

PROPRIETA' ELETTRICHE DELLA MATERIA

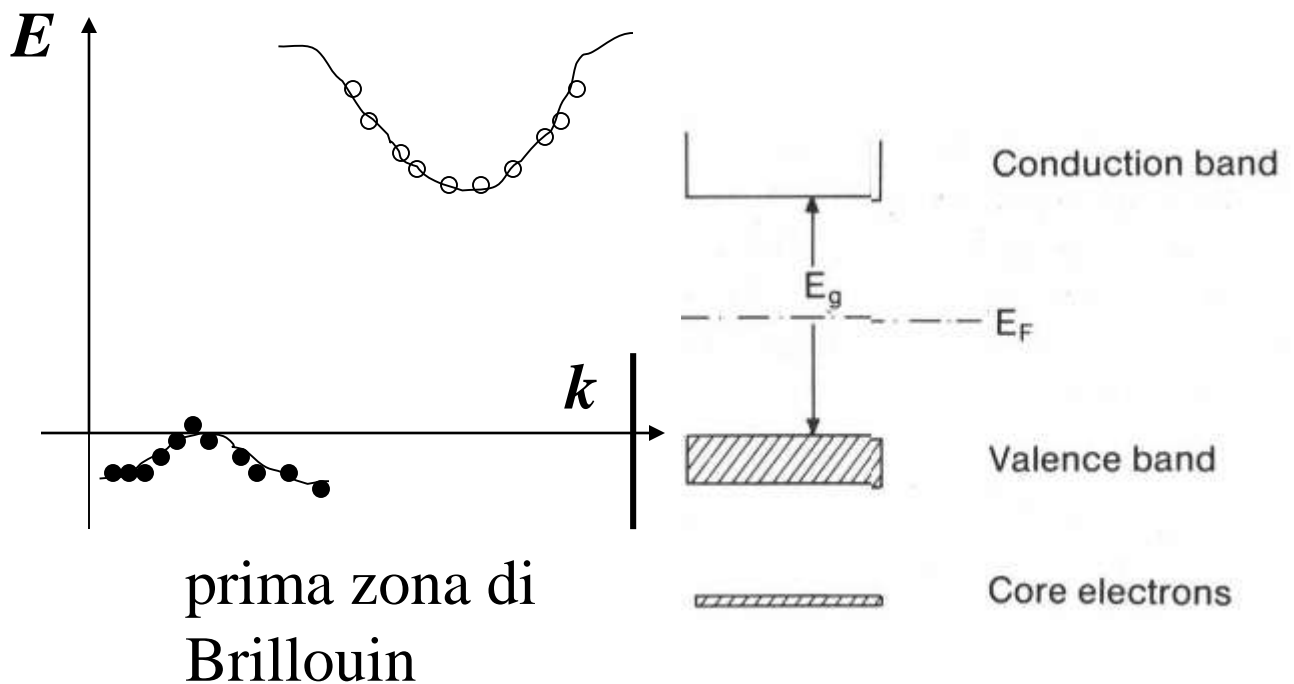
- Cenni ai semiconduttori.

SEMICONDUCTORI

Cosa succede se tutti gli stati disponibili agli elettroni dei livelli più esterni degli atomi che costituiscono il solido

(gli elettroni di valenza delocalizzati su tutto il reticolo)

fossero occupati ?



Ovviamente, quando si applica un campo elettrico al materiale gli elettroni non possono passare su stati quantistici a k o a *energia prossima* (perché tutti gli stati disponibili sono occupati).

In conclusione gli elettroni non possono cambiare velocità se sottoposti ad un campo elettrico e quindi non può crearsi una asimmetria del volume occupato nello spazio k che darebbe origine ad un moto di deriva delle cariche (una corrente).

In questi materiali (detti semiconduttori) non dovrebbe passare corrente quando sottoposti ad un campo elettrico.

In realtà di corrente ne passa poca e tende ad aumentare con l'aumentare della temperatura.

Questo significa che alcuni elettroni sono presenti nella banda dotata di stati completamente vuoti, detta banda di conduzione.

Quando gli elettroni sono in banda di conduzione per loro vale il discorso fatto per gli elettroni liberi nei metalli.

La presenza di un campo elettrico crea una direzione preferenziale alla loro velocità e si ha una corrente elettrica.

Il fatto che

- i) a temperatura ambiente passi della corrente elettrica,
- ii) per $T \rightarrow 0 \text{ K}$ $j \rightarrow 0 \text{ A cm}^{-2}$,
- iii) all' aumentare di T aumenti j ,

fa pensare che la funzione di Fermi sia caratterizzata da una E_F che cade nella banda di energia proibita.

Gli elettroni in banda di conduzione si comportano come fossero liberi, quindi possono essere descritti dalla densità degli stati valida per i metalli

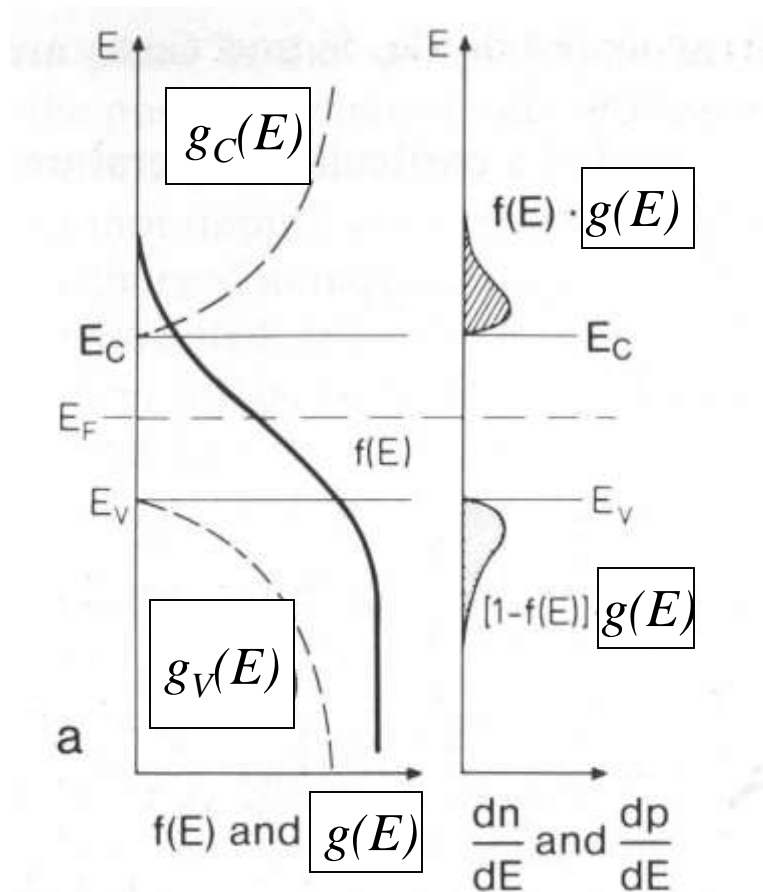
$$g_c(E) = \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$$

La densità di stati occupati in banda di conduzione, $N(E)$, diventa

$$N(E) = g_c(E)f(E,T)$$

Il numero totale di elettroni che si comportano come liberi (in banda di conduzione) vale

$$N_{e,C} = \int_{E_C}^{\infty} g_c(E)f(E,T)dE = \frac{L^3}{4} \left[\frac{2mkT}{\pi\hbar^2} \right]^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{(E_C-E_F)}{kT}}$$



Imponendo che il numero di elettroni in banda di conduzione eguagli il numero di lacune in banda di valenza:

$$N_{e,C} = N_{e,V}$$

$$\int_{E_C}^{\infty} g_C(E) f(E, T) dE = \int_{-\infty}^{E_V} g_V(E) [1 - f(E, T)] dE$$

Si ottiene una equazione algebrica con cui si può determinare l'energia di Fermi, E_F

$$N_{e,C} = \int_{E_C}^{E_{MAX}} g_C(E) f(E, T) dE$$

$$N_{e,C} = \int_{E_C}^{E_{MAX}} \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E - E_C)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{e^{\frac{E - E_F}{k_B T}} + 1} dE$$

Supponendo che l'energia di Fermi, E_F , sia nella banda proibita e lontano da E_C

$$N_{e,C} \approx \int_{E_C}^{E_{MAX}} \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E - E_C)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}} dE$$

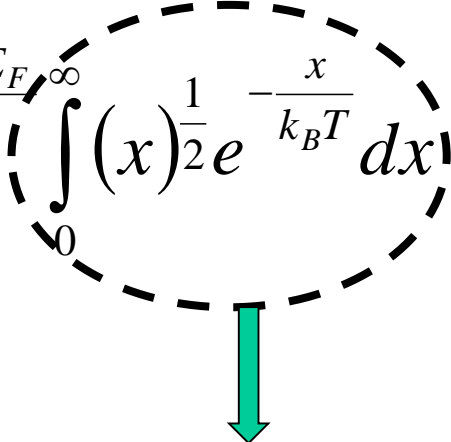
Inoltre E_{MAX} è molto lontano dall'energia di Fermi, E_F , quindi nell'integrale

$$N_{e,C} \approx \int_{E_C}^{\infty} \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E - E_C)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}} dE$$

Facendo un cambiamento di variabili di integrazione

$$x = E - E_C$$

$$N_{e,C} \approx \int_0^{\infty} \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (x)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{E_F - x - E_C}{k_B T}} dx$$

$$N_{e,C} \approx \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_C - E_F}{k_B T}} \int_0^{\infty} (x)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{x}{k_B T}} dx$$


$$\frac{\sqrt{\pi}}{2} (k_B T)^{\frac{3}{2}}$$

$$N_{e,C} \approx \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_C - E_F}{k_B T}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} (k_B T)^{\frac{3}{2}}$$

Per quel che riguarda la banda di valenza

$$N_{e,V} = \int_{E_{MIN}}^{E_V} g_V(E) f(E, T) dE$$

$$N_{e,V} = \int_{-\infty}^{E_V} \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E_V - E)^{\frac{1}{2}} \left[1 - \frac{1}{e^{\frac{E - E_F}{k_B T}} + 1} \right] dE$$

$$N_{e,V} \approx \int_{-\infty}^{E_V} \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E_V - E)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{E - E_F}{k_B T}} dE$$

Facendo un cambiamento di variabili di integrazione
 $x = E_V - E$

$$N_{e,V} \approx \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{E_V - E_F}{k_B T}} \int_0^{\infty} (x)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{x}{k_B T}} dx$$

$$N_{e,V} \approx \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{E_V - E_F}{k_B T}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} (k_B T)^{\frac{3}{2}}$$

Attenzione che le masse che appaiono nelle espressioni finali sono le masse efficaci, che possono variare nelle due bande BC e BV: m^*_{BC} e m^*_{BV}

$$N_{e,C} \approx \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*_{BC}}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_C - E_F}{k_B T}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} (k_B T)^{\frac{3}{2}}$$

$$N_{e,V} \approx \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*_{BV}}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{E_V - E_F}{k_B T}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} (k_B T)^{\frac{3}{2}}$$

Uguagliando:

$$\left(\frac{m^*_{BC}}{m^*_{BV}} \right)^{\frac{3}{2}} = e^{\frac{(E_V - E_F) + (E_C - E_F)}{k_B T}}$$

Se la forma funzionale di $g_C(E)$ è uguale a $g_V(E)$ otteniamo che l'energia di Fermi cada al centro della banda proibita

$$E_C - E_F = \frac{(E_C - E_V)}{2} = \frac{E_g}{2}$$

Gli elettroni che finiscono in banda di conduzione (liberi di muoversi in campo elettrico) lasciano dei buchi (lacune) in banda di valenza.

In banda di valenza si formano delle vacanze dette Lacune che, come effetto del moto degli elettroni che adesso trovano stati liberi, si muovono.

Quindi la densità di corrente j in un blocco di materiale semiconduttore è data dal moto

- i) degli elettroni in banda di conduzione
- ii) delle lacune in banda di valenza:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \Leftrightarrow \vec{j} = N_{cariche} e \vec{v}$$

$$\vec{j} = (N_{e,C} \vec{v}_{e,C} e) + (N_{h,V} \vec{v}_{h,V} e)$$

Tenendo conto degli elettroni:

densità $N_{e,C}$

velocità di deriva $\mathbf{v}_{e,C}$

e delle lacune:

densità $N_{h,V}$

velocità di deriva $\mathbf{v}_{h,V}$

Nel mondo dei semiconduttori si usa definire un parametro detto mobilità μ che descrive la capacità delle cariche libere (elettroni e lacune) di muoversi nel campo E

$$\mu_e = \frac{V_e}{E}; \quad \mu_h = \frac{V_h}{E}$$

Quindi
$$\sigma = N_{e,C} \mu_e e + N_{h,V} \mu_h e$$

Tenendo conto che il numero (densità) delle lacune e degli elettroni è uguale

$$N_{e,h} = \frac{1}{4} \left[\frac{2mkT}{\pi \hbar^2} \right]^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_g}{2kT}}$$

$$\sigma = e(\mu_e + \mu_h) \frac{1}{4} \left[\frac{2mkT}{\pi \hbar^2} \right]^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_g}{2kT}}$$

μ dipende dalla temperatura, cioè dalla agitazione termica degli atomi, e dalle impurezze.

Drogaggio dei semiconduttori

Vediamo di riprendere la conducibilità di un semiconduttore:

$$\sigma = N_{e,C} \mu_e e + N_{h,V} \mu_h e$$

Essa dipende da parametri come mobilità e carica dei portatori e dalla densità delle cariche (elettroni e lacune) nelle bande.

Tali densità sono quantità fissate una volta fissato il semiconduttore e la temperatura:

$$N_{e,h} = \frac{1}{4} \left[\frac{2mkT}{\pi \hbar^2} \right]^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_g}{2kT}}$$

Per il silicio, ad esempio con $E_g=1 \text{ eV}$,

$$N=10^9 \text{ cm}^{-3} \quad \text{a} \quad T=300 \text{ K}$$

I semiconduttori sono interessanti per la tecnologia elettronica proprio per la variabilità delle loro proprietà elettriche,
da quelle degli isolanti a quelle dei metalli.

Da cosa deriva la possibilità di avere una tale variazione ?

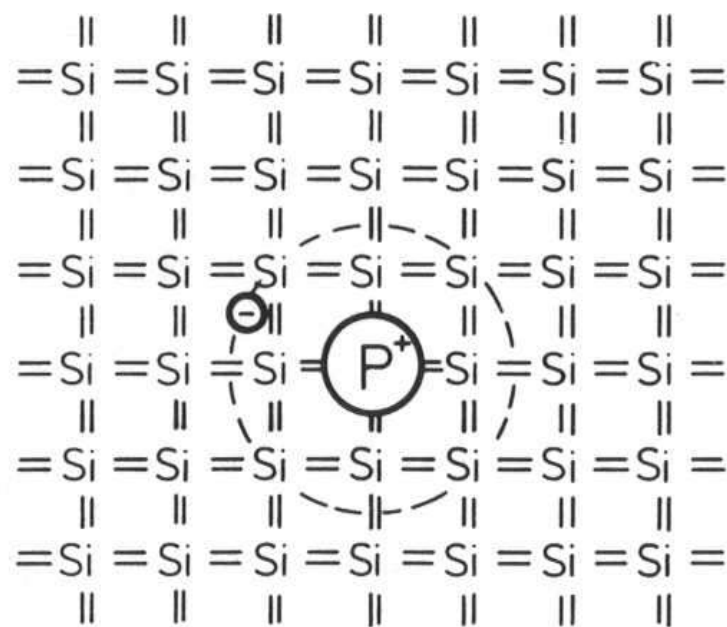
Deriva da un meccanismo detto di **drogaggio**.

Se ad un semiconduttore puro sostituiamo alcuni atomi con elementi che hanno

- i) più elettroni di quelli dell'elemento ospite o
- ii) meno elettroni di quelli dell'elemento ospite

aggiungiamo

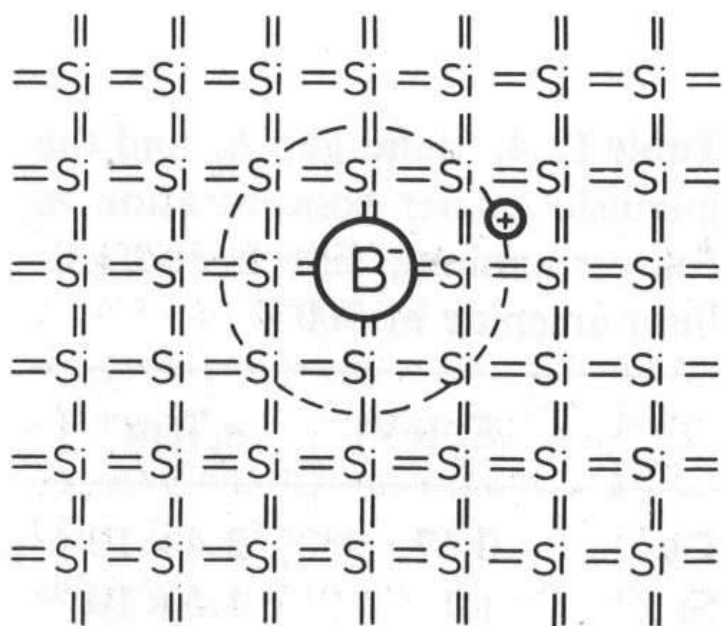
- i) elettroni liberi o
- ii) lacune libere



(a) n-doped silicon

Il meccanismo del drogaggio è mostrato per il caso del **Si** nelle figure:

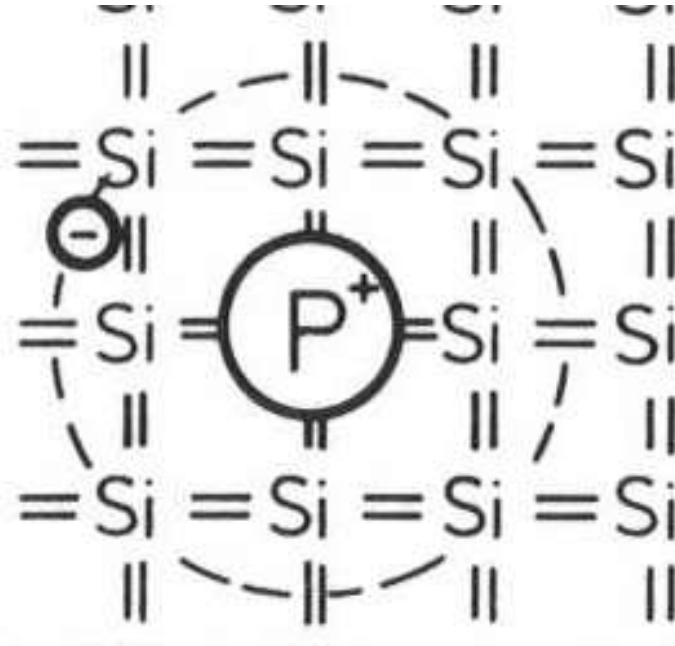
(a) aggiunta di atomi di **P**
5 elettroni esterni;



(b) p-doped silicon

(b) aggiunta di atomi di **B**
3 elettroni esterni.

Vediamo di calcolare dove finiscono come energia gli stati elettronici introdotti dagli atomi di **P** in un reticolo di silicio.



Il quinto elettrone dell'atomo di fosforo sente il potenziale di una carica positiva del nucleo di **P**. Si trova così come in un sistema idrogenoide nella matrice di silicio.

Il livello energetico fondamentale dell'atomo idrogenoide ha valore:

$$E_1 = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} = -13.7eV$$

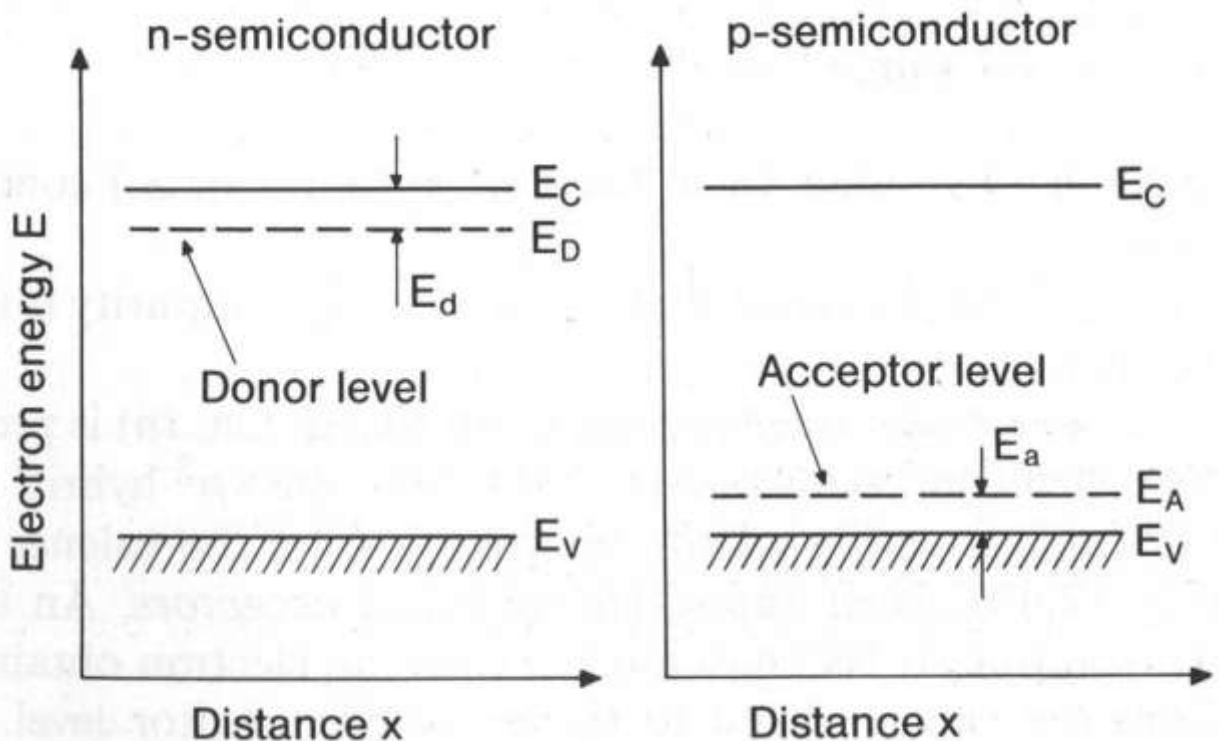
Se teniamo conto che l'elettrone non è nel vuoto ma è nel silicio con costante dielettrica relativa $\epsilon_r=16$, otteniamo:

$$E_1 = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2\hbar^2} = -0.05eV$$

Ricordando che il segno meno indica la distanza energetica dal livello di elettrone libero (banda di conduzione nel caso della matrice **Si**),

otteniamo per il livello occupato introdotto dal **P** nel silicio lo schema di figura.

Situazione analoga per il caso del **B**, dove però il livello introdotto è vuoto.



Per il **P** in **Si**, considerata la piccola distanza tra la banda di conduzione e il livello energetico degli elettroni, potremo supporre che tutti gli elettroni in eccesso degli atomi di fosforo siano nella banda di conduzione del silicio.

Per il caso del **B** in **Si**, tutte le lacune sono in banda di valenza.

Lo stesso meccanismo vale per altri semiconduttori e per altri elementi droganti.

In questo modo si possono cambiare le proprietà elettriche (conduzione) dei semiconduttori in modo controllato, aggiungendo una concentrazione nota di atomi droganti.

Nel caso in cui gli atomi portino elettroni
il drogaggio è detto di tipo n

nel caso in cui gli atomi portino lacune
il drogaggio è detto di tipo p.

Se si aggiunge una concentrazione di atomi droganti superiore a 10^9 cm^{-3} ,
cioè numero di elettroni in banda di conduzione
o di lacune in banda di valenza
per il silicio puro (detto intrinseco),

la conducibilità è dominata dagli elettroni o
dalle lacune portate dagli atomi droganti:

$$\sigma = N_{e,d} \mu_e e + N_{h,a} \mu_h e$$

Si può quindi fare in modo che diano
origine alla conduzione o solo gli elettroni
o solo le lacune:

$$\sigma = N_{e,d} \mu_e e$$

$N_{e,d}$ densità di atomi
droganti (donori)

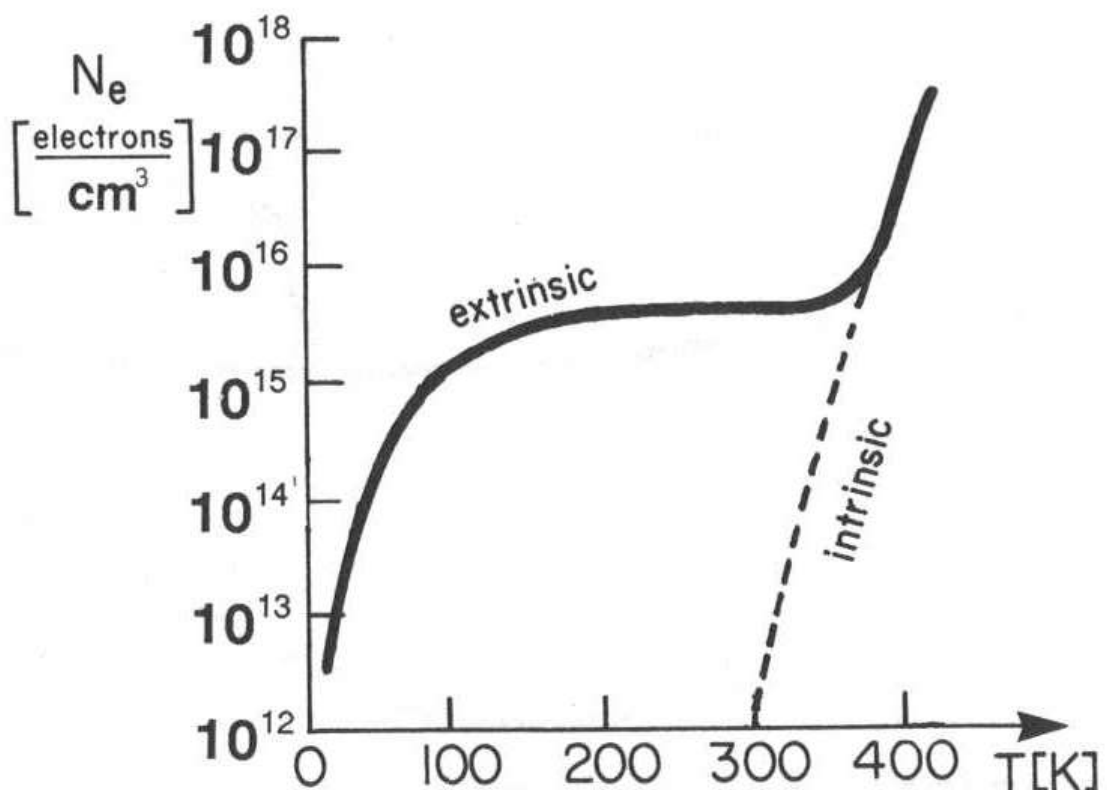
$$\sigma = N_{h,a} \mu_h e$$

$N_{h,a}$ densità di atomi
droganti (accettori)

Per un semiconduttore drogato n la densità di elettroni di conduzione varia con la temperatura.

Per temperature intorno alla temperatura ambiente la densità rimane circa costante e dipende dalla concentrazione di atomi droganti.

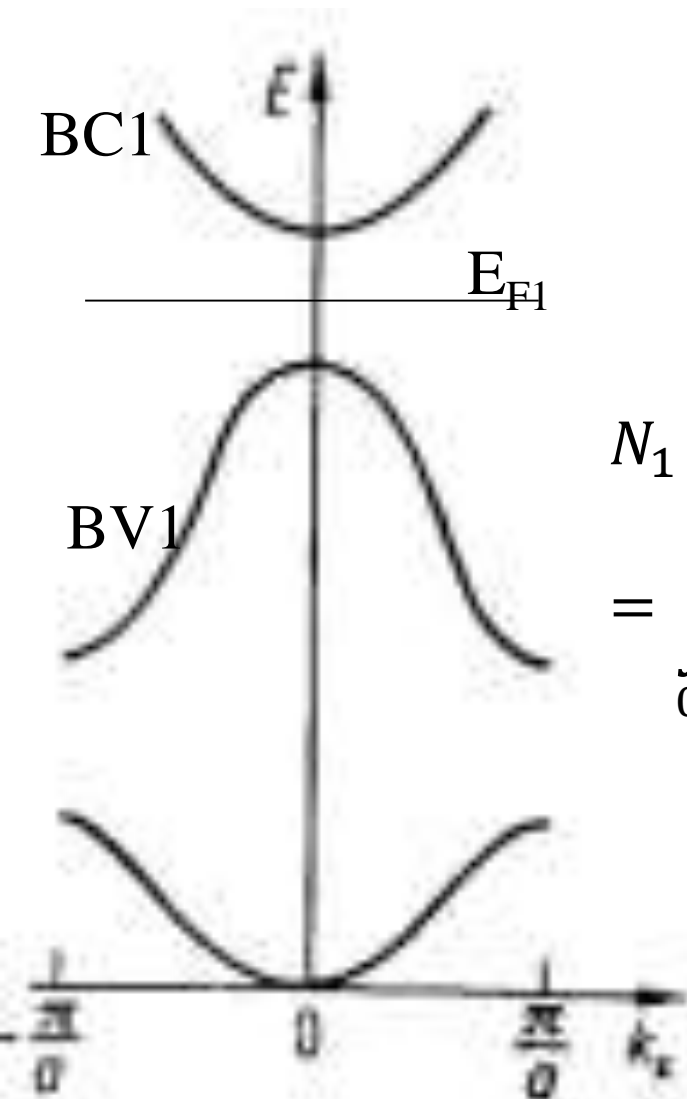
Per alte temperature comincia a prevalere l'eccitazione termica di elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione.



Allineamento delle Bande in giunzioni

Vediamo adesso di studiare cosa succede alle bande e al livello di Fermi quando due semiconduttori diversi si interfacciano formando una giunzione.

Prendiamo il SEMIC1 e il suo schema a bande nello spazio reciproco. Il numero totale degli elettroni nelle bande sia N_1 .



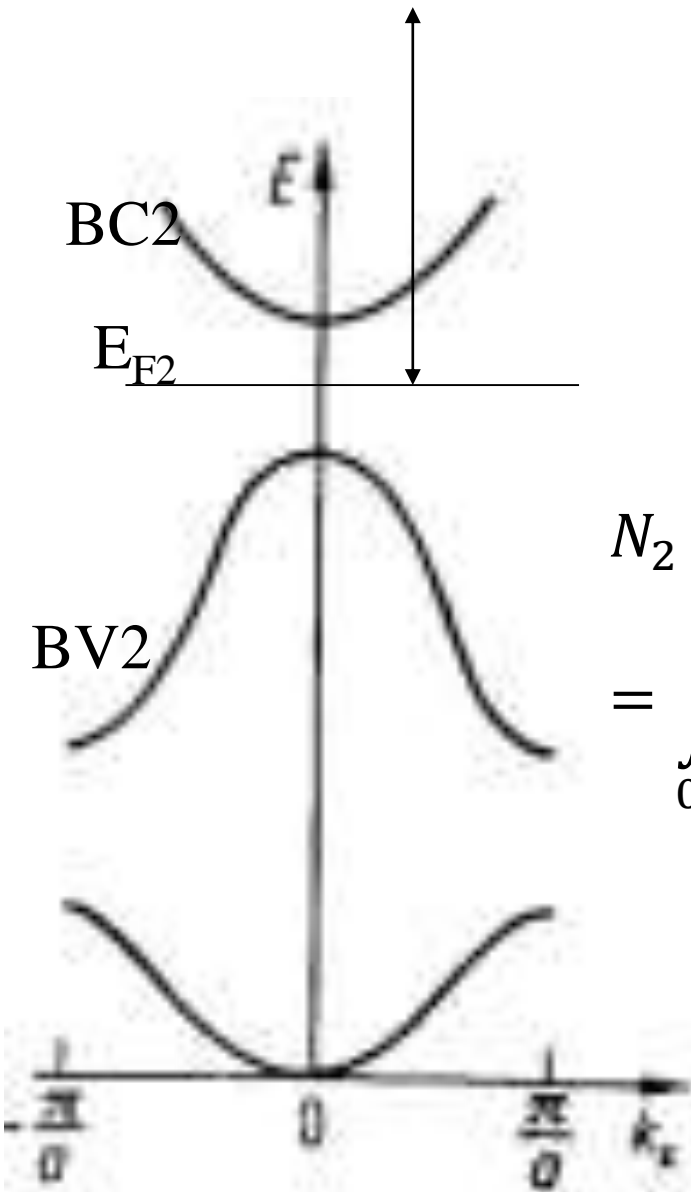
$$\begin{aligned} N_1 &= \int_0^{\infty} g_1(E) f(E, T) dE = \\ &= \int_0^{\infty} \frac{g_2(E)}{\left[e^{\frac{E - E_{F1}}{k_B T}} + 1 \right]} dE \end{aligned}$$

E' facile vedere che N_1 è una funzione di E_{F1} :

$$N_1(E_{F1})$$

SEMIC1

Prendiamo il SEMIC2 e il suo schema a bande nello spazio reciproco. Il numero totale degli elettroni nelle bande sia N_2 .



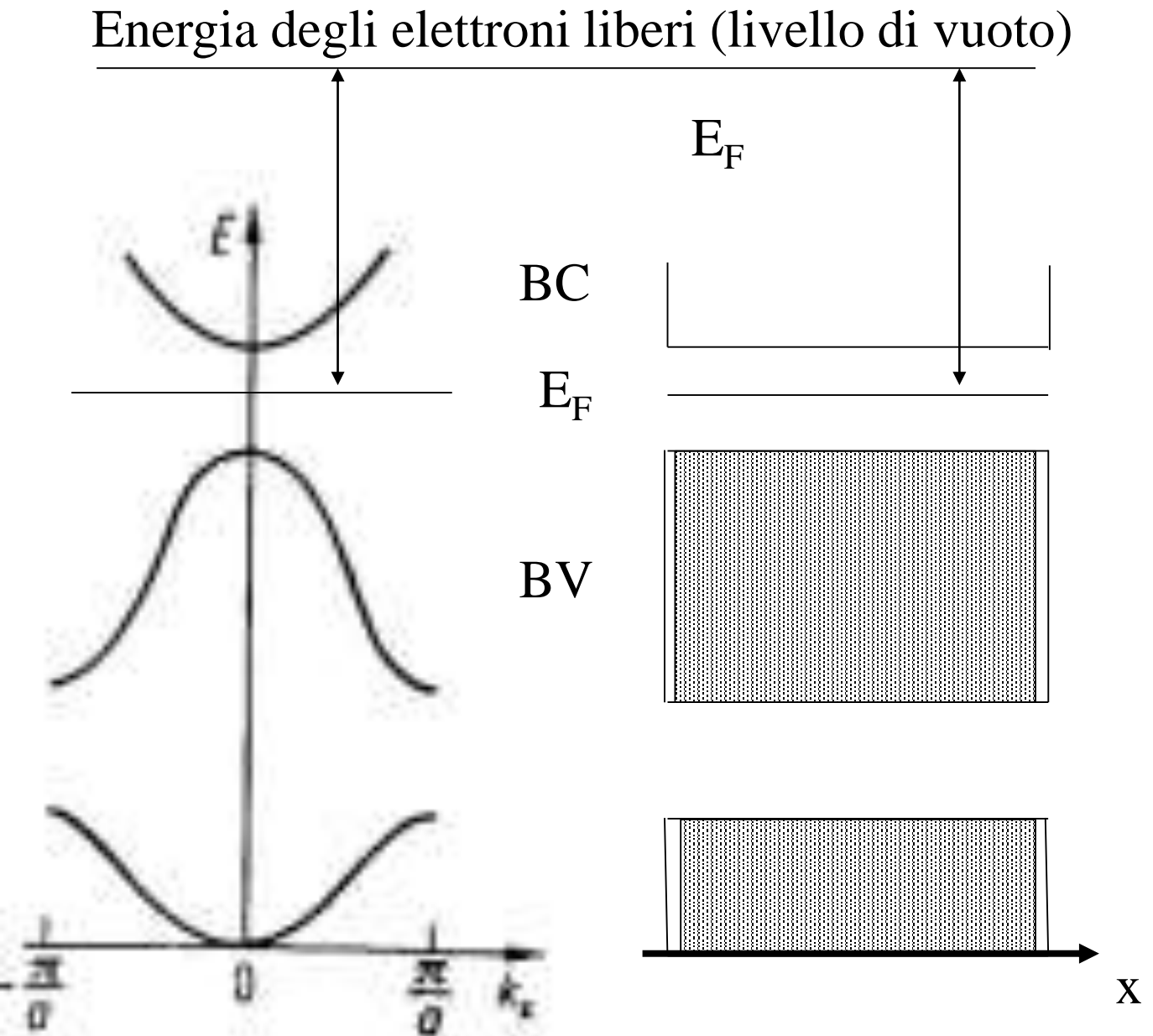
$$N_2 = \int_0^\infty g_2(E) f(E, T) dE = \int_0^\infty \frac{g_2(E)}{\left[e^{\frac{E - E_{F2}}{k_B T}} + 1 \right]} dE$$

SEMIC2

E' facile vedere che N_2 è una funzione di E_{F2} :

$$N_2(E_{F2})$$

Vediamo adesso di collocare lo zero per l'asse delle energie al valore di energia dell'elettrone libero e confrontare lo schema a bande nello spazio reciproco a quello nello spazio reale per un semiconduttore qualsiasi:

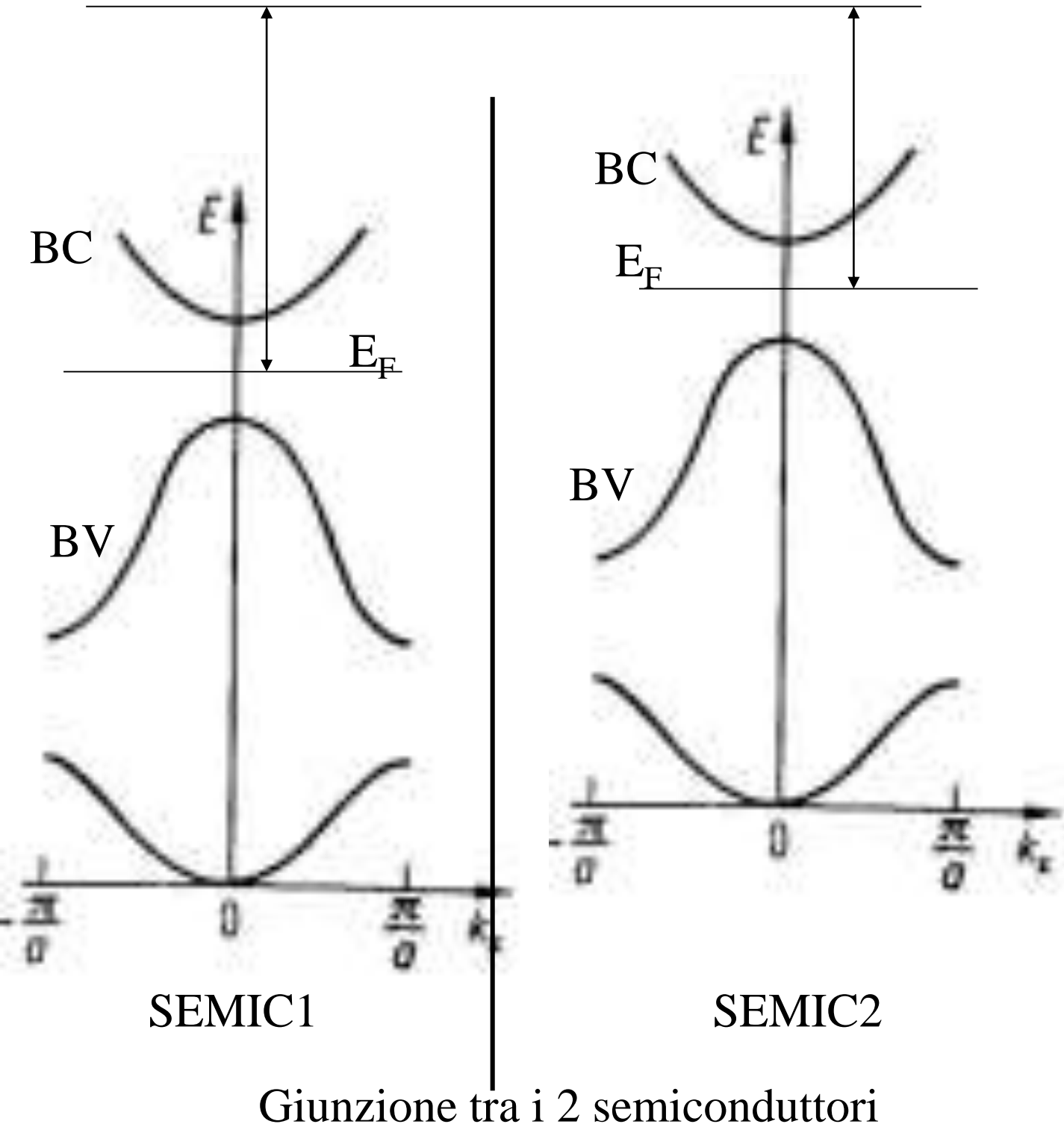


Schema a bande
nello spazio reciproco

Schema a bande
nello spazio reale

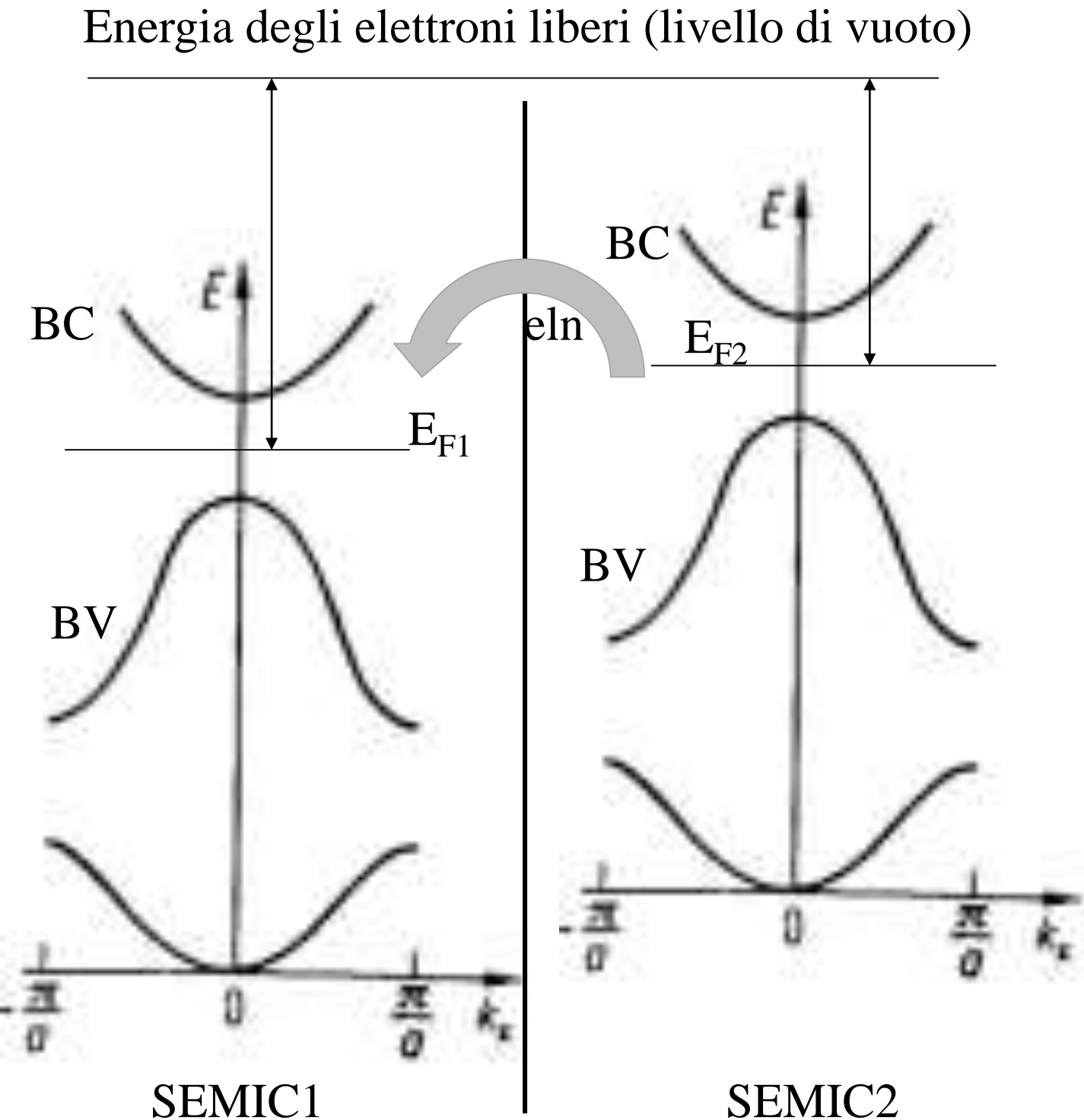
Prendiamo i 2 semiconduttori e facciamo una giunzione. Nello spazio reciproco abbiamo:

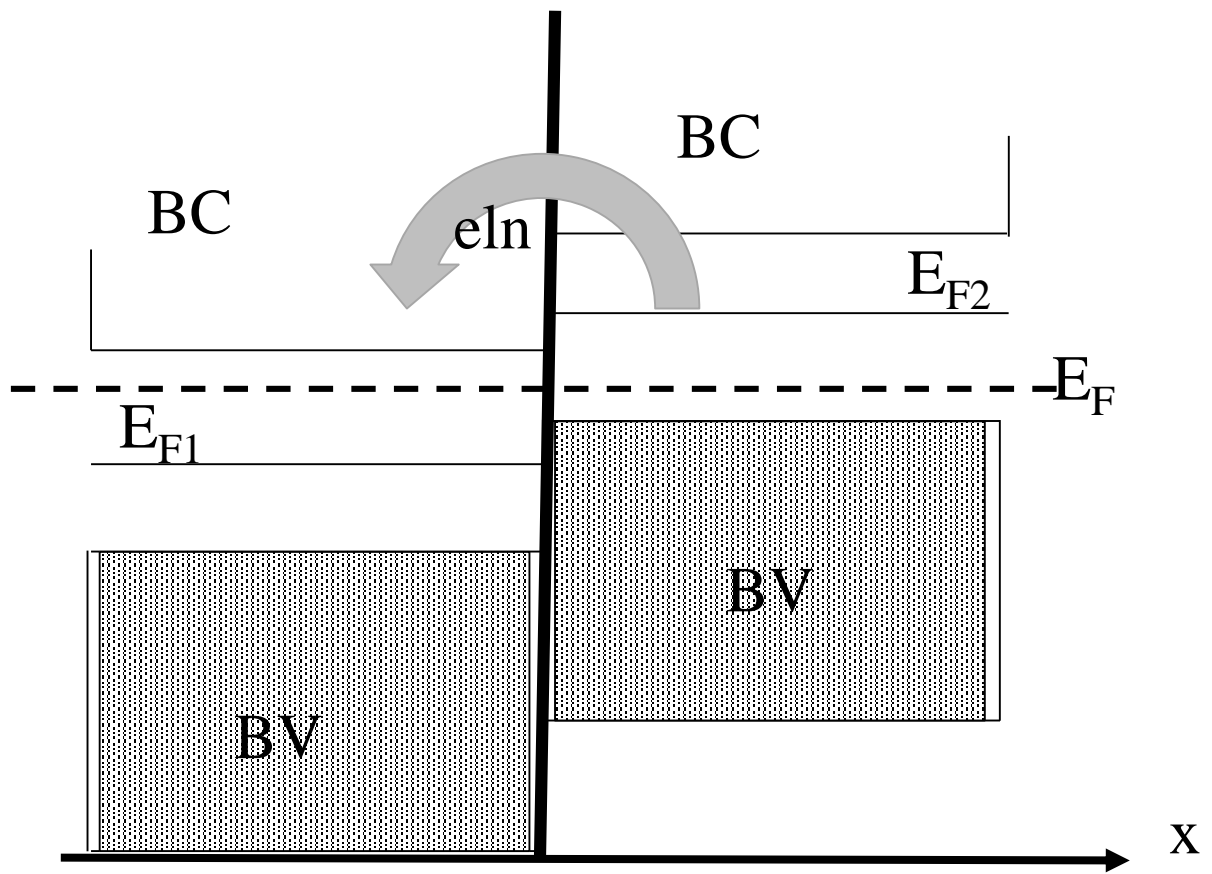
Energia degli elettroni liberi (livello di vuoto)



Siccome dopo l'unione abbiamo un unico sistema, il livello di Fermi deve essere unico.

L'unico modo perché questo accada è un travaso di elettroni da SEMIC2 a SEMIC1.





$$\frac{dN_i}{dE_{Fi}} = \int_0^{\infty} \frac{g_i(E)}{k_B T \left[e^{\frac{E-E_{Fi}}{k_B T}} + 1 \right]^2} e^{\frac{E-E_{Fi}}{k_B T}} dE$$

$$dN_i = \text{cost } dE_{Fi}$$

Quindi se dN è positivo E_F aumenta, se dN è negativo E_F diminuisce. Il processo finisce appena i due E_F si appaiano.