

Tema 2B (cont) . Conductivitat elèctrica

1. Conductivitat elèctrica en metalls: el model de Drude

Antecedents: En 1853 Wiedeman Franz va establir empíricament que per la majoria de metalls la ratio entre la seua conductivitat calorífica κ i elèctrica σ era proporcional a la temperatura, $\kappa/\sigma = LT$, on L , anomenat més tard número de Lorentz, presenta un valor (promediat respecte de molts metalls) de $2.45 \cdot 10^{-8} \text{ W } \Omega/\text{K}^2$.

P. Drude en 1900 va donar una primera interpretació (clàssica). Va imaginar (abans que hom conegués la teoria de bandes!) que un metall s'assemblava a una caixa plena d'electrons lliures la dinàmica dels quals podia venir descrita per la teoria cinètica de gasos. L'electroneutralitat dels metalls es justificava afegint a la caixa una col·lecció de partícules positives i molt pesants que estaven en repòs.

Podem fer una primera crítica a aquest model si fem uns pocs números. En efecte, si anomenem ρ a la densitat d'un metall i considerem que hi ha N_A àtoms per mol, i que a cada àtom hi ha Z electrons (Z és el número atòmic) podem calcular la densitat d'electrons per unitat de volum, resultant una densitat de l'ordre de 10^{22} electrons/cc per a qualsevol metall que triem (Mermin p.5 Taula 1.1). Aquestes densitats donen lloc a una distància inter-electrònica no superior a 3 ó 4 Å, milers de vegades més petites queles distàncies entre molècules en un gas a pressions i temperatures ordinàries que són les condicions que justifiquen la teoria cinètica de gasos. Cal sumar a açò que a aquestes distàncies la interacció Coulòmbica no és rebutjable, cosa que fa difícil acceptar el postulat bàsic de la teoria cinètica que diu que no hi ha forces entre les partícules, excepte en l'instant de la col·lisió. Tanmateix, a la vista de l'èxit posterior de la teoria de bandes, hom pot constatar que el concepte de massa efectiva permet mantenir aquesta imatge simple que va proposar Drude.

Els electrons, en ser considerats puntuals no xoquen entre si, però ho fan amb els ions positius de la xarxa metàl·lica. Anomenem λ al recorregut mitjà d'un electró i τ al temps mitjà entre col·lisions. La presència d'un camp elèctric \vec{E} provoca una força $e\vec{E}$ i, en conseqüència, una acceleració $e\vec{E}/m$ sobre l'electró lliure. Açò fa que la seua velocitat en la direcció del camp s'incrementa en $\Delta\vec{v} = \frac{e\vec{E}}{m}t$ durant el temps t en que actua el camp. Cal fer notar que en absència de camp, en mitjana, la seua velocitat creix zero en aquesta o qualsevol altra direcció.

Aquest raonament podria fer pensar que la conducció elèctrica és un moviment accelerat, mentre que la ben establerta llei de Ohm diu que la densitat de corrent és proporcional al camp, cosa que implícitament suposa una acceleració nul·la. Els xocs dels electrons amb els ions de la xarxa fa que aquests es comporten col·lectivament com un fluid viscos amb un fregament proporcional a la seua velocitat que fica fre a l'acceleració, assolint una velocitat de flux no nul·la però constant. En efecte, considerem que en un instant 'congelem' el moviment electrònic i contem el temps t_i en que va succeir la darrera col·lisió de l'electró "i". Anomenem \vec{u}_i a la velocitat en que va

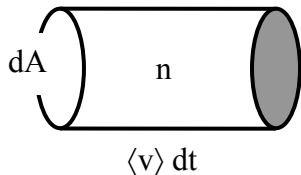
arrancar del xoc. Ara tindrà una velocitat $\vec{u}_i + \frac{e\vec{E}}{m} t_i$. La velocitat mitjana del col·lectiu serà:

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{N} \sum_i \left(\vec{u}_i + \frac{e\vec{E}}{m} t_i \right) = \frac{1}{N} \sum_i \vec{u}_i + \frac{e\vec{E}}{m} \frac{1}{N} \sum_i t_i = 0 + \frac{e\vec{E}}{m} \tau$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle \vec{v} \rangle = \frac{e\vec{E}}{m} \tau,}$$

on hem identificat la mitjana del temps en que s'efectuà un xoc amb la mitjana de temps entre xocs.

Aquesta velocitat s'anomena velocitat de deriva i produeix un flux net de corrent amb una densitat $\vec{j} = e dN / dA dt$.



$$\vec{j} = e \frac{dN}{dA dt} = e \frac{n dA dt \langle v \rangle}{dA dt} = n e \langle v \rangle$$

$$\Rightarrow \vec{j} = n e \langle \vec{v} \rangle = \frac{n e^2 \tau}{m} \vec{E}$$

Si comparem amb la llei d'Ohm, $\vec{j} = \sigma \vec{E}$, trobem que

$$\boxed{\sigma = \frac{n e^2 \tau}{m}}$$

Podem comparar en algun exemple la velocitat de deriva amb la mitjana tèrmica v_t . Segons la teoria cinètica de gasos,

$$\langle v_t \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} = \left(\frac{8 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{\pi \cdot 9.1 \cdot 10^{-31}} \right)^{1/2} \approx 10^5 \text{ m/s}$$

Considerem un cristall de Na. Aquest presenta una densitat $\rho = 2.5 \cdot 10^{28} \text{ at/m}^3$ i una resistivitat $\rho_R = 1/\sigma = 4.2 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ a temperatura ambient ($T=298\text{K}$). Els camps elèctrics habituals són de l'ordre de 24 kV/cm. El número atòmic del Na és $Z=11$. Des de la llei de Ohm $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ i la relació $\rho_R = 1/\sigma$ tenim que: $\vec{j} = \sigma \vec{E} = n e \langle \vec{v} \rangle$,

$$\Rightarrow \langle v \rangle = \frac{E}{\rho_R n e} = \frac{24 \cdot 10^5 \text{ volt/m}}{4.2 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m} \cdot 11 \cdot 2.5 \cdot 10^{28} \text{ elec/m}^3 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}} = 1.3 \cdot 10^3 \text{ m/s.}$$

Veiem que $\langle v \rangle$ és dos ordres de magnitud menor que $\langle v_t \rangle$!!! Si considerem que sols un electró del Na forma part del núvol electrònic mentre que els altres estan units fortament al nucli, la velocitat de deriva resulta $\langle v \rangle = 1.4 \cdot 10^4 \text{ m/s}$, encara un ordre de magnitud menor que $\langle v_t \rangle$.

Alternativament, si calculem τ a partir de σ tenim que per al Na,

$$\tau = \frac{\sigma m}{n e^2} = \frac{9.1 \cdot 10^{-31} \frac{1}{4.2 \cdot 10^{-8}}}{2.5 \cdot 10^{28} \cdot (1.6 \cdot 10^{-19})^2} = 3 \cdot 10^{-14} \text{ s}$$

Si anomenem ℓ a la distància entre ions ($\ell \approx 10^{-9}$ m per a la majoria de metalls) tenim que a temperatura ambient en que $\langle v_t \rangle = 10^5$ m/s, $\frac{\ell}{\langle v_t \rangle} \approx 10^{-14}$ s, que en ser del mateix ordre que τ ens fa pensar que aquest valor, calculat a partir de σ , és raonable.

Si el model de Drude interpreta bé la conducció elèctrica, és d'esperar que interprete bé la conducció tèrmica. D'acord amb la teoria cinètica de gasos, la conductivitat tèrmica κ està relacionada amb la velocitat mitjana segons,

$$\kappa = \frac{1}{3} n \lambda C_v \langle v_t \rangle = \frac{1}{3} n \lambda \left(\frac{3}{2} k \right) \langle v_t \rangle$$

on λ és el recorregut lliure mitjà, n la densitat de partícules i k la constant de Boltzman. Aleshores,

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\frac{1}{2} n k \lambda \langle v_t \rangle}{n e^2 \tau / m} = \frac{\frac{1}{2} m \langle v_t \rangle (\lambda / \tau)}{e^2} k = \frac{\frac{1}{2} m \langle v_t \rangle^2}{e^2} k \approx \frac{\frac{3}{2} k^2 T}{e^2} = \frac{3}{2} \left(\frac{k}{e} \right)^2 T$$

Si calculem $3/2 (k/e)^2$ obtenim $1.11 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$, molt pròxim a $L=2.44 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$. Sembla doncs tot prou raonable ... excepte que el valor '3/2 k' que hem introduït in la fórmula de la conductivitat tèrmica κ com capacitat calorífica d'un electró (és a dir $3R/2$ per a un mol d'electrons) està molt lluny del valor pràcticament nul que l'experiència assigna al gas electrònic.

En 1927 A. Somerfeld introduí el principi de Pauli en el model de Drude i trobà que hi ha dos errors que es compensen a l'hora del càlcul de κ/σ , una velocitat molt major que $\langle v_t \rangle$ i una capacitat calorífica molt menor que $3k/2$. Errors que una volta corregits a penes canvien el valor teòric de L . Així $L_{\text{Sommerfeld}}=2.44 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$ (Mermin p.52).

2. Partícules indistingibles. Principi de Pauli i estadística de Fermi-Dirac

Els electrons són partícules amb espín $1/2$ i per tant es comporten de manera fermiònica: són partícules indistingibles a les que aplica el principi de Pauli que no permet que dos electrons ocupen el mateix estat quàntic, i la indistingibilitat fa que no se puguin distingir dos estats multieletrònics que únicament difereixen per permutació. Tot açò fa que el nombre de complexions d'un nivell d'energia g_i voltes degenerat i ocupat per n_i electrons (òbviament $g_i > n_i$) siga $\frac{(g_i + n_i)!}{g_i! n_i!}$, i, per tant, el nombre total de complexions resulte:

$$\Omega = \prod_i \frac{(g_i + n_i)!}{g_i! n_i!}$$

Recordem que la distribució més probable associada a aquesta estadística ve definida pel següents números d'ocupació de nivells,

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} + 1}$$

on α i β són el multiplicadors indeterminats de Lagrange. En particular es va demostrar que β era una temperatura empírica, $\beta=1/kT$ i que α era proporcional al potencial químic, $\alpha=-\mu/kT$, de manera que,

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} + 1}$$

Si la temperatura es fa molt petita, $T \rightarrow 0K$, aleshores,

$$T \rightarrow 0K \Rightarrow e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} \rightarrow \begin{cases} \infty & \text{si } \varepsilon_i > \mu_0 \Rightarrow n_i = 0 \\ 0 & \text{si } \varepsilon_i < \mu_0 \Rightarrow n_i = g_i \end{cases}$$

El nombre total de partícules N és la suma de les partícules que ocupen els diferents nivells (en el gas electrònic els nivells estan molt pròxims i aproximem les sumes per integrals),

$$N = \sum_i n_i \approx \int_0^{\infty} \frac{g(E)}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1} dE \xrightarrow{T=0K} N = \int_0^{\mu_0} g(E) dE$$

Haviem vist que la degeneració d'un gas de fermions era $g(E) = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \sqrt{E}$, aleshores substituint en l'equació anterior,

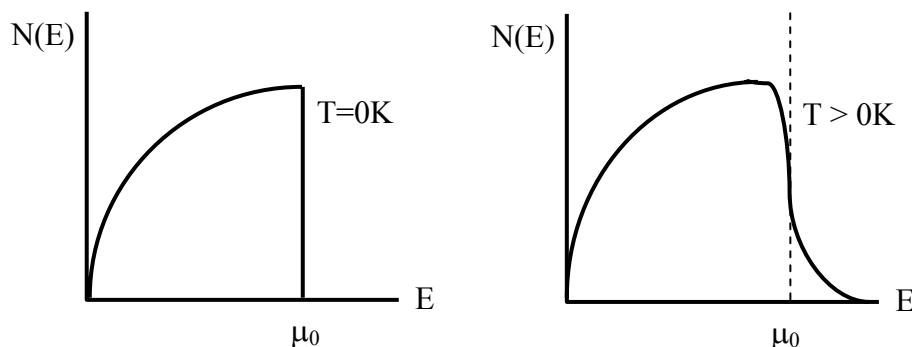
$$N = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^{\mu_0} \sqrt{E} dE \Rightarrow \frac{N}{V} \frac{1}{4\pi} \left(\frac{h^2}{2m}\right)^{3/2} = \frac{3}{2} \mu_0^{3/2}$$

$$\Rightarrow \mu_0 = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{2/3}$$

μ_0 és anomenat nivell de Fermi, darrer nivell electrònic poblat a $T=0K$. La distribució o densitat d'estats per unitat de volum serà doncs,

$$N(E) = \frac{1}{V} \frac{g(E)}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1}$$

que, de manera esquemàtica, representem en la figura a $T=0K$ i una T qualsevol.



3. Capacitat calorífica. Model de Somerfeld

L'energia per unitat de volum del gas electrònic serà suma de les energies dels electrons,

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i \approx \int_0^{\infty} \frac{E \cdot g(E)}{e^{(E-\mu)/kT} + 1} dE = 4\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{E^{3/2}}{e^{(E-\mu)/kT} + 1} dE$$

En una primera aproximació, a tenor de la densitat d'estats calculats en la secció anterior i representada en les corresponents figures, podem aproximar,

$$\int_0^{\infty} \frac{E^{3/2}}{e^{(E-\mu)/kT} + 1} dE \approx \int_0^{\mu_0} E^{3/2} dE$$

Aleshores, obtenim que $E = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \frac{2}{5} \mu_0^{5/2}$. Aleshores, substituint la fórmula obtinguda en la secció anterior per al nivell de Fermi, podem escriure que

$$E = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \frac{2}{5} \left(\frac{h^2}{8m}\right)^{3/2} \frac{3N}{\pi V} \mu_0 = \frac{3}{5} N \mu_0,$$

on hem escrit $\mu_0^{5/2} = \mu_0^{3/2} \mu_0$ i substituït el primer factor per la corresponent fórmula del nivell de Fermi.

Si no duem a terme l'aproximació i desenvolupem el integrand en sèrie obtenim la següent expressió per l'energia (McClelland) :

$$E = \frac{3}{5} N \mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 + \dots \right]$$

Aleshores, la capacitat calorífica serà,

$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{5} N \mu_0 \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k}{\mu_0}\right)^2 2kT + \dots \approx N k \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{\mu_0}$$

Aquesta fórmula representa una estimació prou precisa de la capacitat calorífica experimental que tot i no ser exactament zero (com deriva d'aproximar E per $3N\mu_0/5$) és realment molt petita. En el exemple següent farem una estimació del seu valor en un cas concret.

Exercici: La massa atòmica del Cu és 63.54 gr/mol i la seua densitat $\rho=8.92$ gr/cc. Cada àtom contribueix amb un electró al gas electrònic. Calculeu μ_0 . Calculeu l'anomenada temperatura de Fermi $T_0=\mu_0/k$, i la contribució de la capacitat calorífica. Dades: $m_e=9.1 \cdot 10^{-31}$ Kg. Noteu que la densitat N/V del nombre d'electrons 'actius' i del nombre d'àtoms és la mateixa.

Solució:

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow \frac{N}{V} = \frac{\frac{m}{M} N_A}{V} = \rho \frac{N_A}{M} = \frac{8920 \text{ Kg/m}^3 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ molec/mol}}{63.54 \cdot 10^{-3} \text{ Kgr/mol}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\rho = 8.46 \cdot 10^{28} \text{ partícules/m}^3}$$

$$\mu_0 = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} = \frac{(6.6 \cdot 10^{-34})^2}{8 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31}} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} (8.46 \cdot 10^{28})^{2/3}$$

$$\Rightarrow \boxed{\mu_0 = 1.1 \cdot 10^{-18} \text{ J.}}$$

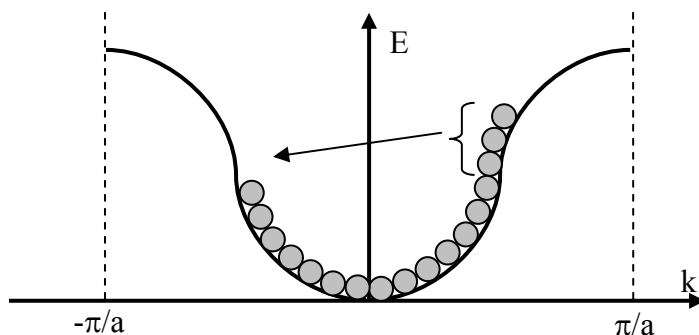
$$\boxed{T_0 = \mu_0 / k = 1.1 \cdot 10^{-18} / 1.38 \cdot 10^{-23} = 79653 \text{ K}}$$

$$c_v = N_A k \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{\mu_0} = N_A k \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_0} = 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_0} \approx 41 \frac{T}{T_0}$$

$$\Rightarrow \boxed{c_v = 5.4 \cdot 10^{-4} T \text{ J/mol K}}$$

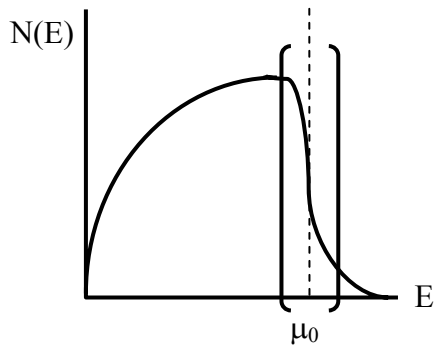
Per una altra banda, la contribució vibracional (Dulong i Petit) és $3RT \sim 25 \text{ J/mol K}$. Comprovem doncs que la contribució del gas electrònic a la c_v és el 0.002%.

4. Conducció elèctrica. Model de Somerfeld



En teoria quàntica l'electró es pot representar per una ona \vec{k} la qual pot ser difractada per la xarxa. Aleshores, passa a tenir un nombre d'ona \vec{k}' . En la transició es transfereix moment i energia al centre dispersor (ió de la xarxa).

L'efecte del camp és accelerar en una direcció fixa. L'efecte de la dispersió és desordenar el moviment, obstaculitzant l'efecte accelerador del camp. Es produeix un estat estacionari quan els efectes s'equilibren, resultant una velocitat de flux constant. Aquesta visió és idèntica a la proporcionada pel model de Drude. Ara bé, perquè hi hagi dispersió cal transitar a estats vacants de la banda de conducció (vegeu figura). Aleshores *el electrons que són dispersats són els més energètics*, que transiten a estats amb moment lineal oposat i menor energia (com indica la fletxa en la figura adjunta). El dispersor absorbeix energia (efecte Joule) i els electrons més ràpids inverteixen el sentit del seu moviment, contrarestant l'efecte accelerador del camp.



Aleshores, la velocitat dels electrons que, en ser dispersats, transmeten el calor serà la d'aquells que estan pròxims al nivell de Fermi (vegeu figura a l'esquerra). Açò fa que cobre sentit definir la velocitat de Fermi per l'expressió:

$$\mu_0 = \frac{1}{2} m v_F^2.$$

Si tornem al model de Drude i substituïm $c_v = k \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{\mu_0}$ en lloc de $c_v = \frac{3}{2} N k$, i reemplacem v_t per v_F , tenim que:

$$\left. \begin{aligned} \kappa &= \frac{1}{3} n \lambda k \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{\mu_0} \left(\frac{2\mu_0}{m} \right)^{1/2} \\ \sigma &= n e^2 \tau / m \end{aligned} \right\} \xrightarrow{v_F \approx \frac{\lambda}{\tau}} \boxed{\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{1}{3} \pi^2 \left(\frac{k}{e} \right)^2 T} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{2.44 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2}$$

Com veiem, el model simple de Sommerfeld a penes canvia el número de Lorentz. De fet millora quantitativament el valor $1.11 \cdot 10^{-8}$ que proposa el model de Drude (el valor experimental és $2.45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$).

Cal dir que per ser més quantitius cal considerar la possible conducció de forats (cosa que pot ser rellevant en semiconductors), aleshores escriuríem,

$$\sigma = n_e e^2 \tau / m_e + n_h e^2 \tau' / m_h.$$

Cal dir que en una xarxa perfecta els electrons es mouen lliurement (excepte en $k = \pm \pi/a$). Hi ha factors que incrementen la dispersió,

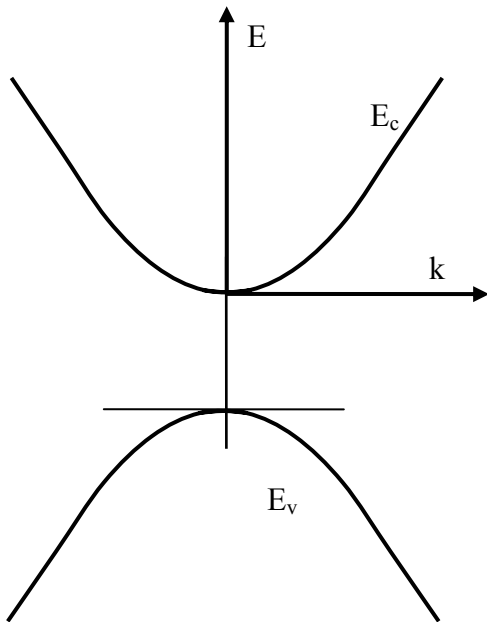
- Imperfeccions en la xarxa. La seua contribució a la conductivitat és essencialment independent de la temperatura.
- Moviment oscil·latori tèrmic dels ions. Les vibracions produeixen fluctuacions de la distància entre ions que fa créixer la probabilitat d'interacció electró-fonó (i.e., electró-oscil·lació de la xarxa). Com l'efecte de vibració creix amb T fent créixer l'amplitud (en créixer T creix el nombre de fonons o oscil·lacions excitades), succeeix que la probabilitat de dispersió creix amb la temperatura.

5. Conducció elèctrica en semiconductors

A $T=0\text{K}$ els semiconductors no són conductors pel fet de no presentar electrons lliures. És possible però poblar la banda de conducció amb electrons si fem créixer la temperatura, aquest procés comporta la generació de *forats* en la banda de valència i simultàniament electrons en la banda de conducció. I així com en metalls la conducció de forats no és rellevant, en el cas de semiconductors pot ser-ho molt. Per això en semiconductors hi ha costum d'anomenar amb el nom comú de *portadors* de càrrega als uns i els altres. Per veure com afecta la temperatura sobre la conductivitat calcularem la concentració de portadors que genera el creixement de la temperatura. Emprarem la estadística de Fermi-Dirac i, com en el raonament que seguirà, no fixarem la posició del

nivell de Fermi en cap lloc particular, les conclusions seran aplicables a metalls, semiconductors i aïllants, en funció del lloc on s'ubique l'esmentat nivell.

5.1 Concentració d'electrons en la banda de conducció.



La concentració N/V d'electrons en la banda de conducció la podem calcular com:

$$\frac{N}{V} = \frac{\sum n_i}{V} = \sum_i \frac{g_i/V}{e^{(E-\mu)/kT} + 1} \Rightarrow$$

$$\frac{N}{V} \approx \int_{E_c^0}^{E_c^{\text{Max}}} \frac{4\pi \left(\frac{2m^*}{h^2}\right)^{3/2} \sqrt{E}}{e^{(E-\mu)/kT} + 1} dE,$$

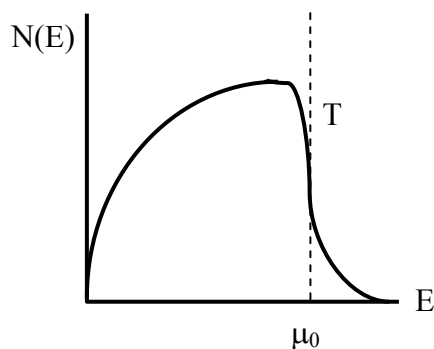
on hem emprat la densitat d'estats per unitat de volum d'un gas de fermions

$$g(E) = 4\pi \left(\frac{2m^*}{h^2}\right)^{3/2} \sqrt{E} \quad \text{que hem demostrat amb anterioritat.}$$

En la banda de conducció (acceptant l'aproximació parabòlica) les energies venen donades per l'expressió

$$E_c(k) - E_c^0 = \frac{\hbar k^2}{2m^*},$$

on m^* es la massa efectiva de l'electró.



Si tenim en compte que, com mostrem en la figura adjunta, la població dels estats excitats és molt petita, excepte a elevadíssimes temperatures, concloem que el integrand en la fórmula de la concentració d'electrons $n=N/V$ és pràcticament zero entre E_c^{Max} i infinit. Aproximem doncs n per,

$$n = \frac{N}{V} \approx \int_{E_c^0}^{\infty} \frac{4\pi \left(\frac{2m^*}{h^2}\right)^{3/2} \sqrt{E - E_c^0}}{e^{(E-\mu)/kT} + 1} dE$$

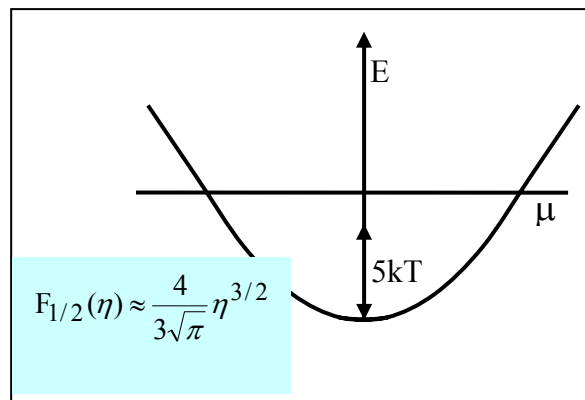
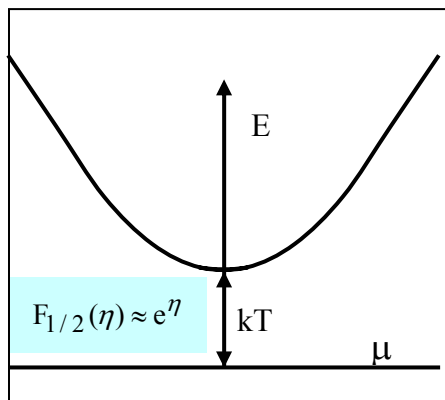
En aquesta fórmula hem corregit $E_c(k)=E$ restant-li E_c^0 per tal de ficar el zero d'energies en el fons de la paràbola, que és la hipòtesi implícita en el càlcul de $g(E)$. A continuació definim dos paràmetres ε i η que ens permetran compactar la fórmula de la densitat electrònica:

$$\left. \begin{array}{l} \varepsilon = \frac{E - E_c^0}{kT} \\ \eta = \frac{\mu_0 - E_c^0}{kT} \end{array} \right\} \Rightarrow n = \underbrace{2 (2\pi m^* kT / h^2)^{3/2}}_{N_c} \underbrace{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}}{e^{\varepsilon - \eta} + 1} d\varepsilon}_{F_{1/2}(\eta)}$$

de manera que escrivim $n=N_c F_{1/2}(\eta)$, on N_c s'anomena densitat efectiva en la banda de conducció i $F_{1/2}(\eta)$ s'anomena integral de Fermi-Dirac. La funció $F_{1/2}(\eta)$ és molt complexa però pot aproximar-se per fórmules simples com mostrem en l'apartat següent.

5.2 Integral de Fermi-Dirac.

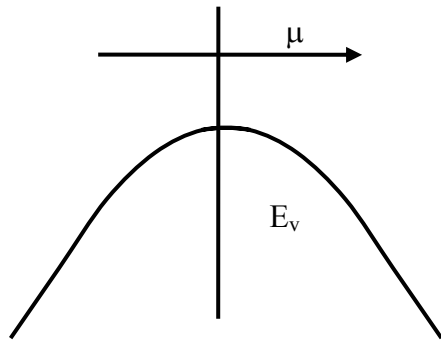
$$F_{1/2}(\eta) = \begin{cases} e^\eta & -\infty < \eta < -1 \Leftrightarrow -\infty < \mu - E_c^0 < -kT \Rightarrow \mu < E_c^0 - kT \\ 1 & -1 < \eta < 5 \Leftrightarrow -kT < \mu - E_c^0 < 5kT \\ \frac{0.27 + e^\eta}{4\eta^{3/2}} & 5 < \eta < \infty \Leftrightarrow 5kT < \mu - E_c^0 < \infty \Rightarrow \mu > E_c^0 + 5kT \\ \frac{3\sqrt{\pi}}{4} & \end{cases}$$



En la primera de les situacions (figura de l'esquerra) el gas electrònic s'anomena 'no degenerat' i la corresponent població d'estat és doncs exponencial respecte de la temperatura, $n = 2 (2\pi m^* / h^2)^{3/2} (kT)^{3/2} e^{-(E_c^0 - \mu) / kT}$, és a dir, l'estadística sembla ser clàssica. La tercera de les situacions és la del gas 'totalment degenerat' amb una població independent de la temperatura $n = (8\pi / 3) (2 m^* / h^2)^{3/2} (\mu - E_c^0)^{3/2}$ que s'aparta completament del comportament clàssic (figura de la dreta).

5.3 Concentració de forats en la banda de valència.

Procedirem d'una manera semblant als electrons (aproximació parabòlica i una única banda de forats pesants *heavy hole* HH).



$$E - E_v^0 = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (\text{atenció al signe!})$$

Aleshores,

$$n_h = \int_{-\infty}^{E_v^0} \frac{4\pi(2m_h^*/\hbar^2)^{3/2} (E_v^0 - E)^{1/2}}{e^{(\mu - E)/kT} + 1} dE$$

Si fem canvis, els canvis,

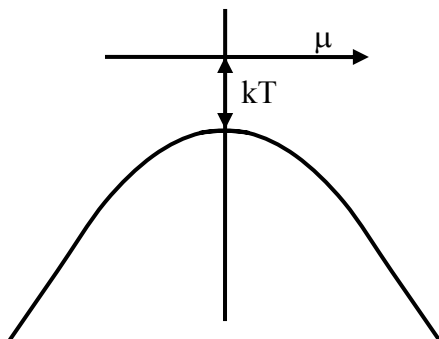
$$\varepsilon_g = \frac{E_c^0 - E_v^0}{kT}; \quad \varepsilon_h = \frac{E_v^0 - E}{kT}; \quad \eta + \varepsilon_h + \varepsilon_g = \frac{\mu - E}{kT}$$

Podem escriure

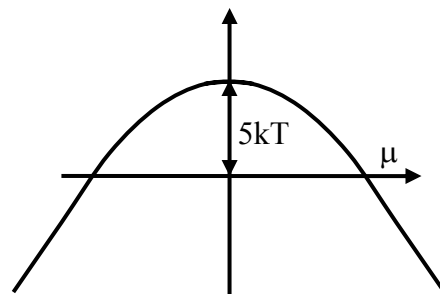
$$n_h = \underbrace{2(2\pi m_h^* kT / \hbar^2)^{3/2}}_{N_v} \underbrace{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon_h}}{e^{\eta + \varepsilon_h + \varepsilon_g} + 1} d\varepsilon_h}_{F_{1/2}(-\eta - \varepsilon_g)}$$

Les expressions aproximades per a la integral de Fermi-Dirac són:

$$F_{1/2}(-\eta - \varepsilon_g) = \begin{cases} e^{-\eta - \varepsilon_g} & -\infty < -\eta - \varepsilon_g < -1 \Rightarrow \mu > E_v^0 + kT \\ \frac{1}{0.27 + e^{-\eta + \varepsilon_g}} & -1 < -\eta - \varepsilon_g < 5 \\ \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (-\eta - \varepsilon_g)^{3/2} & 5 < -\eta - \varepsilon_g < \infty \Rightarrow \mu < E_v^0 - 5kT \end{cases}$$



No degenerat



Totalment degenerat

Les densitats de forats per al cas no degenerat i totalment degenerat són, respectivament, $2(2\pi m_h^*/\hbar^2)^{3/2} (kT)^{3/2} e^{-(\mu - E_v^0)/kT}$ i $(8\pi/3)(2m_h^*/\hbar^2)^{3/2} (E_v^0 - \mu)^{3/2}$.

Comentari al marge

Cal recordar que en la estadística de Fermi-Dirac: $n_i = \frac{g_i}{e^{(\epsilon_i - \mu)/kT} + 1}$

Aleshores si $\mu < E_c^0 - kT$, aleshores $\frac{E - \mu}{kT} > \frac{E - E_c^0}{kT} + 1$, o el que és equivalent,

$\frac{E - \mu}{kT} > e^{1 + \frac{E - E_c^0}{kT}} > e > 1$, que implica $n_i \approx g_i e^{-(\epsilon_i - \mu)/kT}$, que coincideix amb l'estadística clàssica de Maxwell-Boltzman.

5.4 Determinació del Nivell de Fermi.

En el cas d'un semiconductor intrínsec $n_e = n_h$ (que deriva de la neutralitat elèctrica), cosa que tradueix en que $N_c F_{1/2}(\eta) = N_v F_{1/2}(-\eta - \epsilon_g)$. En el cas 'no degenerat' tenim que:

$$N_c e^\eta = N_v e^{-\eta - \epsilon_g}$$

$$N_c e^{(\mu - E_c^0)/kT} = N_v e^{\epsilon_h - (\mu - E)/kT} = N_v e^{\frac{E_v^0 - E - \mu + E}{kT}}$$

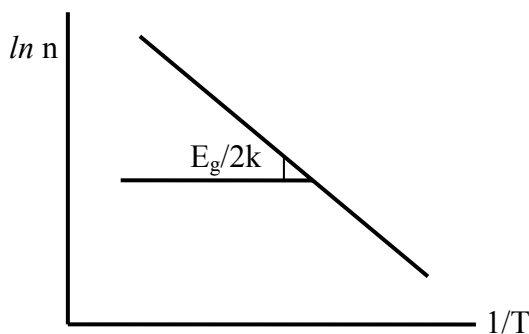
$$\ln N_c + \frac{\mu - E_c^0}{kT} = \ln N_v + \frac{E_v^0 - \mu}{kT} \Rightarrow \ln \frac{N_v}{N_c} = \frac{2\mu - (E_c^0 + E_v^0)}{kT}$$

$$\Rightarrow \mu = \frac{E_c^0 + E_v^0}{2} + kT \ln \left(\frac{m_h^*}{m^*} \right)^{3/4}$$

Si $m_h^* = m^*$, aleshores μ és independent de T i s'ubica en la meitat del gap. En general succeeix que $m_h^* > m^*$, de manera que el nivell de Fermi s'arrima a la banda de conducció a mesura que creix T. En un semiconductor intrínsec $n_e = n_h = n = (n_e \cdot n_h)^{1/2}$. Així, en el cas no degenerat, $n = 2 \left(\frac{2\pi}{h^2} \right)^{3/2} (kT)^{3/2} (m^* m_h^*)^{3/4} e^{-(E_c^0 - E_v^0)/2kT}$

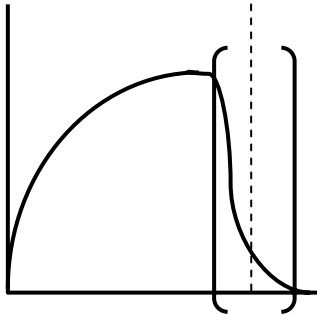
$$= 2 \left(\frac{2\pi k}{h^2} \right)^{3/2} (m^* m_h^*)^{3/4} T^{3/2} e^{-E_g/2kT}$$

$$\Rightarrow \ln n = ct. - \frac{3}{2} \ln T - E_g/2kT \approx ct. - \frac{E_g}{2k} \frac{1}{T}$$



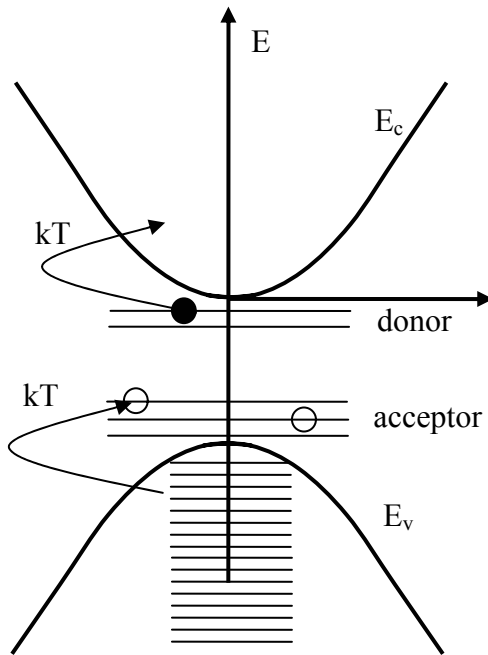
Representant $\ln n$ vs $1/T$ podem determinar E_g . A més a més, aquesta fórmula és interessant perquè no és funció del nivell de Fermi.

Un darrer comentari



Si el gas electrònic és no degenerat l'aportació a la conductivitat la fan tots els electrons (hi ha pocs i tots col·laboren independentment uns dels altres). En un gas degenerat l'aportació a la conductivitat no la fan tots sinó tan sols aquells que es troben a prop del nivell de Fermi (els més energètics). Per això, en créixer la temperatura en els primers creix la població i la conductivitat exponencialment, mentre que en els segons, on n és aproximadament constant, en créixer T creix la dispersió i aleshores minva la conducció.

5.5 Semiconductors extrínsecs. Dopatge

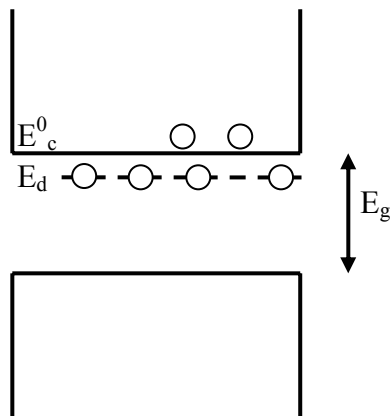


Hi ha dos classes de dopant: donors que proporcionen un electró extra a la banda de conducció i acceptors que accepten un electró de la banda de valència creant allí un forat. Vejam com actuen. Considerem el cas donor (l'altre és similar). Imaginem que substituïm un àtom de Si per un altre àtom pentavalent (per exemple P). Quatre dels cinc electrons del P es comporten com si estiguessen en un àtom de Si. El cinquè electró veu un ió carregat positivament que l'atrau. Aquest ió té càrrega unitat i exerceix una atracció Coulombica apantallada per la constant dielèctrica del material:

$$U = e/(4\pi\epsilon r).$$

Un electró atret per un potencial com aquest és semblant a l'àtom d'hidrogen amb un electró de massa molt lleugera m^* i un potencial Coulombic atenuat per ϵ . De la mateixa manera que el hidrogen, aquest potencial dóna lloc a una sèrie d'estats discrets, però a diferència del hidrogen que té com límit de dissociació un electró lliure d'energia $E = 0$, quan un electró escapa de l'atracció del donor es perd per la banda de conducció amb una energia E_c^0 . Dit en unes altres paraules, les impureses donores generen una sèrie d'estats discrets en el gap, prop del fons de la banda de conducció (vegeu figura). Anàlogament, les impureses acceptores generen estats que atrauen forats, també en el gap, prop del cim de la banda de conducció (vegeu la figura). Si la temperatura creix, dotem d'energia als electrons atrapats en les impureses donores per que escapen a la banda buida de conducció. Anàlogament podem fer amb els forats si hi ha impureses

acceptores. Si la temperatura no és molt elevada podem rebutjar la conducció intrínseca i considerar que únicament els electrons atrapats per les impureses són lliurats a la banda de conducció per conduir.



Considerant un únic nivell en el gap podem estimar la concentració d'electrons que passen a la conducció en funció de la temperatura :

(a) en la banda

$$n = N_c F_{1/2}(\eta) = N_c e^{-(E_c^0 - \mu)/kT}$$

(b) en els defectes

$$n = N_d e^{-(\mu - E_d^0)/kT}$$

Cal adonar-se que en els defectes hi ha forats i que la electroneutralitat indica que se'n generen tants com electrons. No obstant els forats estan localitzats i no condueixen, únicament ho fan els electrons.

De les expressions anteriors podem calcular el nivell de Fermi,

$$\mu = \frac{E_c^0 + E_d^0}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_d}{N_c}$$

que, com veiem es situa entre els nivells dels defectes i els fons de la banda de conducció.