

Unidad 1: ESTADO SÓLIDO

Descripción desde la mecánica cuántica. Estructuras electrónicas. Modelo de conducción eléctrica de la teoría de bandas. Metales, dieléctricos y semiconductores. Materiales semiconductores. Silicio y Germanio.

INTRODUCCIÓN

Iniciaremos esta unidad rescatando los elementos de mecánica cuántica que estudiamos en Física II, ya que como señalamos en la Unidad Introductoria, las propiedades de los semiconductores sólo pueden ser cabalmente explicadas a través de ella.

A despecho de lo abrumadoramente complejo que resultaría un abordaje integral de esta extraña rama de la física en un curso de las características del nuestro, creemos que a partir de la introducción histórica presentada en el curso mencionado, podemos apoyarnos en algunos de sus resultados, no tan difíciles de aceptar y comprender, para desarrollar una justificación suficientemente exacta de las propiedades del estado sólido.

Este desarrollo nos permitirá incorporar como herramienta teórica, la prolífica *teoría de bandas*, que nos acompañará por todo el curso para la interpretación de propiedades y funcionalidades de los dispositivos microelectrónicos.

El texto que sigue a estas líneas es el material básico de estudio requerido. Además, ponemos a disposición la presentación utilizada en clase por el profesor que encontrarán en esta misma carpeta. El contenido es esencialmente el mismo, pero el formato quizás les resulte más amigable como introducción.

Recomendamos una lectura y análisis cuidadosos de estos materiales, (que pueden complementar con provecho con la bibliografía ampliatoria sugerida) y un autocontrol de sus avances, abordando en forma consecutiva y paralela las cuestiones suscitadas en la Guía de Problemas.

Asimismo, los exhortamos a que no vacilen en consultar cada vez que sea necesario, a los docentes que los acompañan en esta tarea. No teman reiterarse en sus preguntas; los que ya hemos transitado este camino, sabemos de las dificultades que entraña y estaremos tan orgullosos como ustedes al superarlas.

LA ESTRUCTURA DE LA MATERIA DESDE LA MECÁNICA CUÁNTICA

Como se ha visto oportunamente, la teoría atómico-molecular describe a la materia sustancial como estructurada por partículas elementales de muy pequeñas masa y dimensiones. La mecánica cuántica constituye la única herramienta válida para la descripción y explicación rigurosas de las propiedades de ese micromundo.

La estructura a la que nos referimos presenta diferencias notables según el nivel de energía y entropía que presente el material. Distinguimos cuatro estados de agregación que, en el sentido de orden creciente (y energía decreciente), son: plasma, gaseoso, líquido y sólido. En cada uno de ellos, las unidades materiales o elementos básicos, (moléculas, átomos o iones) interaccionan con sus vecinos en forma diferente, dada por la distancia entre ellos. De estos estados, nos interesa especialmente el estado sólido, ya que en él se presentan los fenómenos que vamos a estudiar. Dentro del estado sólido centraremos nuestra atención en los sólidos cristalinos (o sólidos verdaderos, como se los denomina a veces) que, a diferencia de los amorfos, presentan una estructura regular y ordenada, consecuencia de las intensas interacciones asociadas a la proximidad entre los componentes elementales.

En esta estructura, una celda unitaria constituida por uno o más átomos, se repite regularmente en el espacio tridimensional, formando una red. Entonces, se comprende que si imaginamos desplazarnos por el interior de un cuerpo con estas características estructurales, el “paisaje” a nuestro alrededor variará en forma periódica y monótona y evidentemente lo mismo sucederá con los campos de fuerzas que vamos encontrando. Como veremos, esto permite construir un modelo matemático razonablemente sencillo para estudiar, por ejemplo, los fenómenos de conducción eléctrica.

Esta disposición geométrica fija no debe confundirse con inmovilidad. Todo en el Universo está en movimiento permanente y las entrañas de la materia no son una excepción ya que, como explica la teoría atómico-molecular, cada ladrillo elemental está vibrando u oscilando lineal y rotatoriamente alrededor de su posición de equilibrio, siendo este movimiento lo que percibimos macroscópicamente como temperatura del cuerpo.

Figura 1.1. Podemos visualizar la estructura tridimensional del cristal de silicio, imaginando a cada átomo en el centro de un tetraedro y a cada uno de sus cuatro vecinos en los vértices.

El alto grado de orden de la micro estructura, frecuentemente se manifiesta en la formación de cristales de forma geométrica precisa. La red de celdas unitarias puede seguir distintos patrones, (hay un total de catorce posibilidades diferentes) por ejemplo cúbico centrado en las caras, que presentan, entre otros, varios sólidos conocidos, como el cloruro de sodio (sal común), el diamante, el silicio y el germanio. Los dos mencionados en último término tienen especial interés para nosotros. Una forma de visualizar la disposición resultante de los átomos es considerar a cada uno en el centro de un tetraedro regular (que es un cuerpo limitado por cuatro triángulos equiláteros) y cada tetraedro unido por sus vértices con cuatro átomos vecinos.

El hecho importante para nuestro análisis es que los electrones de valencia, compartidos de a pares por los átomos de silicio, determinan las propiedades eléctricas del material y describir acertadamente su comportamiento deberá servir para explicar y predecir estas propiedades.

Trataremos primero de describir la situación para un sólido indeterminado, para luego aplicar lo que encontremos a los materiales que nos interesan.

Para representar cómo varía la energía potencial de un electrón en las cercanías de un núcleo con carga positiva, partiremos de considerar el valor de la fuerza entre ambos, tal como lo describe la ley de Coulomb:

$$F(x) = k \frac{q_e^2}{x^2} = \frac{C}{x^2}$$

Donde hemos incluido en la constante C , los valores de la constante de Coulomb k y la carga electrónica q_e , ambos independientes de la posición x .

La energía potencial $E_{pot.}$ de una configuración dada del sistema será igual al trabajo necesario para crearla a partir de otra, que consideramos de valor "0", que corresponde, según hemos discutido oportunamente¹ a posiciones infinitamente lejanas. Entonces, el valor de $E_{pot.}$ como función de x , vendrá dado por:

$$E_{pot}(x) = \int_{\infty}^x F \cdot dx = -\frac{C}{x}$$

En el caso que estamos analizando, al ser la fuerza entre las partículas de atracción, el valor "0" de energía, (infinitamente alejadas) corresponde al máximo que puede tener el sistema y cualquier otra configuración, de menor energía potencial, tendrá valores negativos de energía que tiende a $-\infty$, para valores infinitesimales de la distancia.

Si consideramos el espacio alrededor del núcleo, los puntos que corresponden a los valores de energía potencial para cada distancia electrón-núcleo, determinarán una superficie con una forma como muestra la figura (observada desde puntos a diferente altura):



Figura 1.2 Superficies de potencial alrededor de una carga puntual, como el núcleo de un átomo, observadas, a la izquierda, desde un punto por encima del plano que determina el valor de energía total = 0, y a la derecha, por debajo.

¹ Por ejemplo, en electrostática de Física II, pero también en el repaso del tema en Electromagnetismo-estado sólido I

ELECTROMAGNETISMO-ESTADO SÓLIDO II.

Esa superficie limita el espacio donde una partícula con una energía dada puede estar. Para simplificar el análisis, consideremos la situación en un plano. La figura muestra un corte (vertical) de las figuras anteriores en uno cualquiera de los infinitos planos posibles.

Imaginemos ahora que un electrón, con energía total E_1 , se encuentra a la distancia x_2 del núcleo. Como se ve en el gráfico, a esa distancia la energía potencial tendrá el valor E_2 , mayor que E_1 .

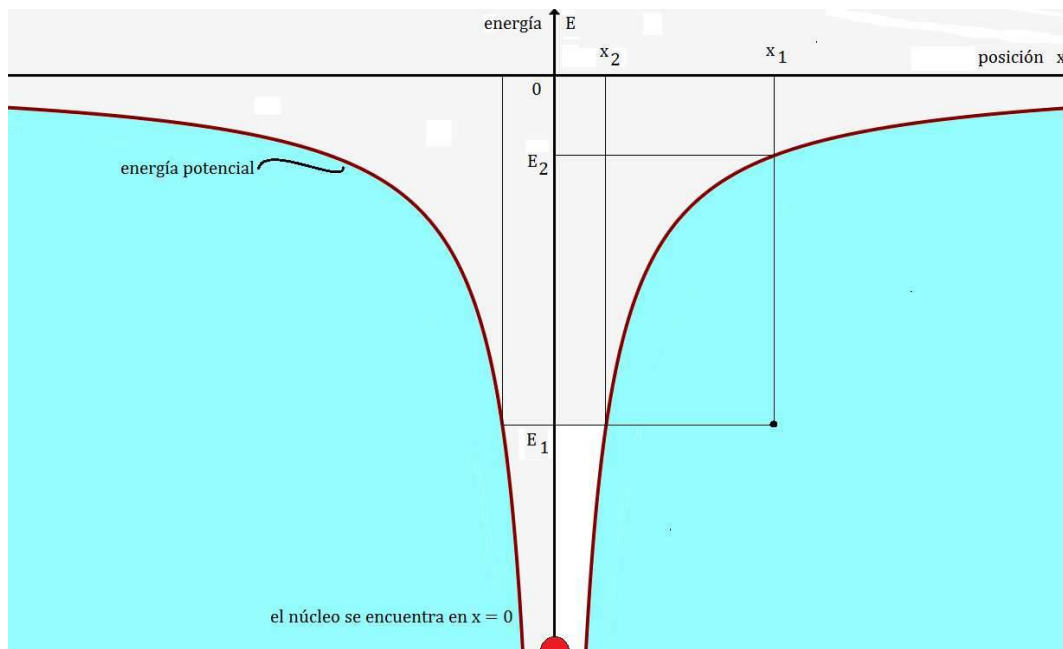


Figura 1.3. En el plano E,x , las curvas de energía potencial delimitan la zona del espacio donde puede encontrarse un electrón con una energía total determinada.

Pero como la energía total es la suma de la energía potencial y la cinética y esta última es forzosamente positiva, es imposible que la primera sea mayor que la total, resultado absurdo que se repetirá para cualquier punto que se encuentre en la zona celeste del gráfico, delimitada por la curva de energía potencial, que marca la distancia máxima que puede alcanzar un electrón con una energía determinada. La curva de energía potencial es como una barrera física imposible de atravesar. Por esta razón, se la conoce como *barrera de potencial*.

Similarmente a lo que se dijo más arriba, el hecho de que las curvas se sitúen por debajo del eje de las abscisas refleja el hecho de que la energía potencial es cero a distancia infinita del núcleo y que disminuye a medida que el electrón se aproxima. Dicho de otra manera: si un electrón tiene ese valor máximo de energía (cero), no está ligado al núcleo, sino que puede moverse libremente sin limitaciones de posición.

Si consideramos ahora una disposición regular de átomos como los que se encuentran en los cristales y representamos la variación de energía potencial a lo largo de una dirección, tendremos algo como lo que se representa a continuación:

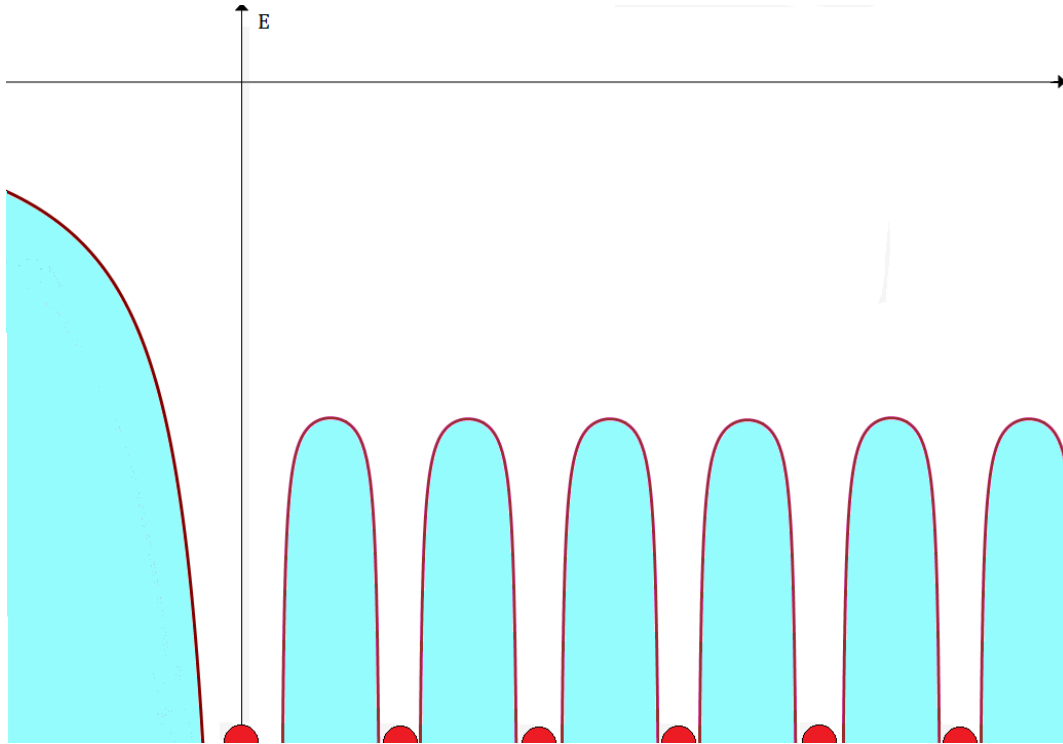


Figura 1.4. Al considerar un conjunto de átomos dispuestos regularmente, la variación de la energía potencial con la posición, es una función periódica, que también delimita zonas posibles de "prohibidas" para el electrón.

En $X = 0$ se encuentra el átomo del borde, a su izquierda ya no hay sólido, por eso la curva de energía potencial de ese lado es la misma que vimos antes y el valor que alcanza representa el trabajo necesario para extraer un electrón de la pieza. Hacia la derecha se encuentra una región donde la energía potencial varía periódicamente, debido a la disposición regular y ordenada de los átomos que forman el cristal. La influencia mutua de los átomos vecinos causa que la curva de energía potencial presente un máximo por debajo del nivel del átomo del extremo.

Igual que antes y considerando sólo razones de la física clásica, es fácil ver que en el plano E, x , los puntos comprendidos debajo de las curvas de Energía potencial, no pueden tener sentido físico pues cualquier punto en esa zona correspondería a una posición donde la energía potencial sería mayor que la energía total, situación imposible dado que la energía cinética es siempre positiva.

Pero la mecánica cuántica da otra visión. Para el caso de un átomo aislado, con un electrón, como el representado anteriormente, resulta que la función de onda del electrón (la que da la probabilidad de encontrarlo en determinado lugar y tiempo) sólo tiene sentido físico para algunos valores de la energía, siendo además notable que la energía más baja posible, la del estado fundamental, no corresponde al electrón en contacto con su núcleo, sino a un estado superior. Los distintos valores posibles de la energía son los que corresponden al *número cuántico principal n* que introdujimos en el estudio preliminar de la estructura de la materia, en el curso de química.

O sea que la ubicación del electrón no está únicamente limitada por las razones "clásicas" mostradas más arriba, sino que sólo puede existir con determinados valores o niveles de energía. Se representa esta situación en la figura de abajo. Pero además ocurre que la limitación clásica ya no es tan rigurosa, pues *la probabilidad de encontrar el electrón más allá de la barrera de potencial, con ser pequeña, no es nula*. Esto significa que el electrón podría atravesar barreras de potencial, aún sin tener toda la energía necesaria, con tal que la barrera no sea muy "ancha". Como veremos, hay dispositivos semiconductores que basan su funcionamiento en este efecto, pintorescamente bautizado "efecto túnel".

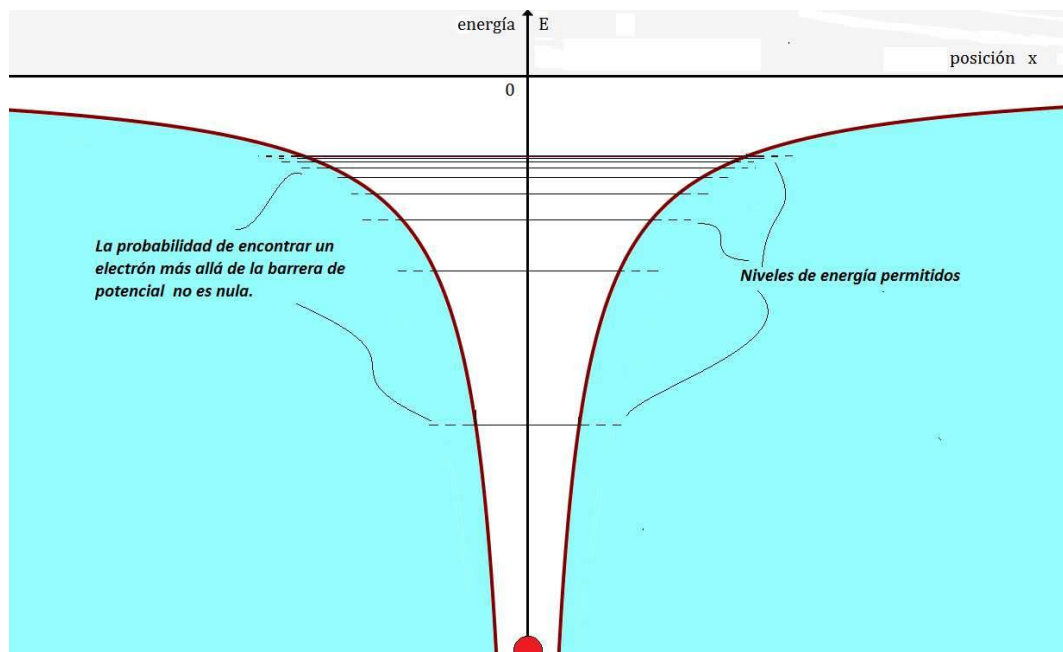


Figura 1.5. La mecánica cuántica limita los valores que puede tener la energía de un electrón alrededor de un núcleo. Hay infinitos valores posibles, pero no todos lo son.

La descripción de arriba corresponde, como hemos dicho, a un átomo aislado, con un solo electrón. Cuando dos átomos se acercan para formar una molécula o un cristal, los electrones de cada uno comienzan a interactuar con el otro átomo y se generan dos niveles de energía separados, debido a las diferentes formas en que los electrones interactúan con los núcleos. Resultan así dos niveles, uno con energía más baja que el nivel original (estado fundamental) y el otro con energía más elevada (estado excitado), cada uno de ellos con "lugar" para dos electrones.

Los electrones se sitúan en los nuevos niveles, ocupándose primero el de energía más baja *con un electrón de cada átomo*. El otro nivel queda vacante, pudiendo ocuparse si los electrones de enlace adquieren energía adicional (estado excitado).

La generalización a un conjunto n de átomos, polielectrónicos, como el que conforma un cristal macroscópico conduce a la siguiente descripción:

- Se generan n niveles de energía, esto es n posibles *orbitales*, por cada electrón de valencia², cada uno de los cuales puede ser ocupado por dos electrones.
- Estos niveles están todos dentro de un rango de energías estrecho y al haber una cantidad tan grande, forzosamente están muy próximos entre sí, formando una estructura prácticamente continua a la que llamamos *banda*. Dentro de la misma banda los electrones pueden cambiar de orbital (siempre que encuentren orbitales vacíos) con pequeños intercambios de energía, prácticamente "no cuantizados"
- Estas bandas consisten, en conjunto, en una cantidad determinada de valores de energía que pueden efectivamente poseer los electrones del sistema. Es común utilizar una metáfora y describir estos valores de energía como "lugares" donde puede haber electrones. Dependiendo de cuántos electrones

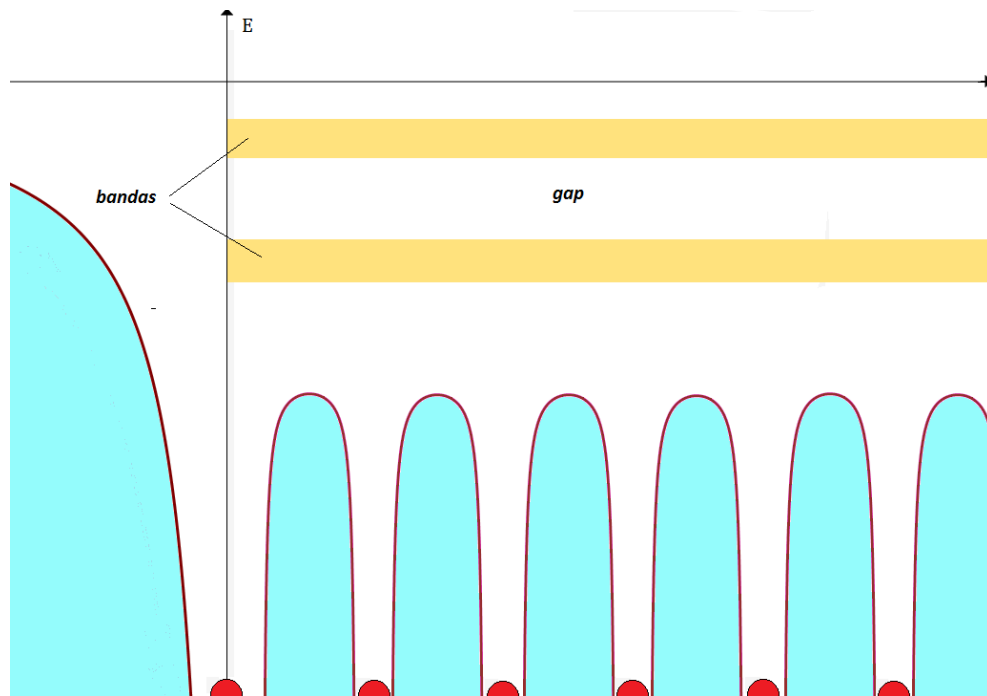


Figura 1.6. En un sólido polielectrónico, los valores posibles de energía para los electrones en su estado fundamental, toman valores muy próximos entre sí, creándose "zonas" casi continuas, llamadas bandas. Al valor más alto de esta banda, sigue un rango de valores "prohibidos", hasta que se alcanza una nueva banda correspondiente al primer estado excitado.

² En realidad, por cada electrón, interior o de valencia. Pero los que interaccionan más intensamente entre sí son los últimos y además son los que nos interesa describir.

aportan los átomos, puede haber lugares vacantes en la banda o ésta puede estar completamente llena.

- Además de estas bandas, correspondientes al estado fundamental o de baja energía del cristal, existen bandas que corresponden a estados excitados y que los electrones ocuparán o no según su contenido de energía.
- Entre las bandas fundamental y excitada existe una brecha de energía (conocida como *gap*, del inglés) que puede ser mayor o menor, dependiendo de la naturaleza de los átomos.

Aplicando esta descripción al esquema del sólido cristalino obtendremos algo similar a lo que muestra la figura 1.6 :

La banda que corresponde al estado fundamental de los electrones de valencia, se conoce como **banda de valencia**, mientras que la del estado excitado, debido al papel que veremos se le atribuye en la conducción eléctrica, se la llama **banda de conducción**.

CONDUCCIÓN EN LOS METALES

Los elementos ubicados a la izquierda y preferentemente hacia abajo en la tabla periódica son conocidos como metales. Su característica sobresaliente respecto del fenómeno eléctrico es que no permiten la acumulación local de cargas; éstas se distribuyen en forma prácticamente instantánea por toda la pieza, independientemente de lo extensa que sea. Identificamos esta propiedad diciendo que los metales son *buenos conductores* de la electricidad.

Como ya sabemos esta propiedad se expresa cuantitativamente mediante el coeficiente de resistividad ρ , cuyos órdenes de magnitud para algunos pocos materiales se muestra en la Tabla I y en el caso de los metales aumenta sensiblemente con la temperatura.

El modelo microscópico **clásico** de conducción eléctrica considera a la nube electrónica de los metales como un sistema de partículas semejante a un gas ideal. Esto significa suponer que las partículas no poseen dimensiones y están suficientemente alejadas como para no interactuar entre ellas. Este modelo predice la ley de Ohm y permite derivar una expresión para ρ (resistividad) como función de parámetros conocidos o estimables.

$$\rho = \frac{m_e \times V_m}{n \times e^2 \times \lambda}$$

donde:

n = densidad electrónica, e = carga del electrón; m_e = masa del electrón; V_m = velocidad media de los electrones; λ = recorrido libre medio de los electrones

En este modelo V_m varía con la temperatura absoluta en relación directa con su raíz cuadrada y λ depende del radio de los átomos que conforman la red cristalina. Los valores calculados de ρ por este medio, no concuerdan bien con los reales y tampoco se explica su relación con la temperatura, que resulta opuesta a lo que predice este modelo.

Considerando la misma expresión para la resistividad, pero sobre la base de la mecánica cuántica, resulta que la velocidad media de los electrones, que obedece a una distribución cuántica (Fermi-Dirac) es casi independiente de la temperatura, mientras que el recorrido libre medio λ es infinito para un cristal ideal, perfectamente ordenado a temperatura absoluta = 0. La mecánica cuántica también predice que λ toma valores finitos cuando existe vibración térmica de los iones reticulares ($T \neq 0$) y cuando la red no es regular, ya sea por defectos de cristalización o por la presencia de átomos de distinta naturaleza. Con estas consideraciones pueden predecirse:

- Con mucha mejor aproximación los valores de la resistividad (y entonces explicar la enorme dispersión de estos valores en los distintos materiales. Ver tabla I).
- Su dependencia con la temperatura.

Pero además permite explicar, como veremos más adelante:

- el fenómeno de semiconductividad,
- la influencia de la presencia de impurezas en las propiedades eléctricas de los materiales.

Tabla I. Coeficientes de resistividad
(Órdenes de magnitud)

MATERIAL	$\rho (\Omega \cdot m)$
Polietileno de baja densidad	10^{18}
Madera	10^9
Silicio, Germanio	10^2
Grafito	10^{-4}
Plata, Oro, Cobre	10^{-9}
Superconductores	10^{-26}

Volviendo a los metales, la teoría de las bandas de la mecánica cuántica, que hemos esbozado más arriba, nos provee también del modelo que explica qué son los electrones libres y porqué están presentes en los metales. A partir de la descripción de la formación de bandas electrónicas, separadas entre sí por rangos de energía variables con la naturaleza del material, resulta que en algunos metales la banda de valencia, sólo está parcialmente completa y en todos la banda de conducción se superpone con la anterior, dando así la posibilidad de que los

electrones puedan moverse por todo el material, cuando se le aplica un campo eléctrico. Se representa esto en la figura 1.7

O sea que en los metales siempre se encuentra una banda electrónica, de energía superior a la necesaria para moverse libremente, *parcialmente llena*. De esta manera, existen electrones capaces de moverse con la energía que les suministra el campo eléctrico y además tiene "lugar" para hacerlo. Podremos usar esta conclusión más adelante, cuando queramos explicar el comportamiento de los materiales semiconductores.

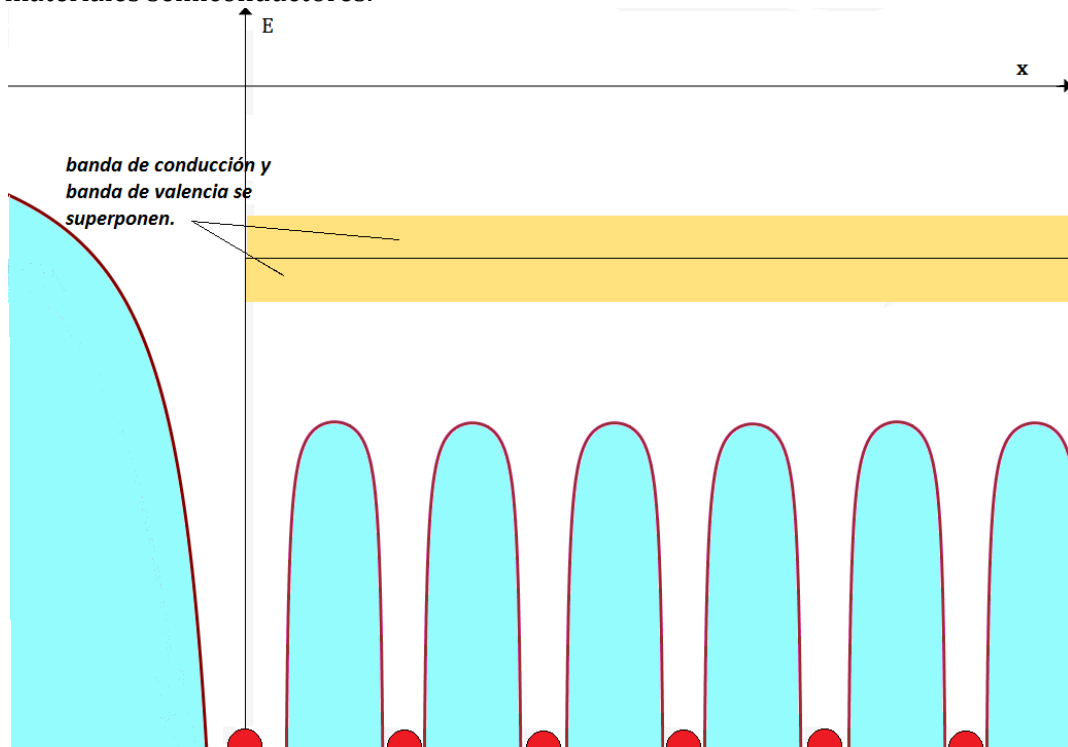


Figura 1.7. En los metales no existe gap entre la banda de valencia y la banda de conducción, resultando en alta disponibilidad de portadores y de valores de energía muy próximos entre sí. Esta es la explicación de los electrones "libres".

LOS MATERIALES DIELECTRICOS Y LOS SEMICONDUCTORES

Muchos materiales presentan un comportamiento exactamente opuesto al de los metales frente al fenómeno eléctrico. Esto es, no permiten que las cargas transiten y se distribuyan por toda la pieza. Los identificamos como *dieléctricos* o *aislantes*. La Tabla I, también nos permite apreciar que esta propiedad no es absoluta. Aún para los mejores conductores, $\rho > 0$ y el mejor aislante permite medir cierta conductividad, $\rho < \infty$. Y también hay materiales, como el silicio y el germanio que presentan valores intermedios a los que llamamos *semiconductores*.

En ambos tipos de materiales, la variación de ρ respecto a los cambios de temperatura es opuesta a la de los metales. En ellos ρ disminuye al aumentar ésta, o sea se hacen mejores conductores. Veamos cómo la teoría de bandas, que estamos

esbozando, explica este comportamiento que no pudo justificarse antes de su abordaje mediante la mecánica cuántica.

Como se muestra en la Figura 1.8, los dieléctricos presentan un *gap*, (rango de energías "prohibidas" entre dos bandas) considerable. Lo que esto quiere decir es que en el estado de más baja energía ($T=0$), los electrones ocupan todos los valores posibles de energía de la banda de valencia y ninguno de la banda de conducción.

La banda de valencia está completa, no permitiendo el desplazamiento de los electrones y la banda de conducción está vacía, no hay electrones que puedan moverse. No hay conducción eléctrica.

Pero si $T > 0$, que es siempre la situación real, algo diferente ocurre. ¿Qué ocurre en las entrañas de la materia cuando un cuerpo aumenta su energía?

Por un lado esto significa que los átomos vibran, se mueven más rápidamente, pero además los electrones pasan a ocupar niveles de energía superiores, algunos pueden dejar la banda de valencia y aparecer en la banda de conducción y serán más los que sufran este cambio, cuanto mayor sea el aumento de la temperatura. En estas condiciones, entonces, la conductividad aumenta.

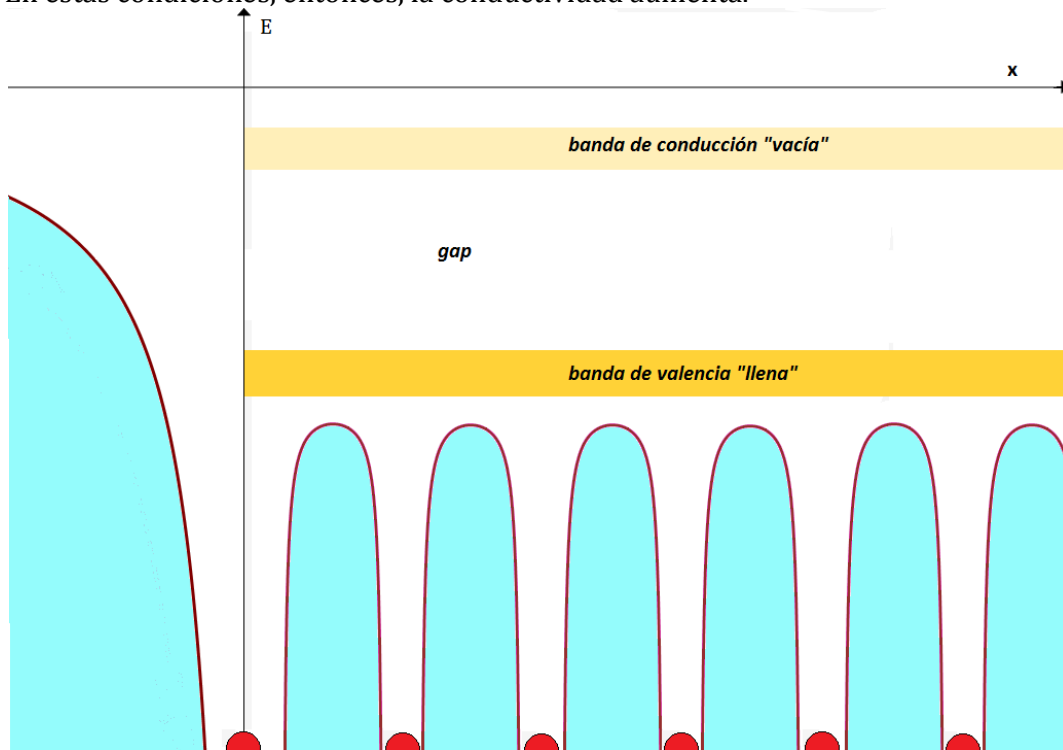


Figura 1.8. Los dieléctricos presentan un gap importante. A bajas temperaturas, la concentración de portadores de la corriente eléctrica en la banda de conducción es muy baja, pero se hace considerable a temperaturas mayores.

ELECTROMAGNETISMO-ESTADO SÓLIDO II.

La situación es esencialmente la misma para los que llamamos semiconductores. Sólo hay una diferencia de grado, esto es el *gap* es sensiblemente menor. Veremos esto con más detalle en la próxima Unidad.

CONSIGNA DE TRABAJO INDIVIDUAL.

Elija una de las siguientes afirmaciones y justifíquela o refútela, según corresponda, utilizando alrededor de 200 palabras. Alternativa o adicionalmente, formule por escrito la(s) pregunta(s) que considere necesarias para mejorar su comprensión del texto anterior.

1. La teoría de bandas predice que, a temperaturas suficientemente bajas, todos los materiales tienen, esencialmente, las mismas propiedades eléctricas.
2. Según la teoría de bandas, al aumentar la temperatura, las propiedades eléctricas de metales y dieléctricos tienden a asemejarse.
3. La teoría de bandas justifica correctamente la variación de las propiedades eléctricas con la temperatura de dieléctricos y semiconductores.

PREGUNTAS Y PROBLEMAS

1. “...los electrones de valencia, compartidos de a pares por los átomos de silicio, determinan las propiedades eléctricas del material...” (pág. 2) ¿Por qué?
2. En el gráfico de la Figura 1.3:
 - 2.1. Explique con precisión qué se representa en cada eje.
 - 2.2. Si $X=0$ representa la posición del núcleo ¿Cuál es el sentido físico de $x < 0$?
 - 2.3. Considere un punto en el área no sombreada y por debajo del eje de las “x” ¿Qué características tiene un electrón que se encuentra en ese estado? Refiérase a su energía cinética.
 - 2.4. Idem por encima del eje de las abscisas.
3. “Estos niveles están todos dentro de un rango de energías estrecho y al haber una cantidad tan grande, forzosamente están muy próximos entre sí, formando una estructura prácticamente continua...” (pág. 7) ¿no es este párrafo contradictorio con la explicación de la existencia de niveles de energía separados entre los electrones de un átomo?
4. ¿Qué es lo que cambia al pasar del modelo microscópico clásico de la conducción eléctrica al de la mecánica cuántica?
5. ¿Qué son los “electrones libres” y por qué están presentes en los metales, pero no en otros materiales?
6. ¿Por qué aumentará la resistividad de los metales con la temperatura? (No está explicado en este texto pero, investigando un poco en la bibliografía ampliatoria, se puede responder).
7. ¿Y por qué disminuye la resistividad de semiconductores y dieléctricos con la temperatura?
8. Según la teoría de bandas ¿En qué se diferencia la estructura electrónica de un SC de la de un metal y de la de un dieléctrico?
9. ¿Por qué se llama así la banda de conducción?

BIBLIOGRAFÍA AMPLIATORIA

Textos

Albella, J.M., Martinez Duart, J.M. (2005). *Fundamentos de microelectrónica, nanoelectrónica y fotónica*. Madrid. Pearson Educación.

García, N., Damask, A. (1998) *Physics for computer science students*. (2nd ed.). Springer.

Robles Viejo, Monserrat; Romero Colomer, Francisco; Bonet Salom, Elvira; y otros. *Física básica de semiconductores*.-- Madrid : Paraninfo, 1993.

En la web

Tres explicaciones distintas (pero parecidas) sobre la formación de bandas

<https://www.youtube.com/watch?v=v14fiHMqCwU>

<https://www.youtube.com/watch?v=NBec-K3yjAA>

<https://www.youtube.com/watch?v=IVg3fNlhvU>

Blog de ciencia, con un interesante artículo sobre la aplicación de los conocimientos sobre el estado sólido a lo que se viene en almacenamiento de datos.

<http://francis.naukas.com/2015/01/06/memorias-magneticas-basadas-en-nanodromos-para-eskirmiones/>

Un artículo de Wikipedia sobre la ciencia argentina. Interesantes datos históricos sobre computación y física. ¿Sabían que el más eminente físico argentino fue amigo y colega de Einstein?

https://es.wikipedia.org/wiki/Historia_de_la_ciencia_en_la_Argentina#La_F.C3.AD_sica_y_la_Astronom.C3.ADa