vom putea scrie

$$\sigma = \int \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{E}} \right) \sigma(\mathbf{E}) d\mathbf{E} = \int \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{E}} \right) \cdot e^2 \mathbf{D}(\mathbf{E}) \mathbf{N}(\mathbf{E}) d\mathbf{E},$$

ceea ce înseamnă că

$$\sigma(\mathbf{E}) = e^2 \mathbf{D}(\mathbf{E}) \mathbf{N}(\mathbf{E}). \quad (3.31)$$

Astfel pentru semiconductorul amorf de tip n putem scrie

$$\sigma = \int \exp[\beta (\epsilon_{\mathbf{F}} - \mathbf{E})] e \mathbf{N}(\mathbf{E}) \mu(\mathbf{E}) d\mathbf{E}$$

unde

$$\mu(\mathbf{E}) = \frac{e \mathbf{D}(\mathbf{E})}{k_B T}$$

reprezintă mobilitatea la energia E.

Dacă ținem seama de expresia (3.28) a concentrației purtătorilor în care vom înlocui  $f_0$  cu funcția Maxwell-Boltzmann, specifică sistemelor nedegenerate, se obține,

$$\frac{\sigma}{n e} = \frac{\int \exp(\epsilon_F - E) N(E) \mu(E) dE}{\int \exp(\epsilon_F - E) N(E) dE} = \langle \mu \rangle$$

unde  $\langle \mu \rangle$  reprezintă media mobilității.

Așadar pentru sisteme în care predomină curenții de difuzie, conductivitatea electrică este dată de relația,

$$\sigma = n e \langle \mu \rangle \quad (3.32)$$

În tratările cele mai simple, având în vedere faptul că distribuția densității de stări  $N(E)$  de deasupra lui  $E_c$  nu se schimbă semnificativ pe distanțe energetice de ordinul  $k_B T$ , ținând seama și de pragul de mobilitate, se poate scrie,

$$\sigma = \begin{cases} \sigma(E_c) & \text{daca } E > E_c \\ 0 & \text{daca } E < E_c \end{cases}$$

ceea ce înseamnă că,

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma(E_c) \int_{E_c}^{\infty} -\exp[\beta(\epsilon_F - E)] d[\beta(\epsilon_F - E)] = \\ &= \sigma(E_c) \exp[\beta(\epsilon_F - E_c)] \end{aligned}$$

adică,

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_c - \epsilon_F}{k_B T}\right) \quad (3.33)$$

unde se observă că  $\sigma_0$  este independent de temperatură. O dependență asemănătoare a conductivității de temperatură se obține și pentru curentul de drift .

Aplicând un câmp electric extern de intensitate  $\mathcal{E}$  semiconductorului, peste mișcarea termică aleatoare specifică temperaturii  $T$  se va suprapune o mișcare direcționată paralel cu câmpul, mișcare pentru care se definește mobilitatea de drift pe stările extinse,

$$|\vec{v}| = \mu_{\text{ext}} |\vec{\mathcal{E}}| \quad (3.34)$$

Vom face în acest moment o ipoteză simplificatoare care presupune că mobilitatea este aceeași pentru toți purtătorii din stările extinse, și este nulă pentru purtătorii din stările localizate. În condiții izoterme și fără gradient al nivelului Fermi putem scrie,

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

Pornind de la definiția densității de curent,

$$\vec{j} = n e \vec{v} = n e \mu_{\text{ext}} \vec{\mathcal{E}} ,$$

unde,

$$n = \int_{E_c}^{\infty} \exp[\beta(\epsilon_F - E)] N(E) dE = N(E_c) k_B T \exp\left(\frac{\epsilon_F - E_c}{k_B T}\right)$$

este calculat în ipoteza unei distribuții constante a densității de stări deasupra lui  $E_c$  pe distanțe de ordinul  $k_B T$ . Așadar,

$$\vec{j} = e N(E_c) k_B T \exp\left(\frac{\epsilon_F - E_c}{k_B T}\right) \cdot \mu_{\text{ext}} \cdot \vec{\mathcal{E}} , \quad (3.35)$$

iar,

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_c - \epsilon_F}{k_B T}\right) , \quad (3.36)$$

cu, 
$$\sigma_0 = e \mu_{\text{ext}} N_C,$$

unde,

$$N_C = N(E_C) k_B T, \quad (3.37)$$

definește densitatea efectivă a stărilor extinse din banda de conducție. Deoarece mobilitatea purtătorilor rezultă ca un compromis între mișcarea de agitație termică și acțiunea câmpului extern, se poate considera în primă aproximație,

$$\mu_{\text{ext}} \sim 1/T, \quad (3.38)$$

și ținând seama de definiția lui  $N_C$  (3.37) rezultă că factorul microscopic al conductivității,  $\sigma_0$ , este independent de temperatură.

Dacă reprezentăm grafic (3.33) sau (3.36) sub forma  $\ln \sigma = f(1/T)$  vom obține o linie dreaptă de pantă  $\frac{E_C - \varepsilon_F}{k_B}$  ceea ce permite evaluarea poziției nivelului Fermi față de pragul mobilității către banda de conducție. De obicei se notează,

$$E_\sigma = E_C - \varepsilon_F \quad (3.39)$$

și această mărime se numește energie de activare a conducției. Trebuie remarcat că în calculele de mai sus am presupus  $E_C$  și  $\varepsilon_F$  independente de temperatură, fapt neadevărat în realitate. Nivelului Fermi îi este specifică așa numita derivă termică și ca atare pentru o temperatură  $T$ ,

$$\varepsilon_F(T) = \varepsilon_F(0) + \delta_F T \quad (3.40a)$$

iar marginea mobilității  $E_C$  se consideră că variază cu temperatura după o lege asemănătoare

$$E_C(T) = E_C(0) - \delta_C T \quad (3.40b)$$

unde  $\delta_F$  și  $\delta_C$  reprezintă coeficienții de variație cu temperatura a nivelelor energetice. Așadar energia de activare termică,

$$E_G = E_C(T) - \varepsilon_F(T) = E_C(0) - \varepsilon_F(0) - T(\delta_C + \delta_F)$$

va conduce la o variație cu temperatura a conductivității electrice de forma,

$$\sigma = e N_c \mu \exp\left(\frac{\delta_C + \delta_F}{k_B}\right) \exp\left(\frac{\varepsilon_F(0) - E_C(0)}{k_B T}\right), \quad (3.41a)$$

sau încă,

$$\sigma_0 = e N_c \mu \exp\left(\frac{\delta_C + \delta_F}{k_B}\right), \quad (3.41b)$$

ceea ce înseamnă că parametrii  $\delta_F$  și  $\delta_C$  vor determina comportarea lui  $\sigma_0$  în raport cu temperatura. Dacă se consideră ca referință pentru energie punctul în care coada de stări a benzii de conducție intersectează axa abscisei,  $E_A$  (vezi fig. 37), din (3.40a) se observă că

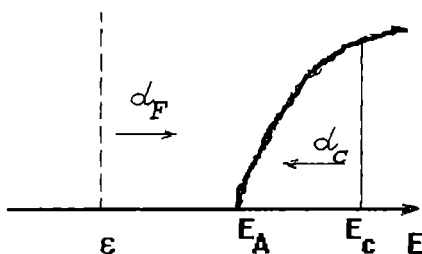
$$\delta_F = - \frac{\partial (E_A - \varepsilon_F)}{\partial T} \quad (3.42)$$

unde  $E_A$  este independentă de temperatură. Pentru probele nedopate variația cu temperatura a nivelului Fermi este evaluată prin (3.42) la o valoare de aproximativ  $1.2 \times 10^{-4}$  eV/K. Pentru calculul lui  $\delta_C$ , Spear și alții [41] propun un model care are la bază următoarele idei.

Dacă  $J(E)$  este suprapunerea stărilor din punct de vedere energetic, autorii propun pentru ea expresia,

$$J(E) = I \exp[-\alpha R(E)], \quad (3.43)$$

unde  $R(E)$  reprezintă distanța medie între pozițiile vecine ce sunt



**Fig 37. Schema energetică pentru calculul variației conductivității electrice cu temperatura**

corespunzătoare stărilor electronilor de energie  $E$ , iar  $\alpha^{-1}$  este extensia funcției de undă electronice în jurul unei astfel de poziții. Introducând potențialul de dezordine  $V_0$ ,  $R(E)$  poate fi modelat prin relația,

$$R(E) \equiv [g(E)]^{-1/3}, \quad (3.44)$$

unde  $g(E)$  este distribuția densității de stări. În timp, datorită vibrațiilor termice ale atomilor, această medie variază conform relației,

$$R(E,t) = R(E) + A \sin \omega t, \quad (3.45)$$

unde  $A$  este amplitudinea vibrațiilor termice, care pentru oscilații simple are expresia  $A = \sqrt{\frac{2kT}{m\omega^2}}$ , iar  $\omega$  pulsația acestor vibrații. Este

posibil ca odată cu creșterea temperaturii să aibă loc o creștere în timp a mediei  $\bar{J}$  datorită creșterii vibrațiilor termice ale structurii. Presupunând că  $A \ll \alpha^{-1}$  se obține pentru media temporală,

$$\bar{J}(\mathbf{E}, T) = I e^{-\alpha R(\mathbf{E})} \left( 1 + \frac{k \alpha^2}{2 m \omega^2} T \right) = J_0 (1 + \gamma T) \quad (3.46)$$

Considerând  $V_0$  constant pentru domeniul energiei de interes, și ținând seama de faptul că orice creștere a temperaturii, care în particular va mări suprapunerea funcției de undă, va deplasa pragul mobilităților la o energie corespunzătoare unei distanțe medii mai mari dintre atomi, putem scrie

$$d\bar{J}(\mathbf{E}, T) = \left( \frac{\partial \bar{J}}{\partial T} \right)_{\mathbf{E}} dT + \left( \frac{\partial \bar{J}}{\partial \mathbf{E}} \right)_{T} d\mathbf{E} = 0 \quad (3.47)$$

deoarece

$$\frac{J(\mathbf{E}_c)}{V_0} = \text{const.}$$

Rezultă,

$$\frac{d\mathbf{E}_c}{dT} = - \frac{\left( \frac{\partial \bar{J}}{\partial T} \right)_{\mathbf{E}}}{\left( \frac{\partial \bar{J}}{\partial \mathbf{E}} \right)_{T}} = - \frac{\gamma}{1 + \gamma} \frac{J_0}{\left( \frac{\partial J_0}{\partial \mathbf{E}} \right)_{\mathbf{E}_c}} \quad (3.48)$$

dar,

$$\begin{aligned} \frac{\partial J_0}{\partial \mathbf{E}} &= \frac{\partial J_0}{\partial R} \cdot \frac{\partial R}{\partial \mathbf{g}} \cdot \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial \mathbf{E}} = \\ &= -\alpha J_0 \left( -\frac{1}{3} \right) [\mathbf{g}(\mathbf{E}) V_0]^{-\frac{4}{3}} V_0 \cdot \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial \mathbf{E}} = \frac{\alpha J_0}{3 \mathbf{g}(\mathbf{E})} R(\mathbf{E}) \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial \mathbf{E}} \end{aligned}$$

Revenind în (3.47) se obține



$$-\frac{dE_c}{dT} = \frac{\gamma}{1 + \gamma T} \left( \frac{3 J_0 g(E)}{\alpha J_0 R(E) \frac{\partial g}{\partial E}} \right)_{E_c}$$

sau încă,

$$\delta_c = \frac{dE_c}{dT} = -\frac{3\gamma}{1 + \gamma T} \left[ \frac{\alpha^{-1}}{R(E)} \right]_{E_c} \cdot \left[ \frac{g(E)}{\frac{\partial g(E)}{\partial E}} \right]_{E_c} \quad (3.49)$$

Studiind expresia (3.49) constatăm următoarele: semnul minus arată că pragul mobilităților se va deplasa în josul cozii benzii de conducție (deci în sensul delocalizării stărilor), în regiunea unde densitatea de stări,  $g(E)$ , este mai mică. De asemenea se observă că această variație constă din trei componente: un termen ușor dependent de temperatură ; un al doilea  $\left[ \frac{\alpha^{-1}}{R(E)} \right]_{E_c}$  este slab dependent de

energie și un al treilea ce poate fi evaluat din datele experimentale de distribuție a densității de stări. Aproximând densitatea de stări prin

$$g(E) = g(E_A) + \frac{\partial g}{\partial E} (E - E_A) = \frac{\partial g}{\partial E} (E - E_A)$$

datorită definiției energiei  $E_A$ , rezultă

$$\delta_c = \frac{3\gamma}{1 + \gamma T} \left[ \frac{\alpha^{-1}}{R(E)} \right]_{E_c} [E_c(T) - E_A] ,$$

și cum  $E_c(T) = E_c(0) + \delta_c T$  notând cu  $r = \frac{\alpha^{-1}}{R(E)} \Big|_{E_c}$  rezultă,

$$\delta_c = \frac{\frac{3\gamma r [E_c(0) - E_A]}{1 + \gamma T}}{1 + \frac{3\gamma r T}{1 + \gamma T}}$$

Așadar,

$$\delta_c = \frac{3\gamma r [E_c(0) - E(A)]}{1 + \gamma T(1 + 3r)} \quad (3.50)$$

Evident această expresie este destul de greoaie pentru prelucrarea datelor experimentale, mai ales datorită mărimilor  $\gamma$  și  $r$ . Din măsurători de conductivitate la temperaturi înalte, s-a tras concluzia că (3.50) poate fi aproximată cu, [42],

$$\delta_c = G k_B [E_c(0) - E_A] \quad (3.51)$$

unde  $G = 27eV$  este o valoare medie acceptată în general de literatura de specialitate .

Revenind acum la expresia factorului preexponențial  $\sigma_0$  putem scrie,

$$\ln \sigma_0 = \ln \left[ e N_c \mu e^{\frac{\delta_F}{k_B}} \right] + G [E_c(0) - E_A] .$$

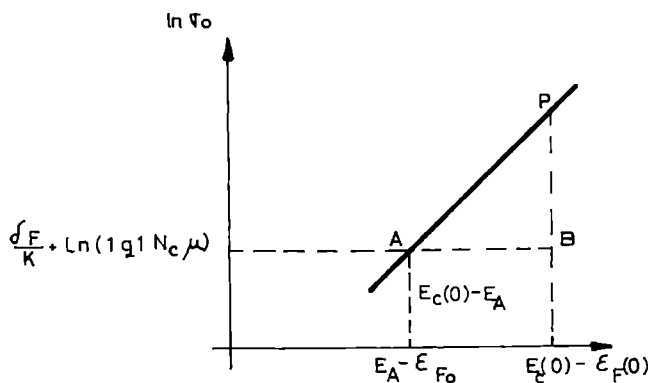
Cum de obicei ne interesează  $E_c(0) - \epsilon_F(0)$  pentru a avea energia de activare termică, se poate scrie

$$E_c(0) - \epsilon_F(0) = E_c(0) - E_A + (E_A - \epsilon_F(0))$$

și deci,

$$\ln \sigma_0 = \ln \left[ e N_C \mu e^{\frac{\delta_F}{k_B}} \right] - G \left[ E_A - \epsilon_{F_0} \right] + G E_G \quad (3.52)$$

Reprezentând grafic  $\ln \sigma = f(E_G)$  se obține o dreaptă ca în fig.38.  $E_A - \epsilon_{F_0}(0)$  se determină astfel: se duce orizontala corespunzătoare valorii  $\ln[e N_C \mu \exp(\delta_F/k_B)]$  și intersecția ei cu panta  $G$  (a cărei valoare o cunoaștem) printr-un punct experimental  $P$ , determină punctul  $A$ . Distanța  $AB$  reprezintă  $E_G(0) - E_A$ , adică lățimea cozii benzii de conducție la  $T = 0K$ .



**Fig 38. Determinarea lărgimii cozii benzii de conducție din măsurători de conductivitate având ca parametru temperatura.**

Pentru situația în care semiconductorul este de tip p, se poate dezvolta un formalism asemănător pentru conducția de goluri.

În primă aproximație ( $\sigma_0 = \sigma_{\min}$ ) se poate determina mobilitatea purtătorilor de sarcină pe stările extinse:  $\mu_{\text{ext}} = \sigma_{\min} / e N(E_c)$ , ceea ce conduce la o valoare de  $10 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ .

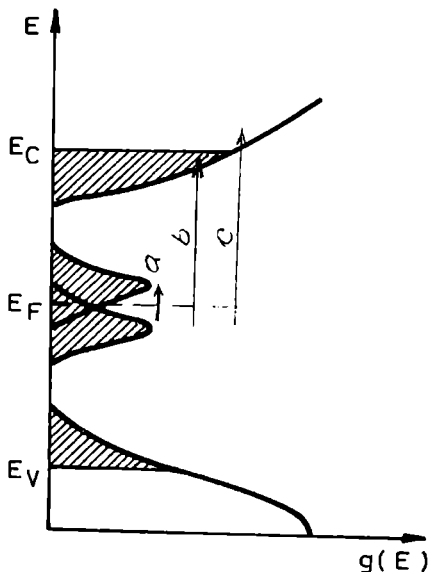
### 3.4. MECANISMUL CONDUȚIEI PRIN HOPPING

Între stările localizate ale semiconductorului are loc de asemenea o deplasare a purtătorilor de sarcină, chiar dacă în modelul standard prin (3.33) s-a postulat conductivitate nulă pentru stările  $E < E_C$ . Evident această deplasare are o contribuție la conductivitatea totală a probei. Deosebit este aici mecanismul de conducție care, de această dată, presupune "hopping-ul" electronilor din stările ocupate pe stările goale.

Deoarece vom considera o distribuție a densității de stări asemănătoare celei Mott-Davis vom deosebi:

a) conducție pe stările din cozile de benzi

b) conducție pe stările din mijlocul pseudogap-ului (din jurul nivelului Fermi)



**Fig.39 Diferite mecanisme de conducție electronică specifică semiconductorului amorf**

### 3.4A. CONDUCTIVITATEA PE STĂRILE LOCALIZATE ÎN COZILE DE BENZI

Stările din cozile benzilor, generate de dezordinea structurală, sunt situate în intervalul energetic  $E_A \langle E \langle E_C$ , pentru banda de conducție și în intervalul  $E_n \langle E \langle E_B$ , pentru banda de conducție (fig 39).

Pentru o energie arbitrară  $E=E_x$  vom aplica relația (3.31)

$$\sigma(E_x) = e^2 D(E_x) N(E_x) \quad (3.53)$$

unde coeficientul de difuzie este dat de relația,

$$D = \frac{1}{6} \gamma_f R^2 \exp\left(-\frac{W_1}{k_B T}\right), \quad (3.54)$$

cu  $\gamma_f$  = frecvența fononilor,  $R$  = distanța de hopping,  $W_1$  = diferența energetică dintre stările între care are loc hoppingul (conform [43]).  
Cu ajutorul relației Einstein, rezultă pentru mobilitatea de hopping,

$$\mu_{\text{hop}} = \frac{1}{6} \gamma_f \left(\frac{e R^2}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{W_1}{k_B T}\right) \quad (3.55)$$

Revenind în  $\sigma(E_x)$  dată de (3.53) rezultă

$$\sigma(E_x) = e N(E_x) k_B T \mu_{\text{hop}},$$

expresie care înlocuită în formula Kubo-Greenwood conduce la,

$$\sigma = e \mu_{\text{hop}} k_B T \int_{E_A}^{\infty} \frac{1}{k_B T} N(E_x) \exp\left(\frac{\epsilon_F - E}{k_B T}\right) dE .$$

Cum am presupus un nivel  $E=E_x$ , rezultă  $N(E) \neq 0$  numai pentru  $E=E_x$ , ceea ce înseamnă:

$$\sigma = e \mu_{\text{hop}}^0 k_B T N(E_x) \exp\left(-\frac{E_x - \epsilon_F + W_1}{k_B T}\right) \quad (3.56)$$

cu

$$\mu_{\text{hop}}^0 = \frac{1}{6} v_f \frac{e R^2}{k_B T}$$

Dependența de temperatură a conductivității pe stările din cozile benzilor se poate obține relativ ușor din (3.56) dacă considerăm  $(E_x - \epsilon_F)_T = (E_x - \epsilon_F)_0 - \delta T$ , adică,

$$\sigma_{\text{hop}}(T) = \sigma_1 \exp\left(-\frac{E_x - \epsilon_F + W_1}{k_B T}\right) \quad (3.56')$$

unde

$$\sigma_1 = e \mu_{\text{hop}} k_B T N(E_x) \exp\left(\frac{\delta}{k_B}\right)$$

### 3.4B. CONDUCTIVITATEA PE STĂRILE LOCALIZATE ÎN JURUL NIVELULUI FERMI

Între stările localizate în mijlocul pseudogap-ului ( $E_A < E < E_B$ ) poate avea loc un schimb de purtători (tunelare), ceea ce implică o nouă cale de conducție electrică. Probabilitatea ca un purtător să sară dintr-o stare localizată în această regiune, pe o alta de energie mai mare depinde de:

- 1)  $\exp(-W_2/k_B T)$ , unde  $W_2$ - distanța energetică între cele două stări;
- 2)  $\gamma_{ph}$ , spectrul fonic;
- 3)  $\exp(-2r/\xi_{loc})$ , suprapunerea funcțiilor de undă,  $n$  fiind distanța ce separă stările localizate iar  $\xi_{loc}$  reprezintă lungimea de localizare. Această lungime a fost introdusă pentru a descrie scăderea funcției de undă care este o combinație liniară a stărilor de legătură și antilegătură.

În absența unui câmp electric extern, în condiții de echilibru termic și în aproximația unui singur electron rata de transfer între pozițiile  $i$  și  $j$  cu  $W_2 = E_j - E_i$  este dată de expresia,

$$w_{ij}^0 = \gamma_f \exp\left(-\frac{2r}{\xi_{loc}}\right) \exp\left(-\frac{W_2}{k_B T}\right), \quad (3.57)$$

iar în prezența câmpului extern această rată pentru tranziția  $i \rightarrow j$  devine,

$$w_{ji} = \gamma_f \exp\left(-\frac{2r}{\xi_{loc}}\right) \exp\left(-\frac{W_2 - e \mathcal{E} r / 2}{k_B T}\right),$$

iar pentru tranziția  $j \rightarrow i$

$$w_{ji} = \gamma_f \exp\left(-\frac{2r}{\xi_{loc}}\right) \exp\left(-\frac{W_2 + e \mathcal{E} r / 2}{k_B T}\right),$$

ceea ce înseamnă o rată netă de transfer,

$$\Delta w_{ij} = w_{ij} - w_{ji} = 2 \gamma_f \exp\left(-\frac{2r}{\xi_{loc}}\right) \exp\left(-\frac{W_2}{k_B T}\right) \operatorname{sh} \frac{e \mathcal{E} r}{2 k_B T} \quad (3.58)$$

Dacă se presupune domeniul câmpurilor slabe, ceea ce se traduce din punct de vedere energetic prin  $e \mathcal{E} r \ll k_B T$ , dacă reținem din dezvoltarea în serie Mac-Laurin,

$$\text{sh } x = \frac{x}{1!} + \frac{x^3}{3!} + \dots + \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!} ,$$

numai primul termen, relația (3.58) va avea forma,

$$\Delta w_{1j} = \gamma_f \exp\left(-\frac{2r}{\xi_{loc}}\right) \exp\left(-\frac{W_2}{k_B T}\right) \frac{e \mathcal{E} r}{2 k_B T} \quad (3.58')$$

Având rata netă de salt, rezultă pentru densitatea de curent,

$$\mathbf{j} = e N(E) k T \cdot \mathbf{r} \cdot \Delta w_{1j} ,$$

sau încă,

$$\mathbf{j} = e^2 N(E) \cdot \mathbf{r}^2 \cdot \gamma_f \exp\left(-\frac{2r}{\xi_{loc}} - \frac{W_2}{k_B T}\right) \mathcal{E} ,$$

de unde rezultă pentru stările din jurul nivelului Fermi conductivitatea

$$\sigma = e^2 r^2 \gamma_f N(\epsilon_F) \exp\left(-\frac{2r}{\xi_{loc}} - \frac{W_2}{k_B T}\right) \quad (3.59)$$

Cu cât temperatura este mai mică, numărul și energia fononilor descrește și salturile energetice asistate de fonon vor deveni în mod progresiv mai puțin favorabile. Purtătorii vor tinde să sară pe distanțe mai mari pentru a găsi poziții convenabile din punct de vedere energetic. Acest tip de hopping se numește hopping de

domeniu variabil. Factorul  $\exp\left(-\frac{2r}{\xi_{loc}} - \frac{W_2}{k T}\right)$  nu va avea maximul

valorii sale pentru vecinii cei mai apropiați. Pentru a găsi cea mai probabilă distanță de hopping Mott procedează la o optimizare a procesului. Acesta este următorul. Dacă  $N(W)$  este densitatea de stări



pe unitatea de volum și pe unitatea de energie, atunci numărul de stări cu diferența energetică  $W$  față de referință aflate la distanța  $n$  de atomul particular, este

$$\frac{4\pi}{3} r^3 N(W) \cdot W$$

Electronul poate părăsi poziția sa numai dacă numărul de poziții accesibile este cel puțin unu. Ținând seama de acest lucru putem scrie pentru energia medie,  $W_2$ , dintre pozițiile din jurul nivelului Fermi,

$$W_2 = \frac{3}{4 \pi r^3 N(\epsilon_F) k_B T} \quad , \quad (3.60)$$

ceea ce înseamnă pentru exponentul din (3.59)

$$\zeta = \frac{2r}{\xi_{loc}} + \frac{3}{4 \pi r^3 N(\epsilon_F) k_B T} \quad .$$

Minimizarea acestui exponent conduce la un optim al distanței de hopping definit de,

$$\frac{d\zeta}{dr} = 0 \Rightarrow r = \sqrt[4]{\frac{9 \xi_{loc}}{8 \pi N(\epsilon_F) k_B T}} \quad .$$

În aceste condiții  $I$  devine

$$\zeta = \frac{8}{\xi_{loc}^{\frac{3}{4}} (\pi N(\epsilon_F) \cdot k_B T)^{\frac{1}{4}} \cdot 9^{\frac{1}{4}}} \quad ,$$

și deci,

$$\zeta = \frac{B}{T^{1/4}} \quad (3.61)$$

unde

$$B = \left[ \frac{8^3}{9 \pi N(\epsilon_F) k_B \xi_{loc}^3} \right]^{1/4}$$

Astfel rezultă,

$$\sigma = \sigma_{02} \exp\left(-\frac{B}{T^{1/4}}\right) \quad (3.62)$$

binecunoscuta *lege Mott*.

Se observă că,

$$\sigma_{02} = e^2 r^2 \gamma_f N(\epsilon_F) = e^2 \gamma_f N(\epsilon_F) \sqrt{\frac{9 \xi_{loc}}{8 \pi N(\epsilon_F) k_B T}} = \frac{A}{\sqrt{T}} ;$$

Așadar,

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{B}{T^{1/4}}\right)$$

În sistemul de axe  $\ln(\sigma T^{1/2}) = f\left(\frac{1}{T^{1/4}}\right)$  obținem o dreaptă cu panta,

$$\alpha = \left[ \frac{8^3}{9 \pi N(\epsilon_F) k_B \xi_{loc}^3} \right]^{1/4}$$

și ordonata la origine,

$$\beta = \left( \frac{9 e^4 \gamma^2 r \xi_{\text{loc}} N(\epsilon_F)}{8 \pi k_B} \right)^{\frac{1}{2}}$$

relații care, pentru un spectru fononic cunoscut, permit determinarea densității de stări  $N(\epsilon_F)$  și a lungimii de localizare  $\xi_{\text{loc}}$ . De asemenea se poate determina și distanța de hopping  $r$ . Ca valori orientative, pentru  $N(\epsilon_F) = 10^{19} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ , cu  $\xi_{\text{loc}} = 10 \text{\AA}$  rezultă la  $T = 100 \text{K}$ ,  $r = 80 \text{\AA}$ .

Dacă localizarea este puternică ( $r/\xi_{\text{loc}} \gg 1$ ) atunci este de așteptat ca distanța de hopping să fie mică, aceasta având loc între vecinii cei mai apropiați. În această ipoteză din (3.59) vom reține o dependență de tipul,

$$\sigma = \sigma_{03} \exp\left(-\frac{W_2}{k_B T}\right), \quad (3.63)$$

unde

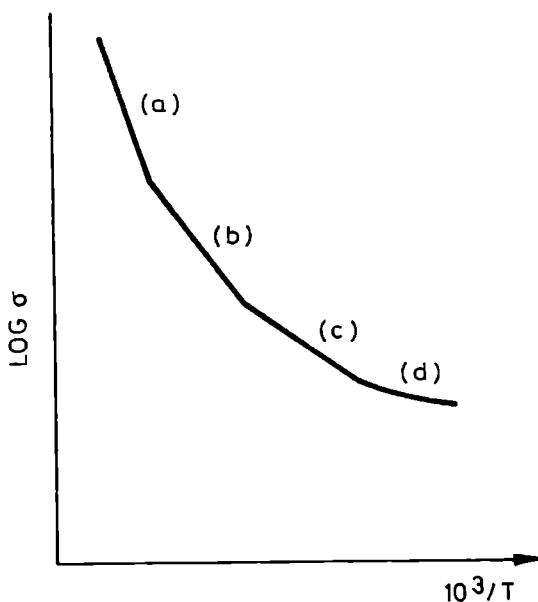
$$\sigma_{03} = e^2 r^2 \gamma_f N(\epsilon_F) \exp\left(-\frac{2r}{\xi_{\text{loc}}}\right) \cong e^2 a^2 \gamma_f N(\epsilon_F) \exp\left(-\frac{2a}{\xi_{\text{loc}}}\right)$$

iar  $a$  este distanța interatomică.

Din cele expuse mai sus, rezultă pentru  $\sigma$  o relație de forma,

$$\begin{aligned} \sigma = & \sigma_0 e^{\frac{\delta}{k_B}} \exp\left(-\frac{E_c - \epsilon_F}{k_B T}\right) + \sigma_{01} \exp\left(-\frac{E_X - \epsilon_F + W_1}{k_B T}\right) + \\ & + \sigma_{03} \exp\left(-\frac{W_2}{k_B T}\right) \end{aligned}$$

ceea ce în reprezentarea  $\ln \sigma = f(10^3/T)$  înseamnă fig. 40.



**Fig 40. Dependența de inversul temperaturii a conductivității electronice a unui semiconductor amorf, specifică diferitelor mecanisme de conducție**

### **3.5. MECANISMUL DE HOPPING PRIN PRISMA TEORIEI PERCOLAȚIEI**

Înainte de a prezenta teoria percolației, teorie ce are la bază pentru tratarea conducției prin hopping imaginea semiconductorului amorf sub forma unei rețele de conductanțe, vom face o trecere în revistă a circuitului echivalent Miller-Abrahams atașat amorfului.

Vom presupune că stările localizate sunt ocupate numai de un electron. Fie  $f_i$  și  $w_{ij}$  probabilitatea de ocupare a poziției  $i$  și respectiv rata tranziției din  $i$  în  $j$ . În aceste condiții variația în timp a probabilității de ocupare va fi

$$\frac{df_i}{dt} = \sum_j [f_j(1-f_i)w_{ji} - f_i(1-f_j)w_{ij}] \quad (3.64)$$

Fie  $E_i$  energia neperturbată a poziției  $i$  și  $U_i$  perturbația asociată acestei poziții atunci când se aplică un câmp. Presupunând că  $w_{ij}$  satisface principiul echilibrului detaliat conform relației (3.5), pentru câmpuri mici se poate scrie,

$$\frac{w_{ij}}{w_{ji}} = \exp[\beta(E_i + U_i - E_j - U_j)] \cong \exp[\beta(E_i - E_j)][1 + \beta(U_i - U_j)] \quad (3.65)$$

Dacă  $U_i = 0$  pentru orice  $i$ , atunci  $f_i = f_i^0$  unde

$$f_i^0 = \left\{ 1 + \frac{1}{2} \exp[\beta(E_i - \epsilon_F)] \right\}^{-1},$$

iar factorul  $1/2$  este datorat faptului că spinul electronului ce ocupă starea  $i$  poate avea orice orientare.

Când  $U_i \neq 0$ , este convenabil să scriem

$$f_i = f_i^0 - \frac{df_i^0}{dE_i} \Phi_i \quad (3.66)$$

unde  $\Phi_i$  trebuie determinat. Înlocuind (3.65) și (3.66) în (3.64) și neglijând produsele de tip  $\Phi U$  sau cele ce au  $\Phi$  și  $U$  la ordine superioare, se obține

$$-\frac{df_i^0}{dE_i} \frac{d\Phi_i}{dt} = \sum_j w_{ij} \beta f_i^0 (1-f_i^0) [\Phi_j - \Phi_i + U_j - U_i] .$$

Dacă definim perturbația  $U_m = e \mathcal{E} x_m$ , unde  $\mathcal{E}$  este un câmp uniform aplicat de-a lungul axei pozitive  $Ox$ , rezultă,

$$-\frac{df_i^0}{dE_i} \frac{d\Phi_i}{dt} = \sum_j w_{ij} \beta f_i^0 (1 - f_i^0) [e \mathcal{E} x_j + \Phi_j - (e \mathcal{E} x_i + \Phi_i)]$$

relație care după câteva calcule simple poate fi pusă sub forma,

$$\begin{aligned} & -e^2 \frac{df_i^0}{dE_i} \frac{d}{dt} \left[ \mathcal{E} x_i - \left( \mathcal{E} x_i + \frac{\Phi_i}{e} \right) \right] = \\ & = \sum_j e^2 \beta f_i^0 (1 - f_i^0) w_{ij}^0 \left[ - \left( \mathcal{E} x_j + \frac{\Phi_j}{e} \right) + \left( \mathcal{E} x_i + \frac{\Phi_i}{e} \right) \right] \end{aligned}$$

În această relație  $w_{ij}^0$  reprezintă valoarea de echilibru a lui  $w_{ij}$  care depinde de  $U_i$ . Dacă facem notațiile

$$\begin{aligned} C_i &= -e^2 \frac{df_i^0}{dE_i} \\ g_{ij} &= e^2 \beta f_i^0 (1 - f_i^0) w_{ij}^0 \\ V_i &= -(\mathcal{E} x_i + \Phi_i/e) \end{aligned} \quad (3.67)$$

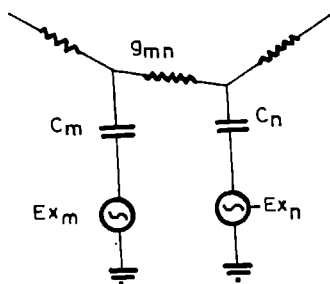
relația de mai sus devine,

$$C_i \frac{d}{dt} (V_i + \mathcal{E} x_i) = \sum_j g_{ij} (V_j - V_i) \quad (3.68)$$

Aceste ecuații au o interpretare simplă. Astfel se observă că (3.65) și (3.66) dau mărimea  $\Phi_i$ , care poate fi privită ca schimbarea locală a potențialului chimic în poziția  $i$ . Așadar  $V_i$  în ecuația (3.67) este schimbarea locală a potențialului electrochimic  $\Phi_i + e \mathcal{E} x_i$

multiplicat cu  $1/e$ . Vom spun că  $V_i$  reprezintă potențialul la poziția  $i$ . Curentul de particule care curge de la  $j$  la  $i$  este proporțional cu diferența potențialelor electrochimice între cele două poziții. În (3.68) s-a introdus factorul  $-e$  ce reprezintă curentul electric din  $j$  în  $i$  și apare ca fiind  $g_{ij} (V_j - V_i)$  unde  $g_{ij}$  este conductanța. Din relația ce definește echilibrul detaliat rezultă,  $g_{ij} = g_{ji}$  când câmpul electric este nul.

După cum se observă membrul stâng al ecuației (3.68) reprezintă rata de schimbare în timp a sarcinii electrice în punctul  $i$ , și astfel  $C_i$  este o mărime interpretată ca o capacitate. Cu alte cuvinte (3.68) reprezintă ecuațiile Kirchhoff pentru o rețea RC prezentată în fig. 41.



**Fig.41. Modelul Abrahams - Miller al amorfului**

Această metodă a fost propusă de Miller și Abrahams [29]. Având această imagine a diferenței de potențial dintre punctele de hopping, și utilizând (3.58') și (3.57), observăm că, pentru rata netă de hopping, în prezența unui câmp electric  $\mathcal{E} = (V_i^{int} - V_j^{int})/r$ , unde  $V_i^{int}$  reprezintă suma potențialului aplicat și a potențialului electrochimic, putem scrie,

$$\Delta w_{ij} = e \beta w_{ij}^0 (V_i^{int} - V_j^{int}) \quad (3.69)$$

unde  $\beta = 1/k_B T$  iar pentru densitatea de curent

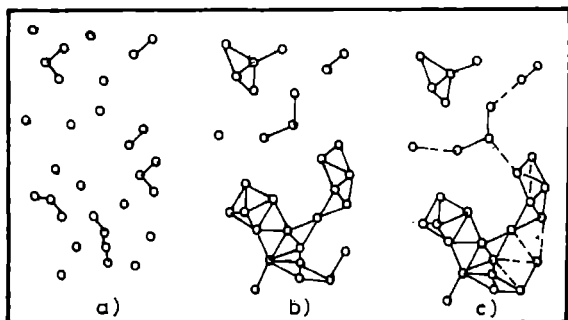
$$\mathbf{J}_{ij} = e^2 N(E) k_B T \mathbf{r} \cdot \Delta w_{ij} = e^2 \beta \Gamma_{ij}^0 (V_i^{int} - V_k^{int}) \quad (3.70)$$

unde,

$$\Gamma_{ij}^0 = w_{ij}^0 N(E) k_B T r^2$$

Din (3.70) se observă că putem identifica  $g_{ij} = e^2 \beta \Gamma_{ij}^0$  ca fiind conductanța echivalentă între punctele  $i$  și  $j$ .

Problema calculării curentului prin probă poate fi înlocuită acum cu problema găsirii conductivității circuitului echivalent. Acest mod de abordare este mai simplu deoarece conductanțele  $g_{ij}$  depind exponențial atât de distanțele spațiale de hopping ( $r$ ) cât și de cele energetice ( $W$ ). Există unele conductanțe foarte mari care legate în serie cu unele mai mici nu influențează conductivitatea rețelei; după cum există și conductivități mici care fiind legate în paralel cu unele mai mari, nu sunt reprezentative pentru rețea. Ieșirea din impasul



**Fig.42 Schiță a percolației în mecanismul conducției prin hopping**



alegerii conductanțelor reprezentative se realizează prin teoria percolației (filtrării) aplicată de Pollak, prezentată și în [45]. Astfel, se pleacă de la o rețea goală (punctele reprezintă poziții ale atomilor) și realizăm rețeaua conectând conductanțele în ordinea mărimii lor, mai mari la început (conductanță mare =  $r$  mic și  $W$  mic; vezi  $w_{ij}^0$ ). O schiță a acestei situații este prezentată în fig. 42.

Se obțin pentru început legături izolate, iar mai apoi, grupându-se mai multe legături într-o regiune se obțin **clusteri** izolați (fig.42b). Continuând conectarea întâmplătoare de conductanțe din ce în ce mai mici acești clusteri se extind prin interconectare, ajungându-se în final până la situația când un singur cluster se extinde în tot volumul probei. Acesta este pragul percolației iar clusterul se numește **drum critic**. Conductanța pentru care se realizează pragul de filtrare se numește conductanță critică,  $G_c$  și acesteia îi este caracteristic un număr de legături/poziție, numit tot critic  $p_c$ . Teoria percolației aplicată la transportul prin hopping presupune identificarea pozițiilor stărilor localizate cu pozițiile teoriei percolației iar conductanțele  $G_{ij}$  sunt identificate cu legăturile teoriei percolației dacă  $G_{ij} > G_c$ .

Fie o bandă energetică de lățime  $\Delta E$  centrată pe  $E = 0$  în care se găsesc stări localizate cu densitatea  $n_{loc}$ . În limita  $\beta \Delta E < r / \xi_{loc}$  pentru vecinii cei mai apropiați, drumul critic este determinat în întregime de distanțele spațiale dintre pozițiile atomilor. Așadar, vom avea o percolație de tip  $r$ , și condiția este  $r_{ij} \leq R_c$ . O poziție dată poate avea deci legături cu toate pozițiile dintr-o sferă de rază  $R_c$ , numărul acestor legături fiind

$$p = \frac{4 \pi}{3} R_c^3 n_{loc}. \quad (3.71)$$

Drumul critic este realizat dacă  $p = p_c$ , adică  $G_{ij} = G_c$ , ceea ce înseamnă

$$G_c \approx e^2 \beta \exp \left[ - \left( \frac{2 R_c}{\xi_{loc}} + \beta W \right) \right],$$

unde  $W$  este de ordinul lărgimii benzii stărilor localizate.  
Apare aşadar conductivitatea de forma,

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right)$$

expresie care, pentru banda stărilor localizate centrată în jurul unei energii  $E_X$  faţă de  $\epsilon_F$ , duce la relaţia,

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_X - \epsilon_F + W}{k_B T}\right) \quad (3.72a)$$

unde

$$\sigma_0 \approx \exp\left(-\frac{2 R_c}{\xi_{loc}}\right) = \exp\left(-\frac{2}{\xi_{loc}} \left[\frac{3 p_c}{4 \pi n_{loc}}\right]^{1/3}\right) \quad (3.72b)$$

Se observă că formula (3.72a) este similară cu (3.63).

Dacă micşorăm temperatura, presupunând  $W = \text{constant}$ , geometria drumului critic se va modifica. În continuare, vom număra toate poziţiile ce pot fi legate prin legături pentru care distanţa faţă de o poziţie fixă este mai mică decât  $R_c$ . Dacă fixăm  $W = \Delta E$  (deci chiar lărgimea de bandă) numărul mediu de legături va fi

$$p = \frac{4 \pi}{3} R_c^3 N(\epsilon_F) \Delta E \quad .$$

Interesantă este situaţia în care  $p = p_c$ , când rezultă expresia,

$$\Delta E = W = \frac{3 p_c}{4 \pi R_c^3 N(\epsilon_F)} \quad ,$$

ceea ce înseamnă pentru exponentul conductanţei critice,

$$\zeta = \frac{2 R_c}{\xi_{loc}} + \beta W = \frac{2 R_c}{\xi_{loc}} + \frac{3 p_c}{4 \pi R_c^3 N(\epsilon_F) k_B T} .$$

Aplicând condiția de conductanță maximă ,  $G = e^2 \beta e^{-\zeta}$  va fi maxim când  $\zeta$  este minim, lucru ce se realizează pentru  $R_c = R_{opt}$  definit de

relația  $\left. \frac{d \zeta}{d R_c} \right|_{R_{opt}} = 0$ . Efectuând calculele se obține,

$$\zeta_c = \left( \frac{\beta}{T} \right)^{1/4}$$

ceea ce conduce la legea Mott,

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left( - \frac{\beta}{4\sqrt{T}} \right) . \quad (3.62')$$

După cum se observă această teorie a percolației s-a redus practic la calcule matematice asemănătoare cu cele de la hoppingul de distanță variabilă, având ca element de noutate modul de selecție a pozițiilor în realizarea hoppingului. Practic drumul critic nu constituie altceva decât drumul parcurs de purtător de la un capăt al probei la altul.

### 3.6. DENSITATEA DE ENERGIE TERMICĂ. COEFICIENTUL PELTIER

În primul paragraf al acestui capitol am determinat densitatea de curent și densitatea de energie termică date de expresiile

$$\begin{aligned}\vec{J} &= \sigma \vec{\mathcal{E}} - \beta \nabla_r \ln T, \\ \vec{Q} &= \beta \vec{\mathcal{E}} + \chi \nabla_r \ln T,\end{aligned}$$

unde,

$$\vec{\mathcal{E}} = \vec{\mathcal{E}} + \frac{1}{e} \nabla_r \epsilon_F.$$

Pentru un experimentator ecuațiile de mai sus sunt mai convenabile sub forma,

$$\vec{J} = \sigma \vec{\mathcal{E}} - \beta \nabla_r \ln T \quad \rightarrow \quad \vec{\mathcal{E}} = \frac{1}{\sigma} \vec{J} + \frac{\beta}{\sigma} \nabla_r \ln T,$$

sau

$$\vec{\mathcal{E}} = \rho \vec{J} + S \nabla_r T$$

unde s-a notat

$$\begin{aligned}\rho &= \sigma^{-1} \\ S &= \frac{\beta \sigma^{-1}}{T}.\end{aligned}\tag{3.15'}$$

Înlocuind expresia lui  $\vec{\mathcal{E}}$  în relațiile de mai sus se obține

$$\vec{Q} = \Pi \vec{J} - K \nabla_r T,\tag{3.16'}$$

unde,

$$\Pi = \beta \sigma^{-1},\tag{3.16'a}$$

și

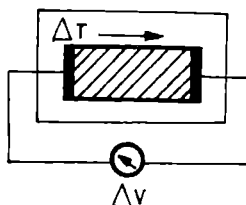
$$\mathbf{K} = -\frac{1}{\mathbf{T}} \left( \beta^2 \sigma^{-1} + \chi \right) . \quad (3.16b)$$

După cum se observă am exprimat densitatea de energie termică prin intermediul densității de curent și a gradientului termic, introducând coeficientul Peltier  $\Pi$  și conductivitatea termică  $K$ . În condiții izoterme, din (3.16') rămâne relația cunoscutului efect Peltier.

Ca mărime măsurabilă, coeficientul Peltier  $\Pi$  este greu de măsurat deoarece "curentul termic" nu poate fi măsurat direct. Dar se poate măsura diferența de căldură dintre cei doi electrozi ai probei . De cele mai multe ori este convenabil ca în locul coeficientului Peltier să se măsoare coeficientul Seebeck pentru care schema de principiu este cea prezentată în fig. 43.

Se stabilește un gradient de temperatură între electrozii probei și se măsoară la circuit deschis tensiunea termoelectromotoare ce apare. Se definește coeficientul Seebeck prin relația,

$$\Delta V = S \Delta T \quad (3.73)$$



**Fig.43** Reprezentarea schematică a montajului pentru măsurarea efectului Seebeck

Cum circuitul este deschis,  $\vec{J} = 0$ , se obține

$$\vec{\mathcal{E}} = \frac{\beta}{\sigma \mathbf{T}} \nabla_{\mathbf{r}} \mathbf{T} - \frac{1}{e} \nabla_{\mathbf{r}} \epsilon_{\mathbf{F}}$$

În condițiile în care presupunem că  $\nabla_{\mathbf{r}} \epsilon_{\mathbf{F}} = 0$  relația de mai sus este identică cu (3.73) dacă materialul este izotrop și scriem

$$\nabla_{\mathbf{r}} T = \frac{dT}{dx} = \frac{\Delta T}{\Delta x}, \text{ unde } x \text{ este axa în lungul căreia există gradientul}$$

de temperatură și măsurăm tensiunea termoelectromotoare. Așadar am regăsit relația (3.15') care definește coeficientul Seebeck.

Comparând (3.16') cu (3.15') constatăm că legătura între coeficientul Peltier și coeficientul Seebeck este dată de relația,

$$S = \Pi/T. \quad (3.74)$$

Determinând coeficientul Seebeck, prin (3.74) este cunoscut și coeficientul Peltier.

Expresia coeficientului Seebeck a fost determinată în §3.1:

$$S = -\frac{k_B}{e} \int \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{\sigma(E)}{\sigma} \frac{E - \epsilon_F}{k_B T} dE, \quad (3.18)$$

iar dacă ținem seama de expresia conductivității electrice putem scrie

$$S = -\frac{k_B}{e} \cdot \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \sigma(E) \left( \frac{E - \epsilon_F}{k_B T} \right) dE}{\int_{-\infty}^{\infty} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \sigma(E) dE} =$$

$$= \frac{k_B}{e} \frac{\int_{E_C}^{\infty} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \mu(E) N(E) \left[ \frac{E - E_F}{k_B T} \right] dE}{\int_{E_C}^{\infty} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \mu(E) N(E) dE}$$

(3.75)

Evident, vom calcula coeficientul Seebeck pentru mecanismele de conducție electrică cunoscute. Astfel vom deosebi:

### 3.6.A. CONDUȚIA PE STĂRI EXTINSE

Presupunând o densitate de stări constantă și o mobilitate independentă de energie ( $\mu_{ext}$ ), relația (3.75) devine

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} \left[ \exp\left(-\frac{E - \epsilon_F}{k_B T}\right) \right] = -\frac{1}{k_B T} \exp\left(-\frac{E - \epsilon_F}{k_B T}\right),$$

$$S = -\frac{k_B \int_{E_c}^{\infty} \frac{E - \epsilon_F}{k_B T} \exp\left(-\frac{E - \epsilon_F}{k_B T}\right) dE}{e \int_{E_c}^{\infty} \exp\left(-\frac{E - \epsilon_F}{k_B T}\right) dE}.$$

Notând cu:

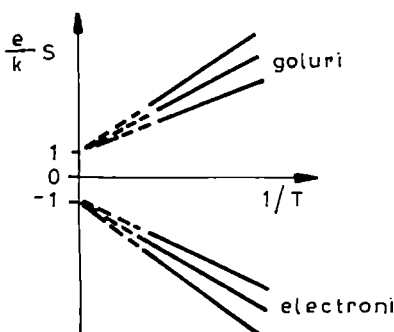
$$x = \frac{E - \epsilon_F}{k_B T} \Rightarrow dx = \frac{dE}{k_B T}$$

și efectuând calculele, se obține

$$S = -\frac{k_B}{e} \left[ \frac{E_c - \epsilon_F}{k_B T} + A \right] \quad (3.76)$$

cu  $A=1$ . În materialele cristaline termenul cinetic  $A$  depinde de mecanismul de împrăștiere.

Reprezentând grafic  $S = f(1/T)$  se obține o dreaptă de pantă  $\frac{E_\sigma}{e} = \frac{E_c - \epsilon_F}{e}$  care trebuie să dea energia de activare obținută din experimente de conductivitate cu temperatura ( $\ln \sigma = f(1/T)$ ).



**Fig.44** Dependența de inversul temperaturii a coeficientului Seebeck pentru electroni și goluri

Dacă conducția electrică este datorată atât electronilor cât și golurilor, la conducția termică vom avea contribuții ponderate,

$$S = \frac{S_e \sigma_e + S_h \sigma_h}{\sigma_e + \sigma_h} ,$$

unde  $S_e$  și  $S_h$  se calculează conform relației (3.76)

### 3.6B. CONDUȚIA PE STĂRILE LOCALIZATE ÎN COZILE BENZILOR DE ENERGIE

În (3.75) considerăm  $\mu(E) = \mu_{\text{hop}}$ , constantă pentru aceste stări și vom obține

$$S = - \frac{k_B}{e} \frac{\int_{E_A}^{\infty} \left( \frac{E - \epsilon_F}{k_B T} \right) \exp\left( - \frac{E - \epsilon_F}{k_B T} \right) N(E) dE}{\int_{E_A}^{\infty} \exp\left( \frac{E - \epsilon_F}{k_B T} \right) N(E) dE} =$$



$$= \frac{k_B}{e} \frac{\int_{E_A}^{\infty} \frac{E - \epsilon_F}{k_B T} \exp\left(\frac{E - \epsilon_F}{k_B T}\right) N(E) dE}{n}$$

Dacă presupunem densitatea stărilor localizate descrisă de,

$$N(E) = \frac{N(E_C)}{(E_C - E_A)^S} (E - E_A)^S,$$

relația de mai sus devine

$$S = - \frac{k_B}{e} \frac{\int_{E_A}^{E_C} \frac{E - \epsilon_F}{k_B T} \exp\left(-\frac{E - \epsilon_F}{k_B T}\right) (E - E_A)^S dE}{\int_{E_A}^{E_C} \exp\left(-\frac{E - \epsilon_F}{k_B T}\right) (E - E_A)^S dE}$$

și notând,  $x = \frac{E - E_A}{k_B T}$  se obține

$$S = - \frac{k_B}{e} \left[ \frac{E_A - \epsilon_F}{k_B T} + \frac{A^*}{A} \right]$$

cu

$$A^* = \int_0^{\frac{E_C - E_A}{k_B T}} x^S + 1 e^{-x} dx$$

Așadar,

$$S = \frac{k_B}{e} \left[ \frac{E_A - \epsilon_F}{k_B T} + \frac{A^*}{A} \right]. \quad (3.76')$$

Se observă că  $A^*$  și  $A$  depind de distribuția energetică a densității stărilor localizate. Dacă considerăm că mișcarea purtătorilor pe aceste stări localizate se face prin hopping, conductivitatea variază exponențial cu temperatura și energia de activare măsurată este suma energiilor de activare pentru purtătorii ce se vor mișca pe stările extinse și pentru cei a căror deplasare se face prin hopping. Cum energia de activare a conducerii prin hopping nu apare în expresia lui  $S$  rezultă că graficele  $\ln(\sigma) = f(1/T)$  și  $S = f(1/T)$  vor avea pante diferite.

### 3.6 C. CONDUȚIA PE STĂRILE LOCALIZATE DIN VECINĂTATEA NIVELULUI FERMI

La temperaturi joase, transportul de sarcină se poate face prin tunelare pe stările localizate lângă  $\epsilon_F$ . Mott sugerează pentru  $S$  următoarea expresie,

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[ \frac{d(\ln \sigma(E))}{dE} \right]_{E = \epsilon_F} \quad (3.77)$$

Această valoare este mică, iar semnul poate fi pozitiv sau negativ după cum contribuția la curent o au nivelele de dedesubt sau de deasupra nivelului Fermi.

Din relațiile (3.76) (3.76') și (3.77) se observă că semnul coeficientului Seebeck depinde de semnul sarcinii "e". Așadar studiile de efect Seebeck pot decela tipul de conducție.

### 3.7. TRANSPORT DISPERSIV

Conducția electronilor și golurilor se realizează cu frecvențe capturări ale acestora pe stările din cozile benzilor, capturări urmate de excitări la energii mai înalte pe stări conductoare (extinse în benzi). Mobilitatea efectivă a purtătorilor, numită și mobilitate de drift, este în consecință mai mică decât valoarea pe care ar fi avut-o fără existența acestui mecanism de captură-emisie. Mai mult, datorită activării termice a emisiei purtătorilor localizați, mobilitatea de drift în această situație va depinde de temperatură. Așadar, în cadrul conducției electronice, la materialele amorse datorită acestui mecanism putem spune că transportul purtătorilor liberi nu poate fi observat în mod direct așa ca la semiconductorii cristalini. Studiul mobilității de drift este interesant și deoarece ea are o dependență de timp (neuzuală) deosebită, dar care este o trăsătură caracteristică universală a semiconductorilor amorfii. Această proprietate cunoscută ca transport dispersiv, este o consecință a unei distribuții speciale a timpilor de eliberare de pe capcanele ce constituie coada benzii. Unele proprietăți ale acestor distribuții sunt responsabile pentru caracteristicile specifice ale semiconductorilor amorfii.

Pentru a explica transportul limitat de capcane este necesar să considerăm din nou modelul unui singur nivel al capcanelor la energia  $E_T$ , sub starea conductoare definită de  $E_C$ . Fie  $N_T$  densitatea acestor capcane. În condiții de echilibru termic concentrația purtătorilor liberi este dată de,

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - \epsilon_F}{k_B T}\right)$$

unde  $N_c = g(E_C)k_B T$  iar concentrația purtătorilor localizați este dată de

$$n_t = N_T \exp\left(-\frac{E_T - \epsilon_F}{k_B T}\right)$$

Având în vedere că aceste stări de captură sunt în contact termic cu marginea benzii de conducție, timpul de emisie termică poate fi modelat cu ajutorul relației

$$\tau_{\text{trap}} = \frac{1}{N_c v_{\text{th}} S_n} \exp\left(\frac{E_c - E_T}{k_B T}\right)$$

unde  $S_n$  secțiunea de captură iar  $v_{\text{th}}$  viteza medie termică.

Acest timp petrecut de purtători pe stările de captură va reduce mobilitatea de drift prin,

$$\mu_D = \mu_0 \frac{\tau}{\tau + \tau_{\text{trap}}} = \mu_0 \frac{N_c}{N_c + N_T \exp\left(\frac{E_c - E_T}{k_B T}\right)}, \quad (3.78)$$

ceea ce la  $T$  mic înseamnă,

$$\mu_D \approx \mu_0 \frac{N_c}{N_T} \exp\left(-\frac{E_c - E_T}{k_B T}\right), \quad (3.78')$$

în timp ce  $T$  mare conduce la  $\mu_D \approx \mu_0$ .

Din (3.78') se observă că mobilitatea de drift este activată termic cu energia de activare egală cu diferența energetică a energiei capcanelor față de marginea benzii  $E_c$ .

Dacă există o distribuție energetică a stărilor de captură  $N(E)$ , mobilitatea de drift reflectă media timpului cât purtătorii sunt reținuți pe capcane, și astfel în relația (3.78),  $\tau_{\text{trap}}$  este înlocuit cu,

$$\tau_{\text{med}} = \frac{1}{N_T} \int_0^{\infty} N(E) \omega_0^{-1} \exp\left(\frac{E - E_c}{k_B T}\right) dE \quad (3.79)$$

$N_T$  fiind densitatea totală de capcane iar  $N(E)$  este distribuția energetică a acestora.

Pentru o distribuție exponențială a stărilor în coada benzii de conducție,

$$N(E) = N_0 \exp\left(\frac{E - E_C}{k_B T_C}\right),$$

rezultă,

$$\tau_{\text{med}} = \frac{1}{N_T} N_0 \omega_0^{-1} \int_0^{\infty} \exp\left(\frac{E - E_c}{k_B T} - \frac{E - E_c}{k_B T_c}\right) dE . \quad (3.80)$$

La temperaturi mai mari decât  $T_c$ , prin integrare se obține

$$\tau_{\text{med}} = \frac{N_0}{N_T} \omega_0^{-1} \frac{k_B T T_c}{T - T_c} .$$

Trebuie observat faptul că în (3.80) pentru  $T < T_c$ , exponentul este pozitiv și ca atare integrala este divergentă, iar timpul mediu cât purtătorii sunt reținuți pe capcane devine infinit. În aceste condiții mobilitatea de drift cade la zero. Cum în realitate mobilitatea este nenulă, se definește un timp mediu prin relația

$$\tau_m = \frac{N_0}{N_T} \omega_0^{-1} \exp\left(\frac{E_m - E_c}{k_B T}\right),$$

unde  $E_m$  este energia medie a trapelor dată de relația

$$\int_{E_c - E_m}^{E_c} N_0 \exp\left(\frac{E - E_c}{k_B T_c}\right) dE = \frac{1}{2} N_0 k_B T .$$

Rezolvând integrala se obține

$$\exp\left(-\frac{E_m}{k_B T_c}\right) = 1 - \frac{T}{2 T_c}$$

iar pentru  $T = T_c$  obținem:

$$E_m = k_B T_c \ln 2$$

Așadar  $\tau_{med}$  este divergent, în timp ce  $\tau_m$  este finit deoarece timpul de reemisie de pe capcane este determinat de densitatea de stări, corespunzătoare stărilor de captură de energie mare. În orice măsurătoare care implica un număr finit,  $n$ , de evenimente de captura și de reemisie, în medie, purtătorii de sarcină nu vor cădea pe o stare mai adâncă decât  $E_{max}$ , unde,

$$E_{max} = k T_c \ln \frac{N_o}{n}$$

iar timpul de emisie la această energie este,

$$\tau_{max} = \omega_o^{-1} \left( \frac{n}{N_o} \right)^{T/T_c}$$

Putem concluziona că, deși media timpului de emisie pentru un experiment infinit de lung, diverge, în cazul măsurătorilor cu durată finită, timpul de emisie de pe capcane are o valoare finită, ceea ce este echivalent cu a spune că mobilitatea de drift este măsurabilă. Totuși când numărul evenimentelor de captură și reemisie este crescut, media timpului de emisie crește ca  $n^{T/T_c}$ , dând astfel o dependență de timp aparentă, a mobilității de drift.

Această analiză se aplică în studiul mobilității de drift. Experimental, aceasta a fost măsurată prin tehnica timpului de zbor, dezvoltată și aplicată de Spear în 1968. Proba constă dintr-o structură de tip capacitor a materialului în strat subțire. Purtătorii sunt generați lângă un electrod, de obicei cu un puls scurt de lumină puternic absorbită, rezultând electroni și goluri care sunt separați de un câmp electric aplicat. În acest fel sarcina de un semn este colectată la

electrodul apropiat, iar cea de semn opus trebuie să traverseze proba la celălalt electrod. Când sarcina  $Q$  se deplasează pe distanța  $x$  se induce la electrod o sarcină  $Q_I = q x / L$ , unde  $L$  este grosimea probei. Rezultă un curent în circuitul exterior dat de expresia

$$I = \frac{d Q_I}{d t} = q \mu_D \frac{\mathcal{E}}{L},$$

unde  $v = \mu_D \mathcal{E}$  este viteza medie de drift a purtătorilor de sarcină pe stările extinse iar  $\mathcal{E}$  este câmpul electric aplicat, presupus uniform.

Curentul persistă până ce purtătorii au traversat proba, putând fi definit un timp de tranzit

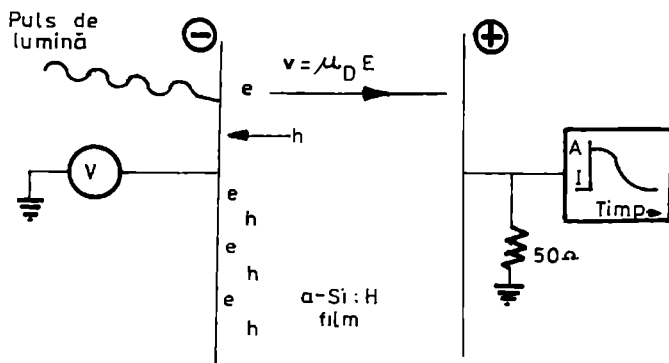
$$\tau_T = \frac{L}{v} = \frac{L}{\mu_D \mathcal{E}}. \quad (3.81)$$

Schema bloc pentru astfel de măsurători este prezentată în fig 45 iar în fig 46 este arătat un exemplu al curentilor tranzienți obținuți la diferite temperaturi, din care rezultă caracterul dispersiv, în mod crescător, la scăderea temperaturii. Deasupra temperaturii camerei transportul electronic este descris de un model de captură nedispersiv. Aici este bine definit un timp de tranzit care este invers proporțional cu tensiunea aplicată. Mobilitatea este considerată constantă.

În cazul unui regim dispersiv mobilitatea de drift are o dependență neuzuală de câmpul electric și de distanța dintre contacte. Figura 47 arată dependența de temperatură a mobilității de drift a electronilor, pentru diferite câmpuri electrice aplicate, variind între  $5 \times 10^2$  V/cm și  $5 \times 10^4$  V/cm.

Mobilitatea de drift electronică este activată termic pentru procesele limitate de capcane, iar la temperatura camerei nu există o dependență de câmp. La temperaturi joase, unde transportul dispersiv este preponderent, se observă o creștere mare a mobilității de drift, cu câmpul aplicat. Acest efect a fost studiat pe sticle calcogenide și Pfister și Scher propun încă din 1977 o dependență de forma,

$$\mu_D \propto \left( \frac{\mathcal{E}}{L} \right)^{\frac{1}{\alpha} - 1}$$



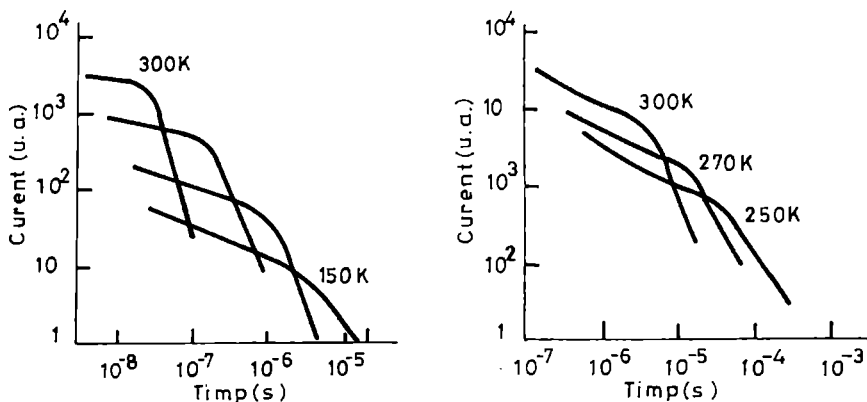
**Fig 45. Schema bloc pentru un lanț de măsură a timpului de tranzit**

Parametrul  $\alpha$  caracterizează transportul dispersiv, descriind în timp dependența de câmp și de grosime. Cum mobilitatea depinde de temperatură, parametrul  $\alpha$  este și el o funcție de temperatură, fiind practic proporțional cu  $T$ . Astfel, definind  $\alpha = T / T_c$ , din fig 48 se obține temperatura caracteristică  $T_c$ , pentru electroni 250 - 300K și respectiv pentru goluri 400 - 450 K.

Studiul teoretic al transportului dispersiv a fost analizat în lucrările lui Tiedje și Rose [46], Orenstein și Kastner [47]. Modelul utilizat este particularizat, în sensul că se folosește o densitate de stări exponențială,  $N_o \exp(-E / k T_c)$  referința fiind marginea benzii de



conducție. Datorită dispersiei mari a timpilor de reemisie, pentru a putea analiza transportul purtătorilor se definește un nivel de demarcație  $E_D$ , care variază în timp (după începutul experimentului).

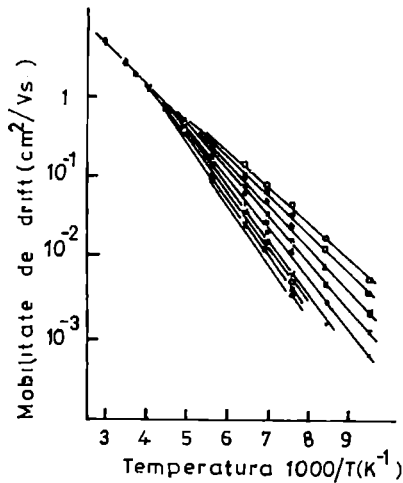


**Fig 46** Curentul tranzient într-o măsurătoare de timp de zbor.

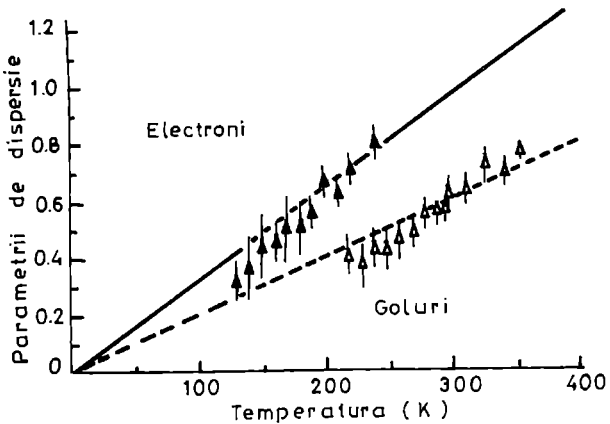
**Pulsul de curent este cu atât mai mare cu cât temperatura este mai joasă.**

Scriind  $E_D = k T \ln(\omega_o t)$  se poate spune că  $E_D$  este energia la care timpul de reemisie este egal tocmai cu  $t$ . Presupunând că temperatura  $T$  este mai mică decât  $T_c$ , electronii din capcanele mai puțin adânci decât  $E_D$  sunt excitați spre marginea de mobilitate  $E_c$  și captați de mai multe ori, în timp ce electronii din stările mai adânci decât  $E_D$  au o probabilitate foarte mică de a fi reemiși în timpul  $t$ .

Astfel, stările mai adânci decât  $E_D$  sunt ocupate proporțional cu densitatea de stări, care descrește ca  $\exp(-E/T_c)$ , în timp ce stările de deasupra lui  $E_D$  au avut timp pentru a se relaxa, și sunt descrise de o lege boltzmanniană de tipul  $N(E) \exp[-(E - E_D)/k T]$ . Așadar distribuția electronilor are un maxim la energia  $E_D$  și, din definiția nivelului de demarcație, acest maxim se deplasează spre energii corespunzătoare capcanelor mai adânci, odată cu trecerea timpului.



**Fig 47. Mobilitatea de drift funcție de inversul temperaturii pentru diferite câmpuri electrice.**



**Fig 48. Dependența de temperatură a parametrului dispersiv  $\alpha$  [47]**

Reducând problema la aceea a unui material cu un singur nivel de capcane, fie el  $E_D$ , și înlocuind expresia nivelului de demarcație în relația (3.78) pentru o densitate de stări exponențială se obține

$$\mu_D = \mu_0 (1 - \alpha) \alpha (\omega_0 t)^{\alpha - 1}, \quad (3.82)$$

ceea ce înseamnă o variație în timp a mobilității de drift după o lege de tip putere. Pentru a obține  $\mu_D$  din măsurători de timp de zbor ca o funcție de timpul de tranzit, acesta din urmă este definit ca fiind timpul după care concentrația medie a purtătorilor de sarcină este la jumătatea drumului prin probă

$$\int \mathcal{E} \mu_D dt = L/2, \text{ adică: } t = \frac{1}{\omega_0} \left( \frac{\omega_0}{2(1-\alpha)} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \left( \frac{L}{\mathcal{E} \mu_0} \right)^{\frac{1}{\alpha}} = \tau_T.$$

Ținând seama de faptul că  $\mu_D^{\text{exp}} = \frac{L}{\mathcal{E} \tau_T}$ , rezultă,

$$\mu_D^{\text{exp}} = \omega_0 \left[ \frac{\omega_0}{2(1-\alpha)} \right]^{-\frac{1}{\alpha}} \mu_0^{\frac{1}{\alpha}} \left( \frac{\mathcal{E}}{L} \right)^{\frac{1-\alpha}{\alpha}} \quad (3.83)$$

La timpi mai mari decât timpul de tranzit, o parte din electroni ajung la electrod și nu mai sunt recaptați pe stări de captură sub  $E_D$ . Din acest motiv panta de cădere a curentului în timp este mai mare. Presupunerea că toți purtătorii de sarcină excitați din  $E_D$  se pierd la contact, din punctul de vedere al capturii din nou, conduce la următoarea expresie a curentului după Street

$$I(t > \tau_T) = I_0 \alpha (1 - \alpha) (\omega_0 \tau_T)^{2\alpha} (\omega_0 t)^{-\alpha - 1} \quad (3.84)$$

Aceste rezultate au fost confirmate de analize mai riguroase ale distribuției timpului de reemisie, [48, 49].

### 3.8. CONDUȚIA a.c. ÎN SEMICONDUCTORII AMORFI

Principala caracteristică distinctivă a conductivității a.c., vis-a-vis de conductivitatea d.c., este aceea că în primul caz este necesar un transfer al electronului între o pereche de stări, în timp ce conducția d.c. presupune alegerea unei căi de curent între electrozi [50, 51]. Aceasta sugerează un mod de abordare frecvent utilizat în calculul pierderilor a.c., și anume considerarea polarizării unei perechi de stări izolate și sumarea peste toate « pierderile » datorate unor astfel de perechi, pentru a obține răspunsul total al volumului probei. Această metodă este în general cunoscută ca metoda aproximației perechilor [52]. Termenul de hopping este folosit pentru activarea termică a purtătorilor de sarcină a unei perechi, peste bariera de potențial dintre stări (v. fig. 49), iar procesul ce implică cuplarea directă, datorată suprapunerii funcțiilor de undă ale celor două stări ce participă la conducție, este un proces de tunelare.

Conductivitatea măsurată  $\sigma_{tot}(\omega)$  poate fi descompusă (Elliott, [53]) în două componente: una dependentă de frecvență  $\sigma_{ac}(\omega)$  (partea reală) și o componentă d.c.  $\sigma_{dc}$ ,

$$\sigma_{tot}(\omega) = \sigma_{ac}(\omega) + \sigma_{dc} \quad (3.85)$$

În general se presupune că cele două componente au la bază mecanisme fizice distincte. Dacă  $\sigma_{ac}(\omega)$  și  $\sigma_{dc}$  sunt datorate aceluiași proces și  $\lim_{\omega \rightarrow 0} \sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc}$ , separarea dată de (3.85) este discutabilă. În mulți semiconductori amorfi și izolatori, organici sau anorganici, dependența de frecvență a conductivității este de tipul

$$\sigma_{ac}(\omega) = A \omega^s, \quad (3.86)$$

unde  $A$  este o constantă dependentă de temperatură iar exponentul  $s$  poate fi dependent de temperatură și de frecvență. Au fost propuse diferite modele teoretice pentru a explica (3.86), ele putând fi împărțite în două clase:

- (a) Hopping clasic al purtătorilor de sarcină peste bariera ce separă stările localizate.
- (b) Tunelarea cuantică prin barieră (QMT);

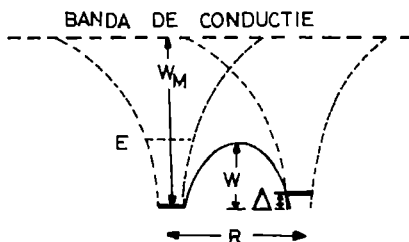


Fig 49. Bariera Coulombiană pentru o pereche de centri încărcăți electric

### 3.8A. CONDUȚIA A.C. ÎN MODELUL HOPPINGULUI PESTE BARIERĂ

În acest model se presupune că stările de defect participante la conducția a.c. sunt suficient de apropiate astfel că se produc interacții apreciabile, dând naștere la o distribuție a înălțimii barieriei  $W$ , din fig 49. Se presupune de asemenea că distanța  $R$  ce separă cele două poziții este mai mare decât raza "a" a funcției de stare localizată la orice poziție. Kastner et al. (1976) numesc astfel de perechi

"nonintimate valence alternation pairs" (NVAP) și acestea se deosebesc de cazul  $R \cong a$ , situație ce descrie "intimate valence alternation pairs" (IVAP).

Prin procesul de hopping, purtătorii de sarcină sunt ejectați din poziția  $D^-$  pe o altă poziție cu nivel energetic notat în fig 49 cu E, poziția  $D^+$ . Bariera de potențial W peste care purtătorii trebuie să sară, este o variabilă aleatoare, variația sa apărând din variația distanței R.

Conductivitatea a.c. (partea reală a sa) poate fi scrisă sub forma [54]

$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{N^2}{2} \int_{\tau_{\min}}^{\tau_{\max}} \alpha(\tau, \xi) \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} p(\tau) d\tau \quad (3.87)$$

unde N este concentrația pozițiilor localizate și deci  $N^2/2$  reprezintă densitatea de perechi,  $p(\tau) d\tau$  este probabilitatea pentru o pereche data să aibă timpul de relaxare cuprins între  $\tau$  și  $\tau+d\tau$ , iar  $\alpha(\tau, \xi)$  este media statistică a polarizabilității pentru o pereche de poziții caracterizată de timpul de relaxare  $\tau$ . Limitele de integrare,  $\tau_{\min}$  și  $\tau_{\max}$  reprezintă valorile extreme ale timpului de relaxare specifice perechilor  $D^- - D^+$ .

Polarizabilitatea dedusă de Pollak și Geballe (1961), modificată pentru a ține seama de transportul simultan al celor doi electroni este dată de expresia

$$\alpha = \frac{e^2 R^2}{3 k_B T \text{ ch}^2 (\Delta / 2 k_B T)} \quad , \quad (3.88)$$

și poate fi simplificată considerând  $\Delta = 0$ , ceea ce înseamnă,

$$\alpha = \frac{e^2 R^2}{3 k_B T} \quad , \quad (3.89)$$

unde dependența de timpul de relaxare se face prin distanța R dintre partenerii ce formează perechea.

Timpul de relaxare a perechii, funcție de energia  $W$ , după Mott este

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{W}{k_B T} \quad , \quad (3.90)$$

unde  $\tau_0$  este de ordinul perioadei vibrației atomice.

Înlocuind (3.89) în (3.87) și ținând seamă că  $p(\tau) d\tau = p(R)dR = 4 \pi R^2 dR$ , rezultă

$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{N^2}{2} \omega \frac{4 \pi e^2}{3 k_B T} \int_{\tau_0}^{\tau_0 \exp \frac{W_m}{k_B T}} R^4 \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} dR \quad (3.91)$$

Considerând interacția coulombiană între cele două tipuri de defecte încărcate ce formează perechea,  $dW = \frac{4 \pi e^2}{\epsilon R^2} dR$ , unde  $n$  este numărul de electroni care efectuează saltul (în cazul de față,  $n=2$ ) și ținând seama că  $\frac{d\tau}{\tau} = \frac{dW}{kT}$  din (3.91) se poate obține

$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{N^2}{2} \omega \frac{\pi \epsilon}{3 n} \int_{\tau_0}^{\infty} R^6 \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \frac{d\tau}{\tau} \quad (3.91')$$

Integrala de mai sus poate fi evaluată aproximativ, dacă se observă că factorul  $\frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$  prezintă un maxim în jurul lui  $\omega \tau = 1$ . Prin urmare, acest factor poate fi tratat ca o funcție  $\delta$ , considerând integrantul o constantă în raport cu  $R$  (respectiv  $W$ ). Dacă notăm  $R_0$

valoarea lui  $R$  pentru toate perechile de poziții tip defect încărcat electric, pentru care  $\omega\tau = 1$ , integrala devine,

$$R_{\omega}^6 \int_{\tau_0}^{\infty} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau = R_{\omega}^6 \left[ \frac{\pi}{2} - \operatorname{arctg}(\omega \tau_0) \right] \cong \frac{\pi}{2} R_{\omega}^6 ,$$

și deci conductivitatea este,

$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{N^2 \pi^2}{12 n} \in \omega R_{\omega}^6 . \quad (3.92)$$

O estimare a lui  $R_{\omega}$ , definind un nivel energetic  $W_{\omega}$ , se poate obține din înălțimea barierei de potențial dată de interacția coulombiană,  $W_M - W_{\omega} = \frac{4 e^2}{\in R_{\omega}} n$ , unde  $W_M$  este energia de legătură dintre cele două poziții - defect. De obicei este de așteptat ca  $W_{\omega} \ll W_M$ , și în primă aproximație rezultă,

$$R_{\omega}^6 \cong \left( \frac{4 e^2 n}{\in W_M} \right)^6 \left[ \exp \left( \frac{W_{\omega}}{k_B T} \right) \right]^{\frac{6 k_B T}{W_M}} .$$

Notând  $\beta = \frac{6 k_B T}{W_M}$  și ținând cont că  $\tau_{\omega} = \tau_0 \exp \frac{W_{\omega}}{k_B T}$ , relația de mai sus devine

$$R_{\omega}^6 \cong \left( \frac{4 e^2 n}{\in W_M} \right)^6 \left( \frac{1}{\omega \tau_0} \right)^{\beta} .$$

În aceste condiții expresia conductivității a.c. va avea forma,



$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{N^2}{12} \pi^2 \epsilon \omega \left( \frac{4 e^2 n}{\epsilon W_M} \right)^6 \left( \frac{1}{\omega \tau_0} \right)^\beta = A \omega^s \quad (3.93)$$

unde,

$$s=1 - \beta \quad \text{și} \quad A = \frac{\pi^2 N^2}{12 n} \left( \frac{4 e^2 n}{\epsilon W_M} \right)^6 \frac{1}{\tau_0^\beta}$$

Așadar putem estima că dependența de frecvență a conductivității este de forma  $\omega^s$ , cu  $s$  dat de  $1 - \beta$ , la temperaturi joase, unde  $\beta$  este mic. Trebuie remarcat faptul că  $\beta$  este dependent de temperatură și tinde către zero când  $T$  descrește. În plus,  $\beta$  este invers proporțional cu mărimea energiei de legătură  $W_M$  și astfel poate fi determinat  $W_M$ . Relația de mai sus poate fi folosită în calculul numărului de perechi  $N$ , dacă se cunosc ceilalți parametri.

La temperaturi mari relația (3.93) nu poate fi aplicată în acest fel deoarece la aceste temperaturi purtătorii pot sări peste bariere mai mari iar  $\beta$  va subestima valoarea experimentală  $1-s$ . Pentru unitatea problemei, se folosește relația (3.93) și în domeniul temperaturilor ridicate, dar în dezvoltarea termenului  $R_\omega^6$  se lucrează cu termeni de ordine superioare

$$(W_M - W_\omega)^{-6} \cong W_M^{-6} \exp\left(\frac{6 W_\omega}{W_M}\right) \exp\left[3\left(\frac{W_\omega}{W_M}\right)^2\right] \propto \omega^{-\beta-\gamma}$$

$$\text{cu } \gamma = 3 \left( \frac{k_B T}{W_M} \right)^2 \ln \frac{1}{\omega \tau_0}$$

(3.94)

Așadar, la temperaturi ridicate,  $\sigma_{ac}(\omega) \propto \omega^s$  unde  $s = 1 - \beta - \gamma$ .

### 3.8B. MODELE DE TUNELARE ÎN PROCESUL CONDUCTŢIEI A.C.

În procesele de tunelare distingem trei tipuri de purtători și anume: electroni, polaroni mici și polaroni mari. Mecanismul de tunelare a electronilor a fost abordat de diverși autori, (Austin și Mott [55], Elliott [56], Long [57], Bottger și Bryskin [58]), în cadrul aproximației perechilor, forma componentei  $\sigma_{ac}(\omega)$  fiind

$$\sigma_1(\omega) = Ce^2 K_B T \xi [N(\epsilon_F)]^2 \omega R_\omega^4 \quad (3.95)$$

unde constanta C are diverse valori - nu foarte diferite - funcție de autori, iar  $R_\omega$  este lungimea de tunelare, la frecvența  $\omega$ . dată de [55],

$$R_\omega = \frac{\xi}{2} \ln\left(\frac{1}{\omega \tau_0}\right) \quad (3.96)$$

cu  $\tau_0$  timpul de relaxare caracteristic. În acest model, exponentul s are forma dedusă teoretic:

$$s = 1 - \frac{4}{\ln(\omega \tau_0)^{-1}} \quad (3.97)$$

deci este independent de temperatură.

În modelul tunelării electronilor, s descreește apreciabil cu creșterea frecvenței iar dependența de temperatură a lui  $\sigma$  este liniară. Pentru valori tipice ale timpului de relaxare  $\tau_0$  și frecvenței  $\omega$  și anume  $\tau_0=10^{-13}$  s și  $\omega=10^4$  Hz, (3.97) conduce la o valoare  $s = 0.8$ . Rezultate experimentale obținute pe sticle calcogenide arată o descreștere ușoară a parametrului s cu creșterea temperaturii, ceea ce înseamnă că relația (3.97) nu descrie satisfăcător dependența părții reale a conductivității de temperatură. În plus, variația lui s într-o plajă destul de largă ( $0.6 < s < 0.98$ ), obținută experimental, nu este explicată în cadrul acestui model; valoarea  $s=1$  măsurată la temperaturi joase, ar însemna o valoare nerealistă a timpului de relaxare:  $\tau_0=10^{-25}$ s. Modelul tunelării electronilor conduce la

scăderea lui  $s$ , cu creșterea frecvenței. Rezultate experimentale pe a-C:H arăta contrariul.

Dependența parametrului  $s$  de temperatură a fost obținută cazul tunelării micilor polaroni [56]. Relația (3.95) rămâne valabilă, dar lungimea de tunelare este dată de expresia

$$R_{\omega} = \frac{\xi}{2} \left[ \ln \left( \frac{1}{\omega \tau_0} \right) + \frac{W_H}{k_B T} \right], \quad (3.98)$$

unde  $W_H$  este energia de hopping a polaronului. În cadrul acestui model parametrul  $s$  depinde de temperatură și crește cu creșterea acesteia.

Long, în [57], propune un alt model pentru tunelarea polaronilor în care valoarea energiei de hopping a polaronului este micșorată prin ipoteza polaronilor mari:  $W_H = W_{Ho}(1 - r_0/R)$ , unde  $r_0$  este raza polaronului mare, iar  $R$  este distanța dintre pozițiile de salt. În aceste condiții,

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\pi^4 e^2 (k_B T)^2 [N(\epsilon_F)]^2 \omega R_{\omega}^4}{12 \quad 2k_B T/\xi + W_{Ho} r_0 / R_{\omega}^2} \quad (3.99)$$

unde,

$$R_{\omega} = \frac{\xi}{2} \left[ \ln \left( \frac{1}{\omega \tau_0} \right) - \frac{W_{Ho}}{k_B T} \right] + \frac{\xi}{2} \left\{ \left[ \ln \left( \frac{1}{\omega \tau_0} \right) - \frac{W_{Ho}}{k_B T} \right]^2 + \frac{8r_0 W_{Ho}}{\xi k_B T} \right\}^{1/2}$$

Parametrul  $s$ , în acest model are expresia

$$s = 1 - \frac{8R_{\omega} + 6\xi W_{Ho} r_0 / R_{\omega} k_B T}{(2R_{\omega} + \xi W_{Ho} r_0 / R_{\omega} k_B T)^2} \quad (3.100)$$

și se observă că depinde atât de temperatură cât și de frecvență. O analiză detaliată arată că în modelul tunelării polaronilor mari, exponentul  $s$  crește cu frecvența în regiunea temperaturilor joase.

Măsurătorile experimentale ale variației conductivității cu frecvența constau în măsurători de conducție electrică. Lakatos și Abkowitz [59] propun un model al probei experimentale, pentru măsurătorile la frecvențe joase, reprezentat schematic în fig 50, unde  $R_b$  și  $C_b$  modelează rezistența și respectiv capacitatea de volum a probei, iar  $R_c$  este rezistența de contact. De obicei, astfel de măsurători se fac cu o punte de curent alternativ, și se obțin ca mărimi la ieșire, conductanța  $G_p$  și capacitatea  $C_p$ , componente ale unui circuit echivalent paralel ce descrie proba,

$$G_p = \frac{1}{R_b} \frac{1 + R_c/R_b + \omega^2 R_c R_b C_b^2}{(1 + R_c/R_b)^2 + \omega^2 R_c^2 C_b^2}, \quad (3.101)$$

$$C_p = \frac{C_b}{(1 + R_c/R_b)^2 + \omega^2 R_c^2 C_b^2}.$$

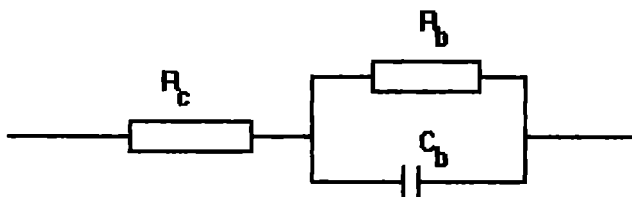


Fig 50. Reprezentarea echivalentă în componente discrete a probei (semiconductor amorf) pentru măsurători în curent alternativ.

Pentru început se presupune că  $R_b$  este independent de frecvență și că  $R_c / R_b \ll 1$ . În aceste condiții,

$$G_p = \frac{1}{R_b} \frac{1 + \omega^2 R_c R_b C_b^2}{1 + \omega^2 R_c^2 C_b^2}; \quad C_p = \frac{C_b}{1 + \omega^2 R_c^2 C_b^2}.$$

Se observă că dacă,  $\omega^2 R_c R_b C_b^2 < 1$ , adică pentru  $\omega_1 < \left[ (R_b R_c)^{1/2} C_b \right]^{-1}$  rezultă,  $G_p \cong \frac{1}{R_b}$ . O creștere a lui  $R_b$  este echivalentă cu o scădere a frecvenței  $\omega_1$ . În montajul cu elemente discrete, până la  $\omega_1$ , reactanța capacitivă este mai mare decât  $R_b$  și aceasta din urmă contează în circuit.

La frecvența  $\omega_2 = (R_c C_b)^{-1}$ ,  $G_p$  tinde către  $1/R_c$  ceea ce înseamnă că la frecvențe mari, în circuit mai contează doar rezistența de contact. Între  $\omega_1$  și  $\omega_2$  se observă că  $G_p$  este proporțional cu  $\omega^2$ . Dacă rezistența de volum este dependentă de frecvență, relația (3.101) rămâne valabilă cu  $R_b \propto \omega^{-n}$ , unde  $n < 2$ .

Pentru frecvențe mai ridicate ( $\omega > 10^5$  Hz), Pollak și Geballe propun un model al perechilor în care purtătorii sar înainte și înapoi între stările localizate. În cazul unui model al perechilor simple, unde toate perechile sunt echivalente, pentru conductivitate se găsește următoarea expresie

$$\sigma_{ac} = \frac{1}{12} N_s r_o^2 \frac{e^2}{k_B T} \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2},$$

unde  $N_s$  este densitatea de perechi,  $r_o$  este distanța ce separă cele două stări localizate dintr-o pereche, iar  $\tau$  este inversul probabilității de transmisie. La  $\omega^2 \tau \ll 1$  se observă că  $\sigma_{ac} \propto \omega^2$ , lucru verificat experimental uneori, [60], dar alteori nu. De exemplu, în lucrarea [61] se găsește  $\sigma_{ac} \propto \omega^{1.5}$ .

## 4. PROPRIETĂȚI OPTICE ALE SEMICONDUCTORILOR AMORFI

### 4.1 ABSORBȚIA OPTICĂ.

Proprietățile optice ale materialelor sunt definite pornind de la dependența spațială a indicelui de refracție complex  $n^*(\omega) = n(\omega) - ik(\omega)$ , unde  $n$  este indicele de refracție iar  $k$  definește absorbția. Regiunea spectrală de interes major pentru semiconductori este în vecinătatea pragului fundamental de absorbție, deoarece de aici provin informații despre banda interzisă optică (banda optică)  $E_g$  și despre densitatea de stări din bandă.

Tratarea cuantică a dependenței spectrale a indicelui de refracție are la bază tranzițiile induse de câmpul electromagnetic în urma interacției luminii cu semiconductorul amorf.

Fie  $E_0$  energia totală a sistemului în starea fundamentală la temperatura  $T_0 = 0K$ . În urma unei perturbații cauzată de câmpul electromagnetic, perturbație considerată periodică în timp

$$H'(r, t) = H(r, t) \exp(-i\omega t) + H^*(r, t) \exp(i\omega t), \quad (4.1)$$

sistemul ajunge, cu o anumită probabilitate, pe starea finală descrisă de energia  $E_f$  și de funcția de stare  $|f\rangle$ . Probabilitatea de tranziție este dată de regula de aur a mecanicii cuantice,

$$w_{of} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle o | H' | f \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (4.2)$$

unde  $\langle o |$  reprezintă funcția de undă a stării fundamentale. Se observă din (4.2) că sistemul aflat în starea fundamentală nu poate decât să

absoarbă energie pentru a-și schimba starea (aceasta este semnificația fizică a expresiei  $\delta(E_f - E_o - \hbar \omega)$ ).

Pentru a putea studia sistemul la marginea pragului de absorbție, este necesar ca tranzițiile să fie de tipul bandă - bandă. Presupunând că nivelele între care au loc aceste tranziții sunt nivelele extinse din banda de valență respectiv banda de conducție, funcțiile  $\langle o |$  și  $| f \rangle$  pot fi considerate ca fiind funcții Bloch. Așadar cu (4.2) se poate calcula acum, probabilitatea de tranziție și știind că la o tranziție se absoarbe o energie  $\hbar\omega$ , se poate defini coeficientul de absorbție ca fiind energia absorbită pe unitatea de volum, împărțită la fluxul energetic,

$$\alpha(\omega) = \frac{\sum_f w_{of}(\mathbf{q}, \omega) \hbar \omega}{\frac{c}{n} \bar{W}}, \quad (4.3)$$

unde  $\bar{W} = n^2 \bar{\mathcal{E}}^2 / 2$  este media temporală a densității de energie electromagnetică.

După cum se observă din (4.3) coeficientul de absorbție va fi o funcție și de vectorul de undă  $\vec{q}$ . Din fericire, în domeniul optic al radiației electromagnetice lungimea de undă este mare în comparație cu parametrul rețelei și deci  $q = 2\pi/\lambda \cong 0$ . Considerând  $q = 0$ , în limita aproximației de dipol ( $\exp(i\vec{q}\vec{r}) = 1$ ), interacția câmpului electromagnetic cu orice electron va fi descrisă de,

$$H'(\mathbf{r}, t) = e \vec{\mathcal{E}}_0 \vec{r} \exp(-i\omega t) + e \vec{\mathcal{E}}_0 \vec{r} \exp(i\omega t). \quad (4.1')$$

Ținând cont că  $\bar{W} = n^2 \bar{E}_0^2$ , revenind în (4.3) rezultă pentru maximul coeficientului de absorbție

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi e^2}{\hbar n c} \sum_f |\langle o | \mathbf{x} | f \rangle|^2 \hbar \omega \delta(E_f - E_o - \hbar \omega),$$

unde  $x$  este lungimea dipolului pe direcția câmpului electric.

Dacă starea inițială este diferită de cea fundamentală, atunci trebuie făcută o sumare și după toate stările inițiale și relația de mai sus devine:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi e^2}{\hbar n c} \sum_f \sum_i |\langle i|x|f \rangle|^2 (E_f - E_i) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (4.4)$$

Deseori este convenabil să se folosească elementele matricii operatorului impuls în locul elementelor de matrice dipol, și conform mecanicii cuantice

$$\langle f|p_x|o \rangle = \frac{m}{i\hbar} \langle f|[x, H]|o \rangle = \frac{i m}{\hbar} (E_f - E_o) \langle f|x|o \rangle,$$

ceea ce înseamnă pentru (4.4) expresia,

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi e^2}{n c \omega m^2} \sum_f \sum_i |\langle f|p_x|i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (4.5)$$

Pentru calculul elementelor de matrice din relația de mai sus trebuie cunoscută forma funcțiilor de undă. Tauc, Vancu și Grigorovici [31] presupun că funcțiile de undă  $|i \rangle$  și  $|f \rangle$  în banda de valență și respectiv cea de conducție pot fi scrise ca o sumă de funcții ortonormate  $|n v \rangle$  și  $|n c \rangle$  centrate pe atomi indexați  $n$ :

$$\begin{aligned} |i \rangle &= \sum_n a_{i, n v} |n v \rangle, \\ |f \rangle &= \sum_n a_{f, n c} |n c \rangle \end{aligned} \quad (4.6)$$

Pentru substanțele amorfe, amplitudinile  $a_{i, n v}$  și  $a_{f, n c}$  sunt aleatorii datorită potențialului de dezordine. Când  $|i \rangle$  și  $|f \rangle$  descriu stări



localizate, una din amplitudinile de mai sus va fi dominantă în sumele din (4.6).

Elementul de matrice, mediat peste un ansamblu de sisteme aleatorii, poate fi evaluat pentru tranziții între stări delocalizate din banda de valență și stări delocalizate din banda de conducție astfel:

$$|\langle f|p|i\rangle|_{\text{med}}^2 = \frac{a^3}{V} \left\langle \sum_m |\langle mc|p|nv\rangle|^2 \right\rangle_{\text{med}},$$

unde  $a$  este distanța interatomică. Termenul  $\langle nc|p|nv\rangle \neq 0$  domină în suma de mai sus și ca atare relația devine,

$$|\langle f|p|i\rangle|_{\text{med}}^2 \cong \frac{a^3}{V} [\langle nc|p|nv\rangle]^2 \cong \frac{a^3}{V} p_{cv}^2 \cong |p_{\text{med}}(\omega)|^2, \quad (4.7)$$

unde  $p_{cv}$  este de ordinul  $\hbar/a$ .

Înlocuind (4.7) în expresia coeficientului de absorbție se obține,

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi e^2}{nc\omega m^2} |p_{\text{med}}(\omega)|^2 \sum_i \sum_f \delta(E_f - E_i - \hbar\omega),$$

și ținând seama de proprietățile funcției  $\delta$ , după ce introducem densitatea de stări  $g(E) = \frac{1}{V} \sum_n \delta(E - E_n)$ , coeficientul de absorbție

va fi dat de relația,

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi e^2}{nc\omega m^2} |p_{\text{med}}|^2 V \int_0^{\hbar\omega} g_i(-E) g_f(\hbar\omega - E) dE. \quad (4.8)$$

Tranzițiile între stările localizate din cozile benzilor permise și stările delocalizate sunt permise în această aproximație și calculul coeficientului de absorbție se face în baza aproximației (4.7). Condiția de normare cere ca amplitudinea corespunzătoare stărilor delocalizate

să fie mai mică decât cea a stărilor localizate printr-un factor egal cu numărul de atomi  $N$ . Astfel relația (4.7) devine,

$$|P_{\text{med}}|^2 = \frac{1}{N} P_{c v}^2 \cong \frac{a^3}{V} P_{c v}^2 \quad (4.7')$$

Revenind la relația (4.8) densitățile de stări la marginea benzii de mobilitate sunt considerate de tipul,

$$\begin{aligned} g_i(-E) &= \text{const. } E^s, \\ g_f(E) &= \text{const. } (E - E_0)^q, \end{aligned} \quad (4.9)$$

ceea ce înseamnă,

$$\alpha(\omega)\omega \propto (\hbar\omega - E_0)^r, \quad (4.8')$$

unde  $r=s+q+1$ . Considerând forme parabolice pentru densitățile de stări ( $s=q=1/2$ ) se obține relația lui Tauc,

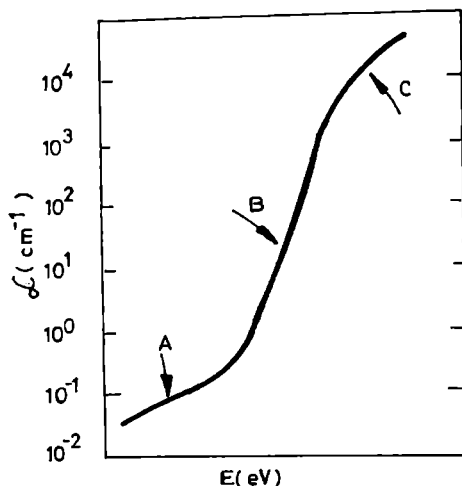
$$\alpha(\omega)\hbar\omega = B(\hbar\omega - E_0)^2. \quad (4.10)$$

Trebuie menționat faptul că experimental relația (4.10) este verificată de marea majoritate a semiconductorilor amorfi. Sunt materiale la care  $r$  are valori diferite.

Aliura pragului de absorbției la un semiconductor amorf este prezentată în fig. 51 (după Tauc(1972)). Se poate constata că se deosebesc trei regiuni distincte, care pot fi descrise cu relații tip (4.8) dar, cu diferite forme pentru distribuția energetică a densității de stări. Astfel, pentru dependența energetică a densității de stări de tip parabolic, se obține (4.10), relație care descrie regiunea C.

Trebuie remarcat faptul că, legea (4.10) se obține dacă se consideră fie tranziții de tipul stare extinsă - stare extinsă, fie tranziții de tipul stare localizată-stare extinsă. Așadar,  $E_0$  poate fi banda interzisă în modelul Tauc, pentru primul tip de tranziții, dar poate reprezenta și distanța energetică dintre pragul de mobilitate al benzii

de valență și coada de stări a benzii de conducție, dacă  $g_o \propto (E - E_o)$ . În literatură, acest ultim caz este luat în considerare de Elliott (1990). În general, relația (4.10) este folosită în determinarea experimentală a ceea ce se numește « *gap Tauc* ».



**Fig. 51 Pragul de absorbție idealizat la un semiconductor amorf (după Tauc)**

Factorul din (4.10) poate fi modelat (Madan și Shaw (1988)) prin relația,

$$B = \frac{4 \pi \sigma_{\min}}{n c \Delta E_w} , \quad (4.11)$$

unde  $\sigma_{\min}$  este conductivitatea metalică, iar  $\Delta E_w$  este lărgimea cozii de stări a benzii de conducție (în cazul prezentat mai sus,  $E_c = E_A$ ).

Regiunea B, din fig 51, este cunoscută sub numele de zona exponențială sau « *coada Urbach* ». Au fost propuse mai multe modele pentru a o explica: variația benzii interzise datorată fluctuației densității, lărgirii marginii benzii (lungimea legăturilor și unghiurile dintre acestea variază), prezența stărilor excitonice induse

de câmpuri electrice interne, și altele. Tauc sugerează că această dependență exponențială, a coeficientului de absorbție, este datorată tranzițiilor electronice între stările localizate în cozile benzilor, distribuția energetică a acestor stări fiind exponențială. Cody et al. (1981) arată că datele referitoare la coada Urbach sunt controlate de potențialul de dezordine, de structură și de temperatură,

$$\alpha(E, T) = \alpha_0 \exp \frac{E - E_1}{\Delta E_w(T, X)}, \quad (4.12)$$

unde  $\Delta E_w(T, X)$  este lărgimea cozii exponențiale, iar  $X$  un parametru ce definește dezordinea structurală. Pentru a-Si:H parametrul  $E_1$  a fost considerat 2.17 eV.

Regiunea A din fig 51 este așa - numita bandă de absorbție în exces. Ea poate fi folosită la calculul numărului de defecte,  $N_{sa}$ , (Madan și Shaw (1988)) conform relației:

$$N_{sa} \propto \int \alpha_{ex} dE$$

unde,  $\alpha_{ex}$  este absorbția în exces datorată stărilor din banda interzisă și ea poate fi determinată din

$$\alpha_{ex} = \alpha - \alpha_0 \exp(\hbar\omega / \Delta E_w)$$

cu,  $\alpha_0$  și  $\Delta E_w$  determinate prin (4.12), din regiunea exponențială.

Trebuie menționat că există dificultăți în a concilia valorile numerice experimentale, cu cele obținute teoretic, în baza modelului de mai sus. În general, relația lui Tauc subestimează mărimea absorbției cu mai mult de două ordine de mărime (Cody, (1984)). De asemenea, o altă problemă a fost semnalată de către Cody et al.(1982 b) și anume că, pentru straturi amorfe, depuse în aceleași condiții, prin teoria Tauc se obțin valori diferite ale intervalului optic interzis. Pentru a elimina această dependență anormală de grosimea stratului depus, grupul Cody propune folosirea elementelor de matrice ale dipolului, în locul elementelor de matrice a impulsului, în relația

(14.8). În această aproximație considerând, de asemenea, constant elementul de matrice al dipolului, se obține

$$\frac{\alpha(\omega)}{\hbar\omega} = C(\hbar\omega - E_{gC})^2 \quad (4.13)$$

Din (4.13) rezultă o altă valoare a benzii optice interzise, care, în general, este mai mică decât « gap-ul Tauc ». Similar, îl vom numi « *gap Cody* ». Este interesant de observat că nu există nici un principiu fizic care să permită alegerea între modelul Tauc și modelul Cody. Ambele au fost dezvoltate pe modelul cristalului virtual. În amândouă modelele s-a presupus că numai densitatea de stări este responsabilă de dependența spectrală a absorbției  $\alpha(\omega)$ . Stern (1971) sugerează că elementele de matrice din (4.5) joacă un rol important în determinarea legii de dispersie a coeficientului de absorbție, dacă suprapunerea stărilor (inițiale și finale) este puternic dependentă de energie. O astfel de dependență există în semiconductorii amorfii datorită neomogenităților spațiale.

## 4.2. DISPERSIA INDICELUI DE REFRAȚIE

Un alt model, propus pentru determinarea benzii energetice interzise la un semiconductor, se bazează pe scrierea expresiei părții reale a constantei dielectrice în regiunea de transparență,

$$\epsilon_1(\omega) = n^2(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_{\omega_1}^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad \omega < \omega_t \quad (4.14)$$

unde  $\omega_t$  este frecvența de tăiere, iar  $\epsilon_2(\omega)$  este partea imaginară a constantei dielectrice (conform relațiilor Kramers - Krönig).

Dezvoltând în serie de puteri după  $\omega^2$ , se poate obține,

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \sum_n a_n \omega^{2n} \quad (4.15)$$

unde

$$a_n = \frac{2}{\pi} \int \omega'^{-(2n+1)} \varepsilon_2(\omega') d\omega'$$

Se observă că, dacă din seria din expresia (4.15) se reține numai primul termen, atunci rezultatul este valoarea staționară a constantei dielectrice (permisivitatea electrostatică),  $\varepsilon_1(0) = 1 + a_0$ .

Relația (4.15) poate fi obținută în modelul unui singur oscilator, sub forma

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \omega_p^2 \sum_n \frac{f_n}{\omega_n^2 - \omega^2} \quad (4.16)$$

Dacă se izolează cea mai puternică oscilație  $\frac{f_1}{\omega_1^2 - \omega^2}$  și se combină cu termenii rămași, reținând termenii în  $\omega^2$ , pentru  $\omega < \omega_n$  se obține,

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \frac{B}{\omega_o^2 - \omega^2} \quad (4.16)$$

unde  $B$  și  $\omega_o$  sunt definiți de parametri  $f_n$  și  $\omega_n$ , prin (4.16). Identificând cu termenii relației (4.15), se obține  $a_0 = B / \omega_o^2$  și  $a_1 = B / \omega_o^4$ .

Wemple și DiDomenico (1969) și (1971) definesc în cadrul modelului uni-oscilator, energia de dispersie  $E_d = \frac{\hbar B}{E_o^2}$  și energia de oscilație  $E_o = \hbar \omega_o$ , și (4.16) devine

$$n^2(\omega) - 1 \cong \frac{E_d E_0}{E_0^2 - (\hbar \omega)^2} \quad (4.17)$$

Trebuie remarcat că parametrul  $E_d$  este legat de distribuția de sarcină electrică, și deci, de legăturile chimice dintre atomi. În acest fel energia de dispersie poate fi modelată prin numărul de coordinație și prin valență. În relațiile de mai sus, același parametru poate fi exprimat și prin momentul de ordin «  $n$  »  $a_n$  al spectrului optic, definit de (4.15). Printr-o relație empirică, verificată pentru un număr de substanțe mai mare de 100, Wemple și DiDomenico (1971) au corelat banda interzisă a materialului  $E_g$  cu energia oscilatorului  $E_0$ , ( $E_0 = 1.5 E_g$ ). Atât  $E_d$  cât și  $E_0$  pot fi determinate experimental din spectrul indicelui de refracție prin reprezentarea grafică  $(n^2 - 1)^{-1} = f[(\hbar \omega)^2]$ .

### 4.3. DETERMINĂRI EXPERIMENTALE ALE CONSTANTELOR OPTICE

Coeficientul de absorbție și indicele de refracție se determină în general din spectrele de transmisie și de reflexie ale stratului subțire. Swanepoel (1983, 1984) propune următoarea metodă de determinare a celor doi parametri numai din spectrul de transmisie.

Fie un strat subțire de grosime  $d$  depus pe un substrat gros (cu câteva ordine de mărime mai gros decât  $d$ ). Indicele de refracție al stratului de studiat este  $n$  iar cel al substratului  $n_s$ . Acest sistem strat subțire - substrat se găsește în aer ( $n_0=1$ ).

Ținând seama de reflexiile multiple la cele trei interfețe, și de faptul că indicele de refracție complex poate fi scris sub forma,  $n^* = n - ik$ , pentru regiunea în care  $k^2 \ll n^2$  transmisia la incidență normală este dată de relația,

$$T = \frac{A \chi}{B - C \chi \cos \varphi + D \chi^2}, \quad (4.18)$$

unde

$$\begin{aligned}
 A &= 16 n^2 n_s \quad , & \varphi &= 4 \pi n d / \lambda \quad , \\
 B &= (n + 1)^3 (n + n_s) \quad , & \chi &= \exp(-\alpha d) \quad , \\
 C &= 2 (n^2 - 1) (n^2 - n_s^2) \quad , & k &= (\alpha \lambda) / (4 \pi) \quad , \\
 D &= (n - 1)^3 (n - n_s^2)
 \end{aligned}
 \tag{4.19}$$

O curbă de transmisie obținută experimental arată ca cea din fig 52 și din punctul de vedere al absorbției se pot defini următoarele zone: (i) zona de absorbție puternică, (ii) zona de absorbție medie, (iii) zona de absorbție mică, (iv) zona de transparență.

În fig 52 sunt prezentate și franjele de interferență specifice unei lame cu fețe plan paralele obținute pe stratul subțire studiat. Din relația (4.18) se pot defini înfășurătoarele  $T_M$  - cea superioară și  $T_m$  - cea inferioară în modul următor,

$$T_M = \frac{A\chi}{B - C\chi + D\chi^2} \quad \text{și} \quad T_m = \frac{A\chi}{B + C\chi + D\chi^2} \tag{4.20}$$

Aceste funcții sunt considerate a fi continui în  $\lambda$  și dependente de  $n(\lambda)$  și  $\chi(\lambda)$ . Studiul relațiilor (4.19) și (4.20) pe zonele (ii) și (iii) conduce la obținerea indicelui de refracție și a coeficientului de absorbție.

### A) REGIUNEA DE TRANSPARENȚĂ

Această regiune este caracterizată de coeficientul de absorbție nul ( $\alpha=0$ ), în condițiile neglijării reflexiei. Relațiile (4.20) și (4.19) conduc la

$$T'_M = \frac{2 n_s}{n_s^2 + 1} \quad \text{și} \quad T'_m = \frac{4 n^2 n_s}{n^4 + n^2 (n_s^2 + 1) + n_s^2} \quad . \tag{4.21}$$

Se observă că prima relație depinde numai de indicele de refracție al substratului. De aceea se va face o determinare prealabilă a transmisiei substratului, și dacă valoarea măsurată în zona (iv) nu



coincide cu  $T_M$ , rezultă că absorbția nu este nulă, ori, reflexia nu trebuie neglijată.

Din a doua relație se obține

$$n = \left[ M + (M^2 - n_s^2)^{1/2} \right]^{1/2}, \quad (4.22a)$$

cu,

$$M = \frac{2 n_s}{T_m} - \frac{n_s^2 + 1}{2}, \quad (4.22b)$$

adică, în această regiune indicele de refracție este determinat de anvelopa  $T_m$  și de indicele de refracție a substratului,  $n_s$ .

### B) REGIUNEA CU ABSORBȚIE MICĂ ȘI MEDIE

Este caracterizată de  $\alpha \neq 0$  și  $\chi < 1$ . Relațiile (4.20) pot fi puse sub forma

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M} = \frac{2C}{A},$$

ceea ce înseamnă,

$$n = \left[ N + (N^2 - n_s^2)^{1/2} \right]^{1/2}, \quad (4.23a)$$

unde,

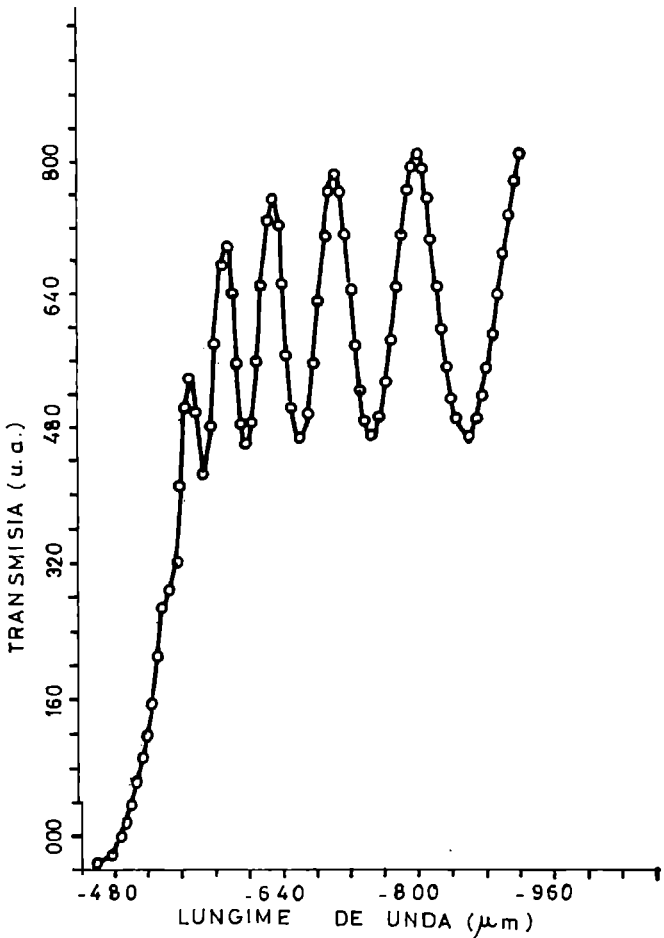
$$N = 2 n_s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{n_s^2 + 1}{2}. \quad (4.23b)$$

Așadar, cu relația (4.23a), se poate determina dispersia indicelui de refracție  $n(\lambda)$  folosind  $T_M(\lambda)$  și  $T_m(\lambda)$ .

Pentru calculul absorbției, parametrul  $\chi$  poate fi obținut din relațiile (4.20) puse sub forma,

$$\frac{2 T_M T_m}{T_M + T_m} = \frac{A \chi}{B + D \chi^2},$$

și ținând seama de (4.19),



**Fig. 52** Curba de transmisie pentru un strat subțire amorf

$$\chi = \frac{F - \left[ F^2 - (n^2 - 1)^3 (n^2 - n_s^4) \right]^{1/2}}{(n-1)^3 (n - n_s^2)}, \quad (4.24a)$$

cu,

$$F = \frac{4 n^2 n_s (T_M - T_m)}{T_M T_m}. \quad (4.24b)$$

Folosind teoria pentru un substrat infinit, Manificier și colaboratorii săi (1976) au găsit,

$$\chi = \frac{(n+1)(n_s+n) \left[ 1 - (T_M / T_m)^{1/2} \right]}{(n-1)(n_s-n) \left[ 1 + (T_M / T_m)^{1/2} \right]}. \quad (4.25)$$

### C) REGIUNEA ABSORBȚIEI PUTERNICE

Aici figura specifică interferenței dispare. Deoarece în această regiune cele două necunoscute  $n$  și  $\chi$  nu pot fi determinate în mod independent, spectrul de transmisie nu este suficient. De obicei se utilizează și spectrul de reflexie.

Din relațiile de mai sus se poate obține legătura dintre  $n$  și  $\chi$  ținând seama de faptul că  $\chi \ll 1$ , ceea ce înseamnă  $T \cong A \chi / B$  și deci,

$$\chi \cong \frac{(n+1)^3 (n + n_s^2)}{16 n^2 n_s} T \quad (4.26)$$

### DETERMINAREA GROSIMII STRATULUI

Dacă  $n_1$  și  $n_2$  sunt valorile indicelui de refracție pentru două maxime (sau minime) adiacente, corespunzătoare lungimilor de undă  $\lambda_1$  și respectiv  $\lambda_2$ , din ecuația ce descrie apariția franjelor de interferență, scrisă pentru cele două valori,

$$2 n_1 d = m \lambda_1 ,$$

$$2 n_2 d = (m + 1) \lambda_2 ,$$

se poate obține,

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2 (\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} . \quad (4.27)$$

În general această formulă necesită determinarea lui  $n$  cu multă precizie. Relația fiind foarte sensibilă la erorile din determinarea indicelui de refracție, se utilizează un program de calcul iterativ în care ordinul interfranței "m" este variat.

### DETERMINAREA SPECTRULUI DE ABSORȚIE

Spectrul coeficientului de absorbție  $\alpha(\lambda)$  poate fi dedus din relația,

$$\chi(\lambda) = \exp[-\alpha(\lambda) d] ,$$

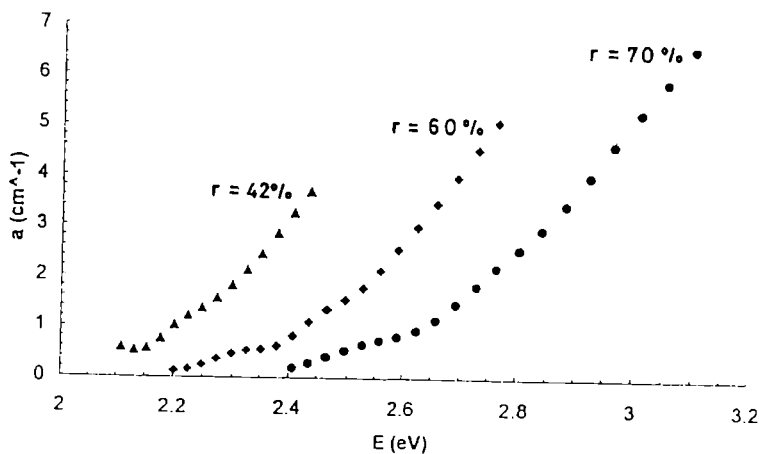
cunoscând  $\chi(\lambda)$  și grosimea  $d$ . Astfel dedus, el poate fi folosit în determinarea benzii optice interzise. Odată cunoscut spectrul coeficientului de absorbție, partea imaginară a indicelui de refracție complex, poate fi calculată cu relația

$$k(\lambda) = \frac{\lambda \alpha(\lambda)}{4 \pi} .$$

## 4.4 BANDA INTERZISĂ LA a-SiC:H, OBTINUTĂ PRIN MĂSURĂTORI ALE ABSORBȚIEI OPTICE

Prin prisma celor prezentate mai sus, au fost făcute determinări experimentale în vederea obținerii dispersiei coeficientului de absorbție  $\alpha(\lambda)$  și a indicelui de refracție  $n(\lambda)$ . Aceste două mărimi fizice au fost determinate din spectrele de transmisie și de reflexie, măsurate în domeniul lungimilor de undă 0.4 - 1.0  $\mu\text{m}$ .

Datele experimentale ale coeficientului de absorbție, astfel obținute, sunt prezentate în fig 53 pentru probe de a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H nedopate. Aceste date pot fi folosite în reprezentări grafice tip Tauc sau Cody în vederea determinării benzii interzise prin măsurători optice.



**Fig 53** Spectrul coeficientului de absorbție la probele nedopate

Fig 54 prezintă graficul  $\sqrt{\alpha(E)E} = f(E)$  pentru determinarea "gap-ului" Tauc la probele nedopate, iar în fig 55, pentru aceleași probe, este reprezentată dependența  $\sqrt{\alpha(E)/E} = f(E)$ , care permite obținerea "gap-ului" Cody.

Se poate observa că valoarea benzii interzise în ambele determinări crește cu creșterea conținutului de carbon. Se constată, de asemenea că "gap-ul" Tauc este întotdeauna mai mare decât "gap-ul Cody". Rezultatele măsurătorilor de tip optic, obținute în baza prelucrării graficelor, sunt date în Tabelul A.

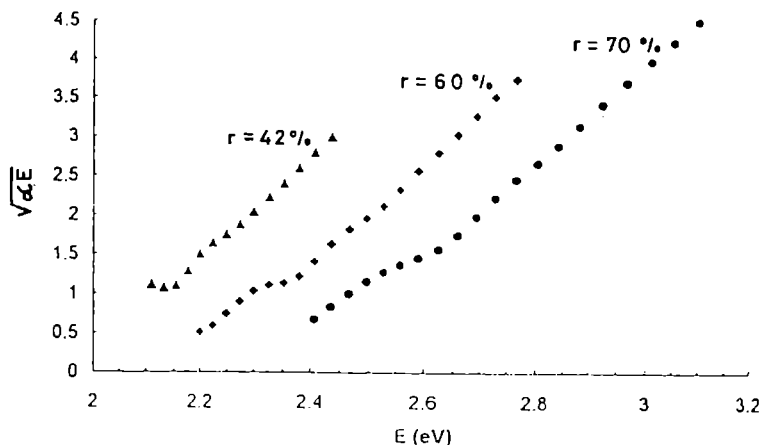


Fig 54. Reprezentarea Tauc pentru probele nedopate

Tabelul A

Raport aliere	d ( $\mu\text{m}$ )	$E_{gT}$ (eV)	$E_{gC}$ (eV)	n ( $\lambda=0.4\mu\text{m}$ )
42 %	1.21	1.96	1.86	3.5
60 %	1.02	2.18	2.14	2.9
70 %	0.8	2.35	2.27	2.5

Creșterea intervalului energetic interzis optic, corelată cu creșterea conținutului de carbon, a fost explicată de Bullot and Schmidt (1987) prin creșterea ponderii legăturilor de tip  $sp^3C - sp^3C$ .

Pentru materialele amorse, trei tipuri de tranziții pot fi responsabile în procesul absorbției radiației electromagnetice: între stările extinse din benzile permise, între stările localizate și cele extinse și, în sfârșit, numai între stările localizate. Cum la aceste materiale nu putem scrie conservarea impulsului la tranzițiile optice (numărul de undă nu este un număr cuantic bun), tranzițiile directe tratate în această idee se numesc *tranziții nondirecte*. Problema care apare este de a atribui valoarea numerică obținută experimental, unui tip de tranziție. Modul de a discerne între cele trei tipuri de tranziții prezentate mai sus, este legat de probabilitatea de tranziție între starea finală și cea inițială (deci se revine la elementele de matrice din (4.4)).

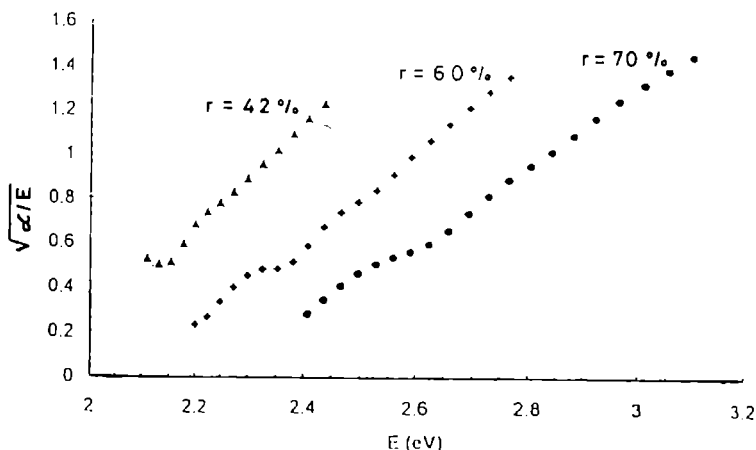
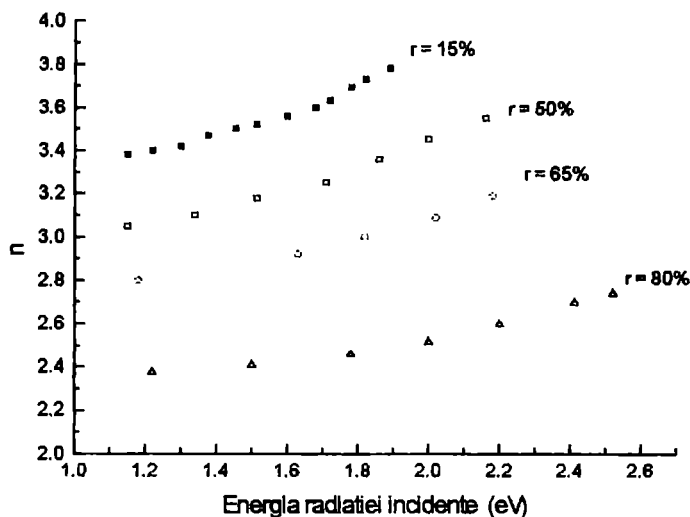


Fig 55 Reprezentarea Cody pentru probele nedopate

O altă mărime determinată din măsurătorile de tip optic a fost indicele de refracție. Dependența sa de lungimea de undă a radiației folosite este arătată în fig 56. Se observă valori mici ale indicelui de refracție cu creșterea raportului de aliere. Acest lucru a fost explicat prin creșterea cantității de « microvoids »-uri, (deci densitatea materialului scade) semnalată la straturile bogate în carbon. Wiliamson și colaboratorii săi (1989) arată că legăturile de tip  $\text{CH}_3$  favorizează apariția de « microvoids » în aliajele a-SiC:H.

S-a arătat în secțiunea precedentă că banda interzisă poate fi determinată și prin modelul Wemple și DiDomenico. În fig 57 este reprezentată dependența  $(n^2 - 1)^{-1} = f(\lambda^{-2})$  pentru probele nedopate, grafic ce permite determinarea energiei de dispersie, a energiei de oscilație și, empiric, intervalul interzis. Toate rezultatele sunt prezentate în Tabelul B.



**Fig. 56** Dispersia indicelui de refracție la a-SiC:H nedopat



Din Tabelul B se constată valoarea mai mare a benzii energetice interzise, determinată cu acest model decât cele corespunzătoare modelelor Tauc și Cody. De asemenea comparând cu ultima coloană a tabelului B, care reprezintă energia de activare a conducției de întuneric, se constată că  $E_{gW}$  este mai mare decât dublul energiei de activare.

Tabelul B

Raport aliere	$E_n$ (eV)	$E_o$ (eV)	$E_{gW}$ (eV)	$E_\sigma$ (eV)
42 %	21.5	3.72	2.48	1
60 %	18.74	4.16	2.77	1.1
70 %	15.67	4.76	3.18	1.18

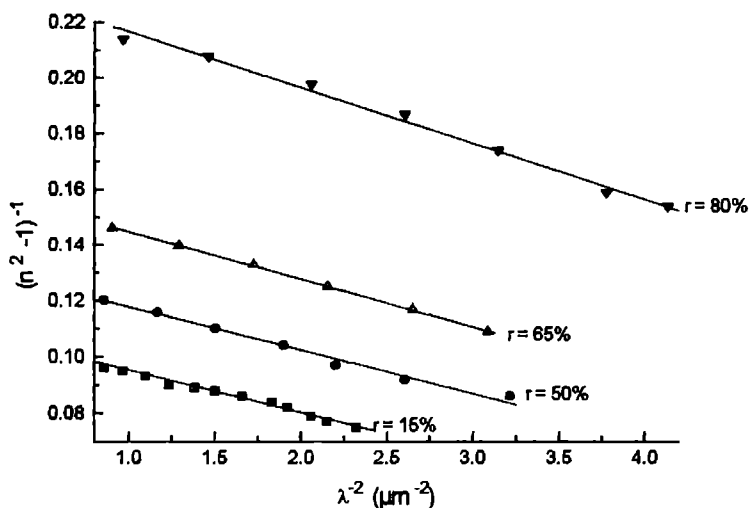


Fig 57. Reprezentarea Wemple pentru probele nedopate

Se poate pune întrebarea: « Care este valoarea adevărată a benzii interzise determinată optic? » Răspunsul la această întrebare este strâns legat de definiția intervalului interzis optic.

Din prima parte a capitolului se constată că, la aceste materiale amorfe, noțiunea de bandă interzisă este formală, această regiune energetică fiind caracterizată de o diminuare a densității de stări. De asemenea procesele optice sunt diferite de cele termice. Așadar comparația între valorile diverșilor parametri, obținute prin tipuri diferite de măsurători, trebuie făcută cu deosebită atenție.

## 5. FOTOCONDUCTȚIA

### 5.1 MODEL TEORETIC

Studiul fotoconducției materialelor amorfe prezintă un interes deosebit deoarece poate constitui o metodă de investigare a proprietăților electrice și optice ale materialelor. Au fost propuse o multitudine de modele pentru a investiga fotoconductivitatea probelor amorfe obținute în diverse condiții fizice [75 -80].

În prezența unui flux de radiație electromagnetică incident pe probă, conductivitatea de volum a unui semiconductor de tip  $n$  poate fi scrisă ca având două componente,

$$\sigma = \sigma_0 + \delta \sigma_{ph} ,$$

unde  $\sigma_0 = e \mu n_0$  este conductivitatea de întuneric, iar  $\delta \sigma_{ph} = e \mu \delta n$  este fotoconductivitatea. Aceasta din urmă poate fi determinată dacă se cunosc geometria probei, câmpul electric dintre electrozi și fotocurentul. În relațiile de mai sus,  $e$  este sarcina electronului,  $n_0$  este concentrația electronilor liberi la întuneric,  $\delta n$  este concentrația purtătorilor fotogenerați, iar  $\mu$  reprezintă mobilitatea electronilor în banda de conducție. Variația mobilității cu fluxul luminos incident este neglijată în cele ce urmează.

Concentrația electronilor fotogenerați poate fi obținută cu bine-cunoscuta lege a fotoconducției,

$$\delta n = G \tau_n , \tag{5.1}$$

unde  $\tau_n$  este timpul de viață al purtătorilor de sarcină, iar  $G$  este rata de fotogenerare în volum a purtătorilor liberi care este explicitată în funcție de fluxul fotonilor incidenti  $\Phi$ , prin expresia

$$G = \eta \Phi (1 - R) \frac{1 - \exp(-\alpha d)}{d} ,$$

unde  $R$  este reflectivitatea,  $\alpha$  coeficientul de absorbție, iar  $d$  este grosimea probei. Rata de fotogenerare este determinată de randamentul cuantic  $\eta$  care reprezintă numărul de perechi electron - gol generate prin absorbția unui foton.

Purtătorii de sarcină de neechilibru obținuți în procesul de fotogenerare, există în material până în momentul dispariției lor prin procese de recombinare, care, în general, sunt de tipul:

- recombinare directă între electroni liberi și goluri libere;
- captura unui electron pe un centru de localizare;
- captura unui gol pe un centru de localizare.

Primele două mecanisme sunt specifice semiconductorilor de tip  $n$ . În condiții de staționaritate, rata de generare a purtătorilor de sarcina este egală cu viteza de recombinare.

Cunoașterea dependenței lui  $\delta n$  de  $G$ , în condițiile unei mobilități cunoscute pentru o temperatură dată, echivalează cu relația lux-amperică ce constituie, în general, obiectul studiului fotoconducției. Să considerăm un semiconductor simplu cu un singur tip de centri de recombinare, de concentrație  $N_r$ . Concentrația purtătorilor de sarcină fotogenerați, considerând materialul intrinsec ( $n_0 = p_0$ ) și generare bandă - bandă ( $\delta n = \delta p$ ), va evolua în timp conform relației,

$$\frac{d(\delta n)}{dt} = G - r, \quad (5.2)$$

unde rata netă de recobinare este

$$r = C_n N_r (n_0 + \delta n) - C_n n_0^2, \quad (5.3)$$

iar  $C_n$  este coeficientul de captură.

Din (5.2) și (5.3), în condiții de staționaritate și ținând seama de condiția de neutralitate ( $N_r = n_0 + \delta n$ ), se obține,

$$\delta n = \frac{G}{C_n \left( n_0 + \sqrt{n_0^2 + \frac{G}{C_n}} \right)}. \quad (5.4)$$

Particularizând această soluție pentru iluminare slabă, ( $n_0 \gg \delta n$ ) se obține,

$$\delta n = \frac{G}{2C_n n_0}, \quad (5.4a)$$

ceea ce înseamnă că fotocurentul variază liniar cu intensitatea excitației. În literatura de specialitate, aceasta corespunde recombinării de tip monomolecular, adică recombinării dintre un purtător de sarcină fotogenerat și un altul de semn opus, localizat pe centri de captură.

Dacă iluminarea este puternică ( $n_0 \ll \delta n$ ,  $n_0 \ll G / C_n$ ),

$$\delta n = \sqrt{\frac{G}{C_n}} \quad (5.4b)$$

adică fotocurentul este proporțional cu rădăcina pătrată a intensității luminoase. În acest caz, recombinarea are loc între purtători de sarcină liberi. Ea se numește recombinare bimoleculară.

Rezultatele experimentale arată de obicei o regiune în care fotocurentul variază cu intensitatea luminoasă după o lege tip putere, cu exponentul  $\gamma$ , de ordinul 0.7 - 0.8. Sunt modele care explică aceste valori prin coexistența ambelor mecanisme de recombinare, atât cea mono- cât și cea bimoleculară. În cele ce urmează vom prezenta un model al fotoconducției siliciului amorf hidrogenat [81] în care aceste caracteristici lux-amperece sunt interpretate în baza cineticii de generare și captură.

Pentru a obține concentrația electronilor fotogenerați,  $\delta n$ , în [81] se aplică aproximația Rose [82] cineticii de recombinare și captură a electronilor, pentru un semiconductor de tip  $n$ , cu o distribuție continuă a stărilor în banda interzisă a mobilităților [83]. Astfel, se consideră timpul de viață,  $\tau_n$  dat de expresia,

$$\tau_n = (v_T S_n p_r)^{-1}, \quad (5.5)$$

unde  $v_T$  este viteza termică a electronilor,  $S_n$  este secțiunea de captură a electronilor, iar  $p_r$  este densitatea centrilor de recombinare a electronilor. Se știe că stările de recombinare sunt despărțite de cele de captură prin nivelul de demarcație, care este foarte apropiat de cuasinivelul Fermi. În cele ce urmează, nu vom face diferență între cele două nivele. În prezența iluminării, pentru o probă de tip  $n$ , nivelul Fermi  $\varepsilon_F$  va fi deplasat în poziția cuasinivelului Fermi  $\varepsilon_{Fn}$  și prin aceasta noi stări devin centri de recombinare. În aceste condiții, conform fig. 58,

$$p_r = \int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon_{Fn}} N_t(E) dE, \quad (5.6)$$

unde

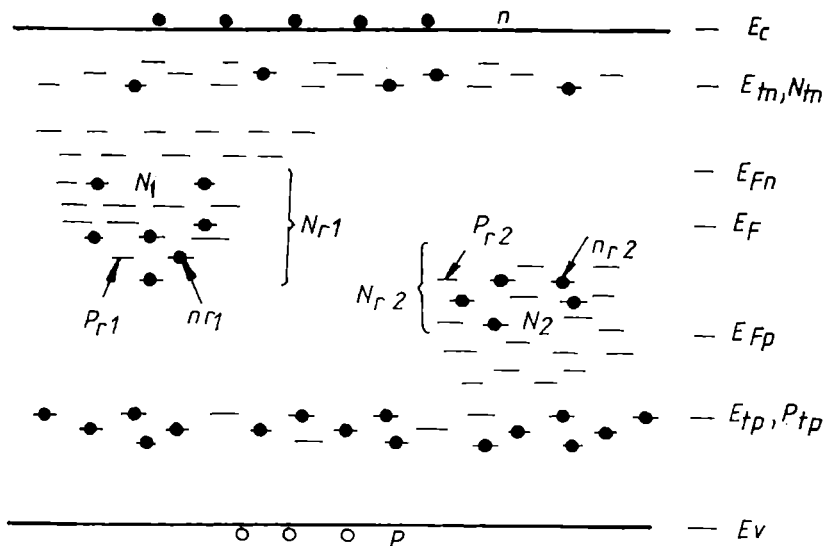
$$N_t(E) = A \exp\left(-\frac{E_C - E}{k_B T_c}\right)$$

este densitatea de stări la un nivel energetic  $E$  de captură,  $A$  fiind o constantă, iar  $T_c$  este un parametru care descrie distribuția capcanelor, numit "temperatură caracteristică". Expresia (5.6) este justificată pentru distribuții suficient de lent variabile. Considerând concentrația nivelelor neocupate  $p_r$ , ca fiind reprezentată de stările  $N_t$  neocupate, localizate între nivelul Fermi la întuneric și cuasinivelul Fermi corespunzător iluminării, (în absența luminii  $p_r$  este neglijabil) din (5.6) se obține,

$$p_r = A k_B T_c \exp\left(-\frac{E_C - \varepsilon_{Fn}}{k_B T_c}\right) \left(1 - \exp\frac{\varepsilon_{Fn} - \varepsilon_F}{k_B T_c}\right). \quad (5.6')$$

Această relație poate fi exprimată în funcție de concentrația purtătorilor de sarcină liberi. Astfel, densitatea electronilor capturați la iluminare este,

$$n_t = N_t \exp\left(-\frac{E_t - \varepsilon_{Fn}}{k_B T}\right). \quad (5.7)$$



$n_r$  = CENTRI DE RECOMBINARE OCUPATI DE ELECTRONI  
 $P_r$  = CENTRI DE RECOMBINARE GOLITI DE ELECTRONI  
 $n_r + P_r = N_r$

**Fig 58. Stări de captură și stări de recombinare în modelul Wronski (după [83])**

unde  $E_t$  este energia corespunzătoare trapelor, iar  $N_t$  este densitatea stărilor de captură. În condiții de întuneric se poate scrie aceeași relație, dar  $\varepsilon_{Fn} \rightarrow \varepsilon_F$ , adică,

$$n_t^o = N_t \exp\left(-\frac{E_t - \varepsilon_F}{k_B T}\right). \quad (5.7')$$

În aceste condiții, din (5.7) și (5.7') rezultă:

$$\varepsilon_{Fn} - \varepsilon_F = k_B T \ln \left( \frac{n_t}{n_t^o} \right)$$

Pe de altă parte, concentrația purtătorilor de sarcină liberi în condiții de iluminare, poate fi scrisă

$$n = N_c \exp \left( - \frac{E_C - \varepsilon_{Fn}}{k_B T} \right), \quad (5.8)$$

unde  $N_c$  este densitatea efectivă de stări în banda de conducție la  $E=E_C$ . Similar, pentru condiții de întuneric, putem scrie,

$$n_o = N_c \exp \left( - \frac{E_C - \varepsilon_F}{k_B T} \right), \quad (5.8')$$

adică, folosind (5.8) și (5.8'), nivelul Fermi a fost deplasat în urma iluminării pe o distanță energetică,

$$\varepsilon_{Fn} - \varepsilon_F = k_B T \ln \left( \frac{n}{n_o} \right).$$

Din relațiile ce dau deplasarea nivelului Fermi, rezultă că raportul dintre numărul electronilor liberi în condiții de iluminare și cei în condiții de întuneric este egal cu raportul electronilor reținuți pe srăți de captură, aflați în aceleași condiții:  $n/n_o = n_t/n_t^o$ . Acest rezultat ne permite să scriem (5.6') direct prin concentrațiile  $n$  și  $n_o$ , dar să păstrăm în același timp și raționamentul privitor la concentrația electronilor capturați. În aceste aproximații (5.6') devine,

$$p_T = A k_B T_c \left( \frac{n}{N_C} \right)^{T/T_c} \left( \left( \frac{n}{n_o} \right)^{T/T_c} - 1 \right), \quad (5.9)$$



și înlocuind-o în (5.5) rezultă dependența timpului de viață de concentrația purtătorilor fotogenerați,

$$\tau_n = \left\{ v_T S_n A k_B T_c \left( \frac{n_o + \delta n}{N_C} \right)^{T/T_c} \left[ \left( 1 + \frac{\delta n}{n_o} \right)^{T/T_c} - 1 \right] \right\}^{-1} \quad (5.10)$$

Viteza termică  $v_T$  poate fi exprimată prin relația:  $v_T = (3k_B T/m)^{1/2}$ ,  $m$  fiind masa electronului, pe care într-o primă aproximație o vom considera egală cu masa electronului liber. Dacă vom considera că secțiunea de captură a electronului  $S_n$  și coeficientul preexponențial  $A$  sunt independente de temperatură, legea fotoconducției (5.1), ținând seama de (5.10), devine,

$$\delta n = \frac{\alpha G x}{T^{3/2}} \left( \frac{N_C}{n_o} \right)^x \left[ \left( \frac{n}{n_o} \right)^x - 1 \right]^{-1}, \quad (5.11)$$

unde  $\alpha = \sqrt{\frac{m}{3k_B^3}} \frac{1}{A S_n}$  iar  $x = T / T_c$ .

Se observă că relația de mai sus este o ecuație transcendentă în  $\delta n$ . Ea poate fi rezolvată numeric sau grafic pentru a obține concentrația  $\delta n$ , în funcție de rata de fotogenerare  $G$ .

Relații mult mai simple se obțin dacă se fac ipoteze simplificatoare:

a) **intensități luminoase mici** caracterizate prin deplasări mici ale cuasinivelului Fermi la iluminare față de nivelul Fermi la întuneric ( $\epsilon_{F_n} - \epsilon_F \geq k_B T$ ), ceea ce înseamnă că iluminarea modifică energiile electronilor capturați, cu o cantitate de ordinul de mărime a energiei termice  $k_B T$ . O astfel de situație poate fi obținută prin

dublarea electronilor capturați, adică  $\delta n = 2n_0$ . În aceste condiții, (5.11) devine

$$\delta n = \frac{\alpha x}{(3^x - 1) T^{3/2}} \left( \frac{N_c}{n_0} \right)^x G, \quad (5.12)$$

ceea ce înseamnă o dependență liniară a concentrației purtătorilor fotogenerați de rata de fotogenerare  $\delta n \propto G$ . Acest caz este similar cu modelul recombinării monomoleculare.

b) **intensități luminoase mari**, caracterizate de o deplasare mare a cvasinivelului Fermi față de nivelul Fermi la echilibru termodinamic, ( $\epsilon_{F_n} - \epsilon_F \gg k_B T$ ), ceea ce din punctul de vedere al concentrației purtătorilor înseamnă  $\delta n \gg n_0$ . Relația (5.11) se poate scrie

$$\delta n = \left( \frac{\alpha x N_c^x}{T^{3/2}} G \right)^{\frac{1}{1+x}}, \quad (5.13)$$

adică o dependență neliniară în reprezentarea  $\delta n = f(G)$ . Introducând un nou parametru  $\gamma = 1/(1+x)$ , ceea ce înseamnă  $\gamma = T_c/(T + T_c)$ , din (5.13) se observă că  $\delta n \propto G^\gamma$ , unde  $0.5 < \gamma < 1$ .

Dacă  $T \rightarrow 0 \text{ K}$ ,  $\gamma \rightarrow 1$  iar  $\gamma \rightarrow 0.5$  pentru  $T \rightarrow T_c$ .

Deși rezultatul este similar cu cel obținut în cazul recombinării bimoleculare, totuși nu s-a făcut nici o referire la acest tip de recombinare, iar soluția este o consecință a modelului bazat pe cinetica de captură și recombinare a electronilor [81];

c) **intensități luminoase foarte mari**, caracterizate de  $\epsilon_{F_n} - \epsilon_F \gg k_B T$  și de condiția ca densitatea electronilor capturați să depășească densitatea centrilor de recombinare  $p_r$ . În aceste condiții relația (5.9), care definește concentrația  $p_r$ , rămâne formal valabilă dar este asociată cu condiția de a avea aceeași valoare cu cea a densității electronilor capturați. Aceasta se poate obține luând  $T = T_c$  în densitatea stărilor de captură, ceea ce înseamnă  $x=1$ , sau încă,  $\gamma = 0.5$ . Deoarece și în acest caz  $\delta n \gg n_0$ , dependența concentrației

purătorilor fotogenerați de rata de fotogenerare poate fi scrisă sub forma,

$$\delta n = \left( \frac{\alpha N_C}{T^{3/2}} G \right)^{1/2} = \left( \frac{\alpha N_t n}{n_t^0 T^{3/2}} G \right)^{1/2} \exp \left( \frac{E_C - E_t}{2k_B T} \right), \quad (5.14)$$

ceea ce înseamnă  $\delta n \propto G^{1/2}$ . Din rezultatul obținut se poate concluziona că, deși acest caz cu  $\gamma=0.5$  poate fi obținut considerând prezența numai a recombinării bimoleculare, modelul actual explică acest tip de recombinare, în cadrul capturării electronilor și al cineticii recombinării. Remarcăm că în timp ce cazul  $\gamma \rightarrow 1$  pentru  $T \rightarrow 0$  K este acceptat numai ca regulă, celălalt caz extrem,  $\gamma=0.5$  pentru  $T=T_C$ , se obține ca o coroborare cu datele experimentale.

## 5.2. FOTOCONDUCTIA STRATURILOR DE a-Si:H

Modelul de studiu al fotoconducției prezentat mai sus a fost aplicat la straturile subțiri de a-Si:H de tip n, dopate cu fosfor. Probele au fost depuse prin metoda glow-discharge. Electrozii din aluminiu delimitau o geometrie a probei de tip inel, conducția fiind studiată pe direcția radială. Valorile fluxului luminos incident au fost  $\Phi \in (10^{13} - 10^{15}) \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , corespunzătoare unui flux de intensitate mare. Acest lucru a fost confirmat atât de valorile similare folosite de Wronski and Daniel (1981), cât și de valorile experimentale ale lui  $\gamma$ , obținute în acest interval. Pentru un interval de temperatură cuprins între 290 K și 360 K, au fost studiate caracteristicile lux-amperice în scală dublu logaritmică:  $\log I_{ph} = f(\log \Phi)$ , unde  $I_{ph}$  este fotocurentul. Caracteristicile de acest tip sunt reprezentate în fig. 59,

câmpul electric dintre electrozi fiind păstrat constant,  $\mathcal{E} = 1.43 \cdot 10^4$  V/m. În aceste condiții, putem considera ca legătură între concentrația purtătorilor fotogenerați și fotocurent, relația lui Ohm scrisă pentru suprafața unitate  $I_{ph} = e \mu \delta n \mathcal{E}$ .

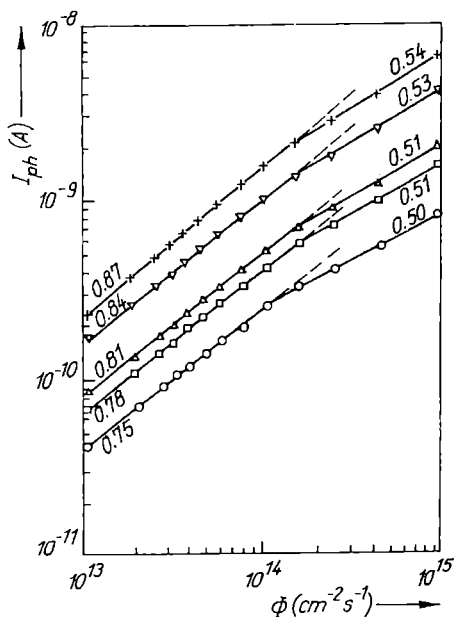
În fig 60 sunt prezentate aceleași caracteristici  $\log I_{ph} = f(\log \Phi)$  având ca parametru câmpul electric dintre electrozi. Toate aceste caracteristici sunt ridicate la temperatură constantă,  $T=280$  K. Din ambele figuri se constată că datele experimentale pot fi approximate în această reprezentare prin două linii cu pante distincte. Această aliură este asemănătoare cu cele din literatura de specialitate [76, 80 83], dar apar unele diferențe în ceea ce privește valorile parametrului  $g$ . Astfel, primul grup de drepte au pantele (deci valoarea lui  $\gamma$ ) în domeniul 0.75 - 0.87 în timp ce, cel de-al doilea, cu valori mai mici ale lui  $\gamma$ , sunt cuprinse între 0.5 și 0.54. Așadar datele noastre experimentale sunt verificate de cazurile b) și c) din paragraful precedent, corespunzătoare intensității luminoase mari.

Cu o aproximație destul de bună, vom considera că cel de-al doilea grup de drepte poate fi descris de  $\gamma=0.5$ . Astfel, ambele interpretări, cea dată în modelul prezentat mai sus și cea bazată pe modelul recombinării bimoleculare, [75], explică satisfăcător dependența  $I_{ph} \propto \Phi^{0.5}$ . În cele ce urmează vom analiza primul grup de linii drepte specifice unui domeniu al parametrului  $\gamma$  mai larg,  $\gamma \in (0.5 - 1)$ . Reintroducând variabila  $x=T/T_C$ , ecuația (5.13) poate fi scrisă sub forma,

$$\log x = x \log \left( \frac{\delta n}{N_C} \right) + \log \left( \frac{\delta n T^{3/2}}{\alpha G} \right), \quad (5.13')$$

ecuație transcendentă ce a fost rezolvată grafic. Soluțiile ei au fost găsite ca intersecția curbei logaritmice  $\log x$  cu graficul diverselor linii drepte (membrul drept al ecuației (5.13')) pentru un domeniu larg temperaturi,  $T \in (290K - 360K)$ , rata de fotogenerare  $G \in (10^{19}-$

$10^{26})\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$  și concentrația electronilor fotogenerați  $\delta n \in (10^{12} - 10^{22})\text{m}^{-3}$ .



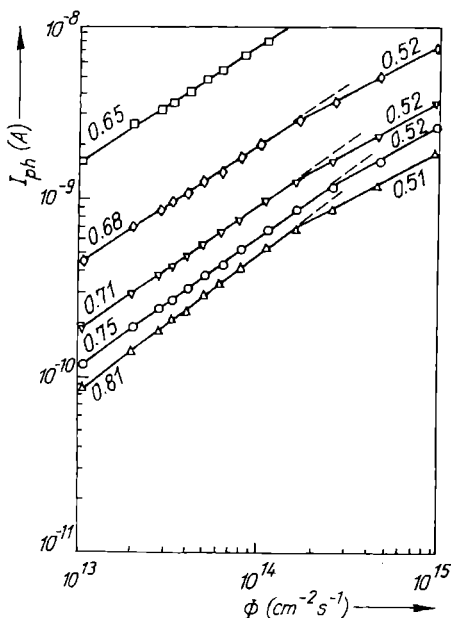
**Fig 59. Caracteristicile fotocurent-flux luminos pentru diferite temperaturi**

Din literatură [76, 79], am considerat  $A=10^{22}\text{m}^{-3}$ ,  $S_n=10^{-19}\text{m}^2$ , ceea ce înseamnă  $\alpha=1.72 \cdot 10^{-3}\text{K}^{3/2}$ . Ca urmare, diferite valori ale parametrului  $\gamma$  au fost găsite într-o deplină concordanță cu valorile experimentale din fig 59 și fig 60.

Din studiul caracteristicilor lux-ampere prezentate mai sus se trage concluzia că parametrul  $\gamma$  depinde de temperatura mediului ambiant.

Dependența lui  $\gamma$  de temperatură poate fi dată direct de relația de definiție  $\gamma = T_c / (T + T_c)$ , dar trebuie luată în calcul și posibilitatea ca însăși temperatura caracteristică să fie o funcție de temperatura mediului ambiant. Pentru aceasta în fig. 61 sunt

reprezentate funcțiile  $\gamma = f_1(T)$  și  $1/\gamma = f_2(T)$  pentru un câmp electric  $\mathcal{E} = 1.43 \cdot 10^4$  V/m.



**Fig 60. Caracteristici fotocurent-flux luminos pentru diferite câmpuri aplicate între electrozi**

Din grafic se constată că  $f_1$  este o hiperbolă, în timp ce  $f_2$  poate fi aproximată cu o linie dreaptă. Într-o primă aproximație putem concluziona că dependența temperaturii caracteristice  $T_c$  de temperatura mediului ambiant  $T$ , pentru un câmp electric dat, este foarte mică și practic poate fi neglijată. Dependența parametrului  $\gamma$  de temperatură va influența variația fotocurentului cu temperatura. În fig. 62 este prezentat în scară semilogaritmică, fotocurentul în funcție de  $10^3/T$ , iar din panta regiunii liniare rezultă energia de activare termică a fotoconducției.

Trebuie specificat că forma dependenței fotocurentului din fig 62 este tipică materialelor amorfe. În funcție de temperatură, graficul prezintă trei zone distincte. În regiunea temperaturilor mari

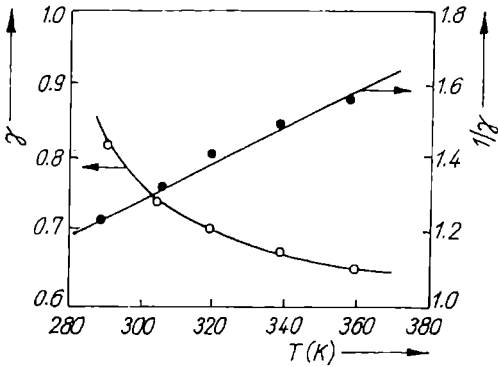


Fig. 61. Dependența parametrului  $\gamma$  de temperatura mediului ambiant

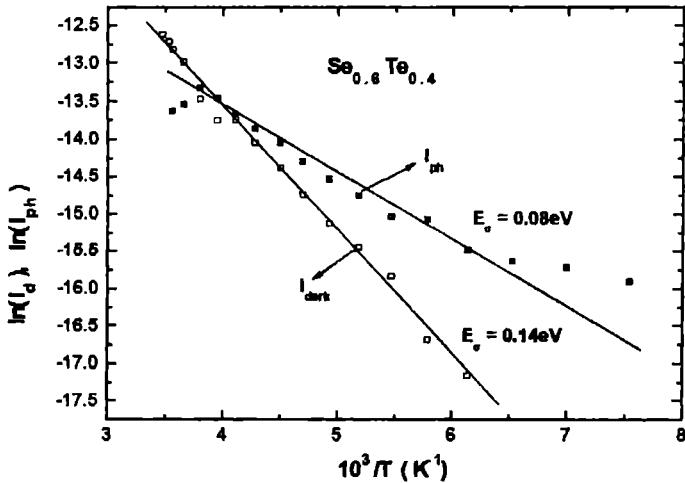
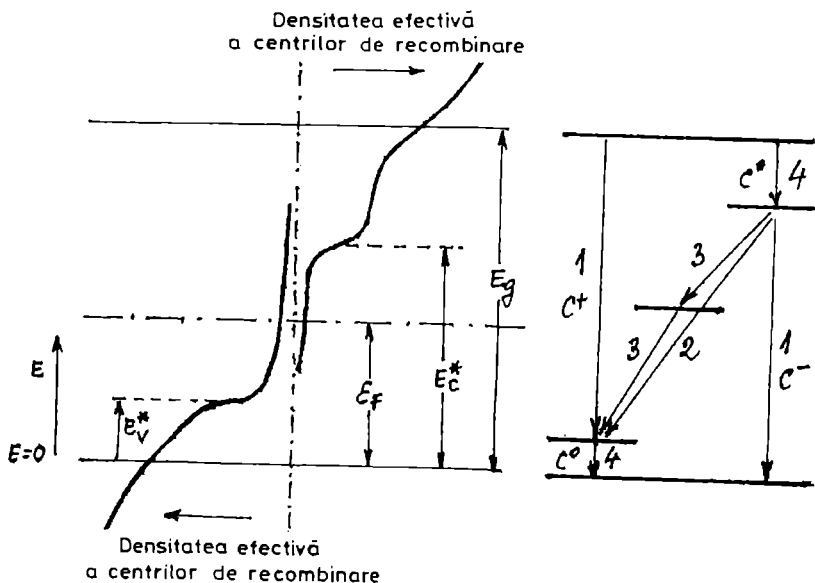


Fig 62. Fotocurentul și curentul de întuneric funcție de inversul temperaturii, pentru o probă amorfă

(zona I), fotoconductivitatea crește exponențial cu  $1/T$ . Se constată experimental o variație liniară a fotoconductivității cu intensitatea radiației luminoase, în acest domeniu. La temperaturi joase (zona II), fotoconductivitatea descrește cu  $1/T$  și este proporțională cu rădăcina pătrată a intensității luminoase. Trecerea între cele două zone, implică existența unui maxim al fotocurentului în regiunea temperaturilor unde curentul de întuneric depășește fotocurentul (zona D). În această zonă densitatea purtătorilor de sarcină activați termic este mai mare decât cea a purtătorilor fotoexcitați. Recombinarea electronilor (spre exemplu) se face cu golurile generate termic, a căror concentrație crește cu temperatura. În zona II, unde fotocurentul este mai mare decât curentul de întuneric, recombinația este considerată a avea loc între electronii și golurile fotogenerate de radiația luminoasă.



**Fig 63. Diagrama nivelelor de energie în modelul Arnoldussen și reprezentarea schematică a tranzițiilor de recombinare**



Pentru explicarea dependenței de temperatură a fotocurentului, vom folosi diagrama nivelelor de energie propusă în [84] și prezentată în fig 63. Se constată că stările localizate se extind în banda interzisă a mobilităților.

Cu creșterea energiei (referința este marginea benzii de valență), densitatea efectivă a centrilor de recombinare descreește rapid, îndată ce energia depășește  $E_V$  pentru stările care sunt neutre din punct de vedere electric când sunt ocupate de electroni (notate cu V în referința de mai sus) și, crește rapid când energia depășește  $E_C$  pentru stările cu stare neutră, când sunt neocupate cu electroni. Alături, în fig 63 sunt arătate tranzițiile posibile, între stările din diagrama nivelelor de energie, în procesul de recombinare. În [85] se arată că la temperaturi înalte tranzițiile 1 și 2 sunt, dominante în timp ce în domeniul temperaturilor joase, dominantă este tranziția 4. Pentru temperaturi intermediare, tranziția 2 este dominantă dacă fluxul luminos este intens, sau tranziția 3 în cazul fluxurilor luminoase slabe.

Cu scăderea temperaturii, stările de lângă pragurile mobilităților se depopulează, în timp ce stările de lângă nivelul Fermi, rămân în mare majoritate, ocupate. În aceste condiții domină tranzițiile de tip 3. Dacă coeficientul de captură este independent de temperatură, atunci și timpul de viață este independent de temperatură. Activarea termică a fotocurentului provine de la dependența de temperatură a mobilității de hopping a electronilor și golurilor. Dacă se crește nivelul de iluminare în acest domeniu al temperaturilor intermediare, concentrația purtătorilor de neechilibru devine dominantă iar diferența energetică dintre cvasinivelul Fermi pentru electroni și cel pentru goluri devine nenulă. La iluminare intensă stările localizate în apropierea nivelului Fermi la echilibru termic sunt cuprinse între cele două nivele de demarcație și sunt depopulate de electroni. În aceste condiții se realizează depopularea stărilor de lângă pragul de mobilitate și tranzițiile de tip 2 devin dominante.

Scăzând temperatura și mai mult, (zona III), când fotocurentul ajunge la o valoare asimptotic constantă, nivelele de demarcație sunt atât de depărtate unul de altul, încât cuprind între ele toate stările localizate în banda interzisă. Așadar, aceste stări sunt toate stări de captură, și densitatea stărilor de recombinare nu variază

cu temperatura. În lucrarea [86] se presupune că energia de activare a coeficientului de captură este aceeași cu cea a mobilității de hopping, ceea ce înseamnă o energie de activare a fotoconducției redusă la jumătate față de energia de activare a mobilității. Aceasta ar explica scăderea variației fotocurentului cu temperatura pentru temperaturi joase.

### 5.3 INFLUENȚA CÂMPULUI MAGNETIC ASUPRA FOTOCONDUȚIEI SEMICONDUCTORILOR AMORFILOR

Acest subiect a fost abordat în literatura de specialitate în special pe materiale organice, dar și pe siliciu amorf, atât nedopat [87, 88], cât și dopat [89].

În [90] a fost studiată influența pe care o are câmpul magnetic asupra fotocurentului, pe probe cu geometrie de tip Corbino, realizate pe a-Si:H dopat cu fosfor. Fotoconducția în absența câmpului magnetic este descrisă de,

$$\sigma_{ph} = e \mu \tau G, \quad (5.15)$$

relație în care, într-o primă aproximație, am considerat timpul de viață  $\tau$  constant. Această mărime este modificată de acțiunea câmpului magnetic. Pentru a arăta cum se produce acest lucru, vom reaminti existența în banda interzisă a semiconductorului a stărilor de singlet, stări simplu ocupate, care se află plasate sub nivelul Fermi, și a stărilor de triplet care sunt dublu ocupate și situate deasupra nivelului Fermi.

Când un electron trece dintr-o stare localizată în altă stare ce conține deja un electron, starea finală va trebui să aibă cei doi electroni cu spini antiparaleli. Fie  $N_s$  concentrația stărilor de singlet,  $N_t$  concentrația stărilor de triplet, iar  $R_s$  și  $R_t$  ratele de recombinare asociate celor două tipuri de stări. Câmpul magnetic acționează asupra ambelor tipuri de stări localizate. În lucrarea [87] se sugerează că un electron și un gol, din poziții imediat vecine, formează o stare intermediară pereche, care poate sfârși fie prin recombinarea celor doi parteneri, fie prin disocierea perechii. Fie  $D$  rata de disociere și în condiții de staționaritate, concentrațiile purtătorilor fotogenerați  $\delta n$  precum și ale celor de pe stările de singlet, respectiv de triplet, satisfac următoarele ecuații,

$$G - (C_s + C_t) \delta n + D (N_s + N_t) = 0; \quad (5.16)$$

$$C_s \delta n - (R_s + D) N_s = 0; \quad (5.17)$$

$$C_t \delta n - (R_t + D) N_t = 0, \quad (5.18)$$

unde  $C_s$  și  $C_t$  sunt ratele de ocupare ale stărilor de singlet, respective de triplet. Introducând în (5.16) expresiile pentru  $N_s$  și  $N_t$  din (5.17) și respectiv (5.18), se obține,

$$G = \delta n \left[ (C_s + C_t) - D \left( \frac{C_s}{C_s + D} + \frac{C_t}{C_t + D} \right) \right].$$

Considerând legea fundamentală a fotoconducției, rezultă pentru timpul de viață următoarea expresie,

$$\frac{1}{\tau} = \frac{C_s R_s}{R_s + D} + \frac{C_t R_t}{R_t + D} = \frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_t}, \quad (5.19)$$

în care sunt evidențiate contribuțiile celor două tipuri de stări.

Acțiunea câmpului magnetic asupra fotoconducției se manifestă prin interacția sa cu momentele magnetice ale purtătorilor de sarcină localizați pe stări. Aceasta va modifica ratele de recombinare, ceea ce va conduce la o variație relativă a fotoconducției de forma,

$$\frac{\delta \sigma_{ph}}{\sigma_{ph}} = \frac{\delta \tau}{\tau} = \tau D \left[ \frac{1}{\tau_s (R_s + D)} \left( -\frac{\delta R_s}{R_s} \right) + \frac{1}{\tau_t (R_t + D)} \left( -\frac{\delta R_t}{R_t} \right) \right] \quad (5.20)$$

unde  $\delta R_s$  și  $\delta R_t$  sunt modificările lui  $R_s$  și respectiv  $R_t$ .

Deoarece ocuparea stărilor de singlet poate fi realizată cu electroni cu spini orientați aleator, putem considera că variația  $\delta R_s / R_s$  este neglijabilă în comparație cu  $\delta R_t / R_t$ , unde transportul este însoțit de o orientare în zbor a spinului, astfel încât Principiul Pauli să fie respectat. În aceste condiții, variația fotoconducției datorată acțiunii câmpului magnetic este,

$$\delta \sigma_{ph} \propto \delta \tau = \frac{D C_s R_t}{(R_t + D)^2} \left( \frac{C_s R_s}{R_s + D} + \frac{C_t R_t}{R_t + D} \right)^{-1} \left( -\frac{\delta R_t}{R_t} \right) \quad (5.21)$$

Experimental, vom modela dependența  $\left( -\frac{\delta R_t}{R_t} \right) = f(B)$ .

În fig 64 sunt prezentate valorile fotocurentului înregistrate cu un recorder X - Y, în abscisă fiind inducția câmpului magnetic variată în intervalul 0-1T.

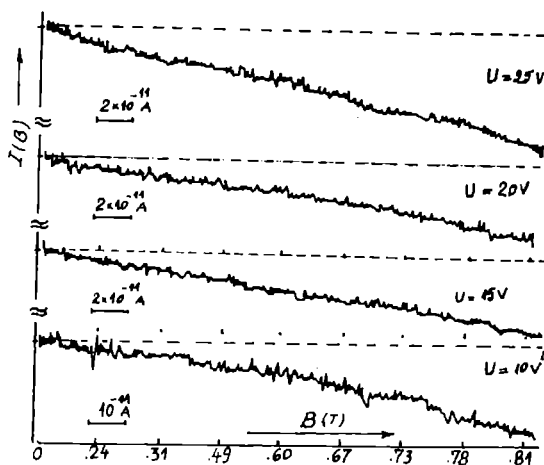
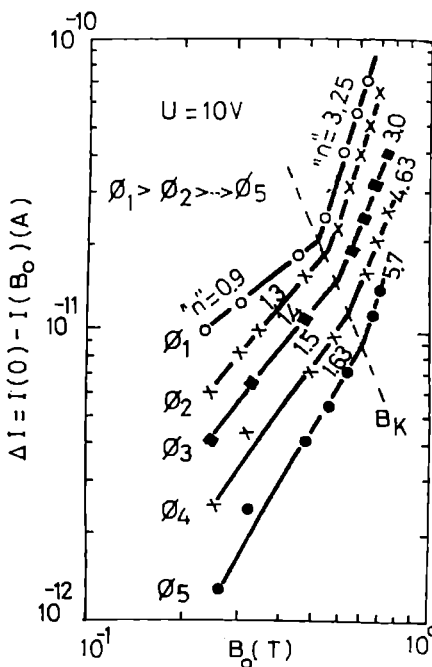


Fig 64 Rezultatul înregistrat al influenței câmpului magnetic asupra fotocurentului unei probe de a-Si(P):H

Se poate observa că semnalul de zgomot datorat condițiilor de măsură este neglijabil în comparație cu variația fotocurentului datorată acțiunii câmpului magnetic. Extrăgând variația  $\delta I_{ph} = I_{ph}(0) - I_{ph}(B)$ , și reprezentând-o grafic în funcție de inducția magnetică  $B$ , din fig 65 se poate observa că această variație depinde de fluxul luminos și de

intensitatea câmpului magnetic. Pentru un flux dat, fiecare caracteristică  $\log(\delta I_{ph}) = f(\log B)$  prezintă un punct în care panta dreptei se schimbă. Un alt parametru care a fost variat în timpul experimentărilor a fost câmpul electric dintre electrozi, iar rezultatele experimentale ne conduc la ideea că, variația fotocurentului indusă de acțiunea câmpului magnetic, nu depinde de tensiunea aplicată între electrozi, în limitele erorilor experimentale.



**Fig 65. Influența fluxului luminos asupra dependenței fotocurentului de câmpul magnetic**

Din fig 65 și din relația (5.21) rezultă că,

$$-\frac{\delta R_t}{R_t} \propto \delta I_{ph} \propto B^n, \quad (5.22)$$

unde exponentul «  $n$  » se schimbă abrupt în jurul valorii notate  $B_K$ . Când fluxul luminos crește, după [90], valoarea inducției câmpului magnetic  $B_K$  descrește. Acest fapt este rezultatul interacției spin-spin, care devine mai puternică prin creșterea numărului de purtători fotogenerați, ceea ce are ca efect rotirea spinului în direcția conformă Principiului Pauli, la câmpuri magnetice externe mai mici. O variație a lui  $B_K$ , în funcție de fluxul luminos, este prezentată în fig 66.

După cum se observă din fig 65, fluxul luminos influențează și valoarea exponentului «  $n$  ». În fig 66 sunt prezentate două grafice  $n=f(\Phi)$ , pentru două valori semnificative ale câmpului magnetic: una sub valoarea  $B_K$  și o alta pentru  $B > B_K$ . În ambele situații se constată că valorile lui «  $n$  » descresc cu creșterea fluxului luminos, deosebirea constând în faptul că descreșterea este mai rapidă pentru  $B > B_K$ .

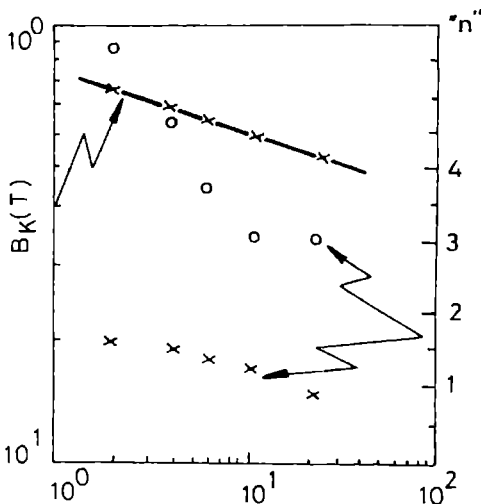


Fig 66. Dependența lui  $B_K$  de «  $n$  » și variația exponentului «  $n$  » cu fluxul luminos:  $x \rightarrow B < B_K$  și  $o \rightarrow B > B_K$ .

Trebuie menționat faptul că, o relație de dependență a variației fotocurentului cu inducția câmpului magnetic, de tipul celei descrise de (5.22), a fost raportată în literatură pentru a-Si:H nedopat [91], valoarea lui «  $n$  » fiind 2.

## REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

- [1] W.H. ZACHARISEN - *J. Am. Chem. Soc.* **31**, 1164, (1932)
- [2] S.E. LUBORSKY - "Amorphous Metallic Alloys", Butterworth London, (1983)
- [3] R. HASEGAWA - "Glassy Metals: Magnetic, Chemical and Structural Properties" CRC Press, Boca Raton, Fla, (1983)
- [4] D.R. UHLMANN, N.J. KREIDL - "Glass: Science and Technology", Academic New York, (1980)
- [5] R. MĂNĂILĂ - "Probleme actuale în fizică", Ed. coord. C. Constantinescu, Editura Academiei, p. 385, (1978)
- [6] I. LICEA - "Fizica metalelor", Ed. Științifică și Enciclopedică, (1986)  
I. MUNTEANU - "Fizica stării condensate", Editura Hyperion, București, (1995)
- [7] N.F. MOTT and E.A. DAVIS - "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials" 2<sup>nd</sup> ed. Clarendon Oxford, p. 255, (1979)
- [8] E.N. ECONOMU and M.H. OHEN - *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1145, (1970)
- [9] R. ABOU-CHACRA and D.J. THOULESS - *J. Phys.* **C7**, 65, (1974)
- [10] M.H. COHEN, H. FRITZCHE and S.R. OVSHINSKY - *Phys. Rev.* **22**, 1065, (1969)
- [11] N.F. MOTT and E.A. DAVIS - *Phil. Mag.* **17**, 1269, (1968)
- [12] D. WEAIRE and M.F. THORPE - *Phys. Rev.* **B4**, nr 8, 2508, (1971)
- [13] N. TOMOZEIU and M. TOMOZEIU - *Analele Universității București*, **XLIII**, 81, (1994)
- [14] M.F. THORPE and D. WEAIRE - *Phys. Rev.* **B4**, nr 10, 3519, (1971)
- [15] S.R. ELLIOTT - "Physics of amorphous materials", John Wiley Inc. New York, (1990)
- [16] B.J. HICKEY and G.J. MORGAN - *J.Phys. C: Solid state phys.* **19**, 6195, (1986)
- [17] H. DERSH, J. STUKE, J. BECHLER - *Phys.Stat.Solidi B* **105**, 265, (1981)
- [18] D.C. ALLEN, J.D. JOANOPOLOS - *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 43, (1980)



- [19] D.C. ADLER - "Semiconductors and Semimetals" vol 21, Part. A ,  
Academic Press New York (1984)
- [20] M. SILVER, D.C. ADLER, M.P. SHAW, V. CANELLA - Phil. Mag.  
Lett. **53**, L89, (1986)
- [21] D. ADLER and E.J. YOFFA - Phys Rev Lett. vol **36**, nr 20, 1197,  
(1976)
- [22] R.A. STREET - Phys. Rev Lett. **42**, 1187, (1982)
- [23] D.C. LICARDELLO, D.L. STEIN, F.D. HALANE - Phil. Mag. **B43**,  
189, (1981)
- [24] A. ROSE - "Concepts in Photoconductivity and Allied Problems",  
Interscience Publishers, 1963)
- [25] A. MADAN and M.P. SHAW - "The Physics and Applications of  
Amorphous Semiconductors", Academic Press, Inc. 1988, p. 45,  
(1988)
- [26] W. SPEAR and P.G. LeCOMBER - J. Non Cryst. Solids **9-10**, 727,  
(1972)
- [27] A. MADAN, W. CZUBATYI, W. ADLER, M. SILVER - Phil. Mag.  
**42**, 257, (1980)
- [28] A. MADAN and P.G. LeCOMBER - Proc. 7-th Int. Conf. on  
Amorphous and Liquid Semicond. pag 377, (1977)
- [29] M.A. LAMPERT and P. MARK - "Current Injection in Solids",  
Academic Press, New York, (1970)
- [30] S. NESPUREK and J. SWORAKOWSKI - J. Appl. Phys. **51**, 2098,  
(1980)
- [31] J.D. COHEN - In "Semicond. and Semimet." Hydrogenated Amorph.  
Silicon" vol 21, Academic, New York, 1984
- [32] C.H. HUYN, M.S. SHUR and A. MADAN - Appl. Phys. Lett. **41**, 178,  
(1982)
- [33] S. YAMASAKI, M. YOSHIDA and T. SUGANO - Jap. J. Appl. Phys.  
**L8**, 113, (1979)
- [34] T. STOICA, N. TOMOZEIU, A. NENCIU - Proc. Conf. Anuală de  
Semicond., Romania, p. 69, (1989)
- [35] C. POPESCU, T. STOICA, A.G. SAVANE - Phys. Stat. Sol. (a) **101**,  
469, (1987)
- [36] J.G. SIMONS and G.W. TAYLOR - Phys. Rev. **B4**, 502, (1971)
- [37] M. SILVER, V. CANNELLA - J. Non Cryst. Sol. **97/98**, 305, (1987)
- [38] R.S. MULLER - Sol. State Electron, **6**, 25, (1963)
- [39] T. STOICA, C. POPESCU, N. TOMOZEIU - The 6-th Trieste  
Semiconductor symposium on "Hydrogen in Semiconductors:  
Bulk and surface properties", Trieste, Italy, 1990,

- [40] C. POPESCU, T. STOICA - *Rev. Roum. Phys.* **36**, 929, (1991)
- [41] W.E. SPEAR, P.G. LeCOMBER and A.J. NELL - *Phil. Mag.* **38**, 303, (1978)
- [42] T. DRUESEDAU - *Phys. Stat. Sol. (b)* **168**, K65, (1991)
- [43] M.H. COHEN - *J. Non Cryst. Solids* **4**, 391, (1970)
- [44] A. MILLER and E. ABRAHAMS - *Phys. Rev.* **120**, 745, (1960)
- [45] T. OVERHOF and P. THOMAS - "Electronic Transport in Hydrogenated Amorphous Semiconductors", Springer Verlag, Berlin, cap. 7, (1989)
- [46] T. TIEDJE and A.W. ROSE - *Solid State Commun.* **37**, 49, (1981)
- [47] J. ORENSTEIN and M. KASTNER - *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1421, (1981)
- [48] G. SEYNHAEVE, G.J. ADRIAENSENS, H. MICHIEL and H. OVERHOF - *Phil. Mag.* **B58**, No.4, 421, (1988)
- [49] G. SEYNHAEVE, R.P. BARCLAY and G.J. ADRIAENSENS - *Phys. Rev.* **B39**, No. 14, 10196, (1989)
- [50] H. FRITZSHE - in "Amorphous and Liquid semiconductors" ed. by J. Tave, London and New York, Plenum., p.221, (1974)
- [51] M.H. BRODSKY - "Amorphous Semiconductors", Springer - Verlag, New York, cap. 3, (1979)
- [52] K. SHIMAKAWA and Y. KATSUMA - *J. Appl. Phys.* **60**, 1417, (1986)
- [53] S.R. ELLIOTT - *Adv. Phys.* **36**, 135, (1987)
- [54] M. POLLAK - *Phil. Mag.* **23**, 519, (1971)
- [55] I.G. AUSTIN and N.F. MOTT - *Adv. Phys.* **18**, 41, (1969)
- [56] S.R. ELLIOTT - "Physics of Amorphous Materials" Longman Scientific & Technical, John Wiley & Sons, Inc., New York, cap.5, (1990)
- [57] A.R. LONG - *Adv. Phys.* **31**, 553, (1982)
- [58] H. BOTTGER and V.V. BRYSKIN - *Phys. Stat. Sol.* **B78**, 415, (1976)
- [59] A.I. LAKATOS and M. ABKOWITZ - *Phys. rev.* **B3**, nr 6, 1791, (1971)
- [60] M. KITAO - *Jap. Journal of Appl. Phys.* vol. 11, nr 10, 1472, (1972)
- [61] B. MOVAGHAR, B. POHLMANN and W. SCHIRMACHER - *Phil. Mag.* **B41**, No 1, 49, (1980)
- [62] J. TAUC, R. GRIGOROVICI and A. VANCU - *Phys. Stat. Sol.* **15**, 627, (1966)

- [63] A. MADAN and M. SHAW - "The Physics and Applications of Amorphous Semiconductors", Academic Press Inc, p. 65, (1988)
- [64] G.D. CODY et al. - Phys. Rev. Lett. **47**, 1480, (1981)
- [65] F. STERN - Phys. Rev. **B3**, 2636, (1971)
- [66] S.H. WEMPLE and M. Jr. DiDOMENICO - Phys. Rev. Lett. , **23**, 20, 1156, (1969)
- [67] S.H. WEMPLE and M. Jr. DiDOMENICO - Phys. Rev. , **B3**, nr 4, 1338, (1971)
- [68] R. SWANEPOEL - J. Phys. E: Sci. Instrum., Vol. 16, 1214, (1983)
- [69] R. SWANEPOEL - J. Phys. E: Sci. Instrum., Vol. 17, 896, (1984)
- [70] J.C. MANIFACIER, J. GASIOT and J.P. FILLARD - J. Phys. E: Sci. Instrum., Vol. 9, 1002, (1976)
- [71] N. TOMOZEIU - Teză de doctorat, Universitatea București, (1994)
- [72] N. TOMOZEIU, H. HERREMANS, N. QAMHIEH and W. GREVENDONK - 8-th International School on Condensed Matter Physics, Varna 1994
- [73] J. BULLOT and M.P. SCHMIDT - Phys. Stat. Sol. (b) **143**, 345, (1987)
- [74] D. L. WILIAMSON, A.H. MAHAN, B.P. NELSON and R.S. CRANDALL - Appl. Phys. Lett. **55**, nr 8, 783, (1989)
- [75] P. NAGELS - în "Amorphous Semiconductors", ed Brodsky, Topics in Applied Physics, vol 36, New York, p. 137, (1979)
- [76] C.R. WRONSKI and D.E. CARLSON - in Proc. 7-th Internat. Conf. on Amorphous and Liquid Semicond., Edinburg, p.452, (1977)
- [77] Z.E. SMITH and S. WAGNER - în "Amorphous Silicon Semiconductor - Pure and Hydrogenated" ed. A. Madan et al., Pittsburg, 551, (1987)
- [78] J. ABELSON - J. Non-Cryst. Solids **115**, 450, (1989)
- [79] J. KOCKA, C.E. NEDEL and C.D. ABEL - Phil. Mag. **B63**, 221, (1991)
- [80] P. BRADA and F. SCHAUER - Rev. Roum. Phys. **36**, 69, (1991)
- [81] I. LICEA and N. TOMOZEIU - Phys. Stat. Sol. **B179**, 513, (1993)
- [82] A. ROSE - "Concepts in Photoconductivity and Allied Problems", Interscience Publishers, ch. 3, (1963)
- [83] C.R. WRONSKI and D.E. DANIEL - Phys. Rev. **B23**, 794, (1981)
- [84] J. ARNOLDUSSEN et al. - J. Appl. Phys. **43**, No. 4, 1798, (1972)
- [85] C. POPESCU and T. STOICA - în "Thin Film Resistive Sensors" ed. P. Ciureanu and S. Middelhoek, Publish. Bristol, Philadelphia and New York, p. 57, (1992)

- [86] W.E. SPEAR, R.J. LOVELAND and A. SHARBATY - J. Non-Cryst. Solids, **15**, 410, (1974)
- [87] D. KAPLAN, I. SOLOMON and N.F. MOTT - J. Physique **39**, L51, (1978)
- [88] H. MELL et al. - Phys. Stat. Sol. **B88**, 531, (1978)
- [89] R. WELLER et al. - J. de Physique vol 21 Colloque C4, 143, (1981)
- [90] N. TOMOZEIU and I. MUNTEANU - Turkish Journal of Physics, vol 18, 7, 657, (1994)
- [91] P. KUIVALAINEN et al. - Phys. Rev. **B26**, nr 4, 2041, (1982)

VERIFICAT  
2017



VERIFICAT  
2007

---

---

**Tiparul s-a executat sub c-da nr. 293/1996 la  
Tipodrafia Editurii Universității din București**

---

---



DATA  
RESTITUIRII

2007-130-8		
2007-130-8		
9 OCT 2007		

ISBN 973 - 575 - 121 - 6

Lei 4 400