



Clase 2 – Física de los materiales semiconductores

Índice de temas:

1. Modelo de bandas de los sólidos
2. Huecos
3. Modelo de enlaces
4. Estadística del equilibrio térmico

Lectura recomendada:

- a. Capítulo 1 del libro “Electrónica de los Dispositivos para Circuitos Integrados” (Device Electronics for Integrated Circuits) de R. S. Muller y T. I. Kamins.
- b. Capítulos 4, 5 y 8 del libro “Física del estado sólido y de semiconductores” de J. P. McKelvey.
- c. Volumen 1 del libro “Introducción a la física de los semiconductores” de R. Adler, A. Smith y R. Longini.



Una forma de agrupar a los distintos materiales es a través de la propiedad eléctrica **resistividad** ρ .

Si se mide la corriente I que fluye por una barra de material homogéneo (sección A y largo L) cuando se aplica un voltaje V , se puede encontrar su resistencia $R = V/I$, la cual se relaciona con la resistividad:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (1)$$

La **resistividad depende de la temperatura**. A temperatura ambiente:

CONDUCTORES ($\rho < 10^{-2} \Omega \text{ cm}$)

DIELÉCTRICOS ($\rho > 10^5 \Omega \text{ cm}$)

¿Qué sucede en la región intermedia?

MATERIALES SEMICONDUCTORES

Tiene gran importancia eléctrica dado que pueden hacerse variar sus resistividades bajo un control muy preciso.



La física de los electrones en los sólidos se puede comprender considerando primero a los electrones en un átomo aislado. Luego, perturbando a los electrones en este sistema de una manera lógica, pueden obtenerse muchas de las propiedades electrónicas importantes de los sólidos.

Los pasos a seguir serán:

1. Considerar las energías permitidas de electrones bajo la influencia de un núcleo atómico aislado.
2. Observar el efecto de acercar otros átomos, de modo que el núcleo de uno de los átomos ejerza cierta influencia sobre los electrones del sistema.
3. Estudiar que sucede en un material sólido.
4. Investigar el efecto sobre los electrones al aplicar un campo eléctrico.

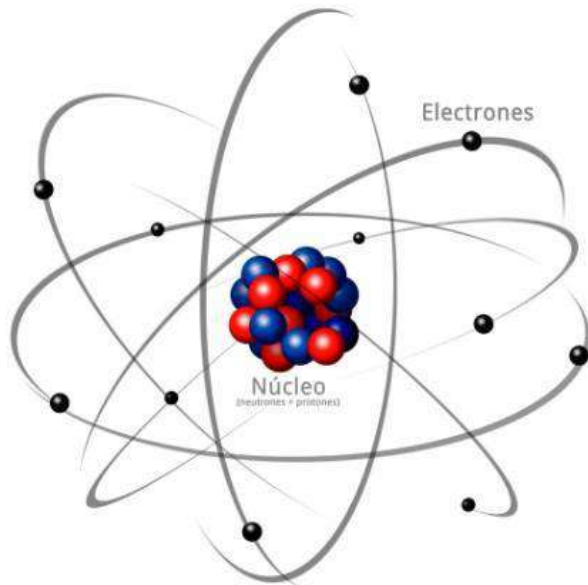
Vamos a utilizar dos modelos complementarios:

MODELO DE BANDAS DE ENERGÍA y **MODELO DE ENLACE CRISTALINO**.



Hay varias formas de establecer el **modelo de bandas de energía**. En este curso usaremos la más simple que está basada en:

Modelo atómico de Bohr y el Principio de exclusión de Pauli



Postulados:

1. Los electrones describen órbitas circulares en torno al núcleo del átomo sin irradiar energía.
2. Las únicas órbitas permitidas para un electrón son aquellas para las cuales el momento angular, L , del electrón sea un múltiplo entero de \hbar (constante de Planck dividida por 2π), $L = n\hbar$ ($n=1, 2, 3, \dots$).
3. El electrón solo emite o absorbe energía en los saltos de una órbita permitida a otra.

El *Principio de exclusión de Pauli* establece que **no pueden** haber **dos fermiones** (partículas con espín semi-entero) con todos sus **número cuánticos idénticos** (esto es, en el mismo estado cuántico) **dentro del mismo sistema** cuántico.



A partir del primer postulado, para mantener la órbita circular, la fuerza que experimenta el electrón (la fuerza coulombiana por la presencia del núcleo) debe ser igual a la fuerza centrípeta. Esto da una expresión de la energía del electrón en función de su carga q , masa m_0 , del número atómico del átomo Z , y de la permitividad eléctrica en el vacío ε_0 .

Combinando el resultado anterior con el segundo postulado se obtiene que las **energías que puede tener el electrón en el átomo son discretas** y dependen del número cuántico principal n .

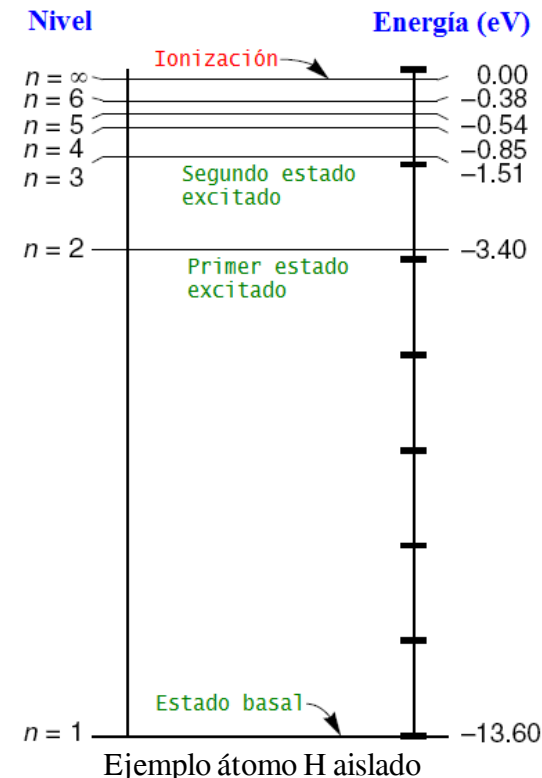
$$E_n = -\frac{Z^2 m_0 q^4}{8 \varepsilon_0 h^2 n^2} \quad (2)$$

¿Por qué la energía es negativa?

¿Cómo puede pasar un electrón a un nivel superior?

¿Qué sucede cuando tengo un átomo con muchos electrones?

¿Cómo se acomodan en el estado energético fundamental?





Supongamos dos átomos con un electrón. Mientras estén **muy lejos** uno del otro la distribución de los niveles de **energía no se ve afectada**. No obstante, a medida que se aproximan los dos átomos, habrá una **fuerza sobre el primer electrón resultante del segundo núcleo atómico**. Por lo tanto, hay un **cambio en los niveles de energía permitidos**. ¿Cómo cambia?

En base al **principio de exclusión de Pauli** cada nivel de energía E_n por átomo puede contener a lo sumo dos electrones de espín opuesto. Esto quiere decir que un sistema formado por dos átomos cercanos no puede tener la misma distribución de niveles que en el caso aislado.

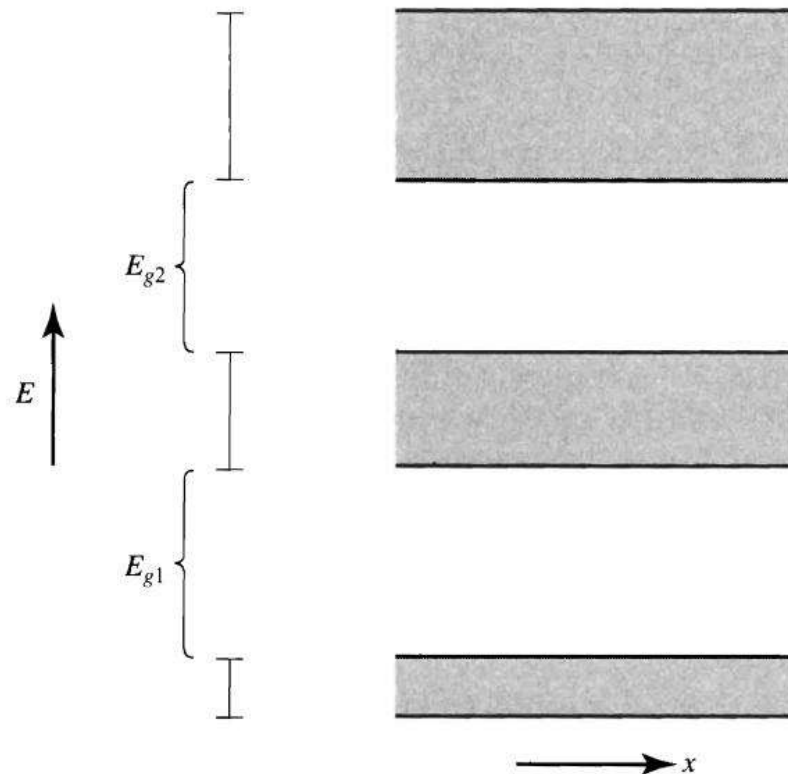
En consecuencia, **el nivel de energía permitido E_n de los átomos aislados debe dividirse en dos niveles, con energías ligeramente diferentes, con el fin de conservar espacio para el total del electrones del sistema.**

A medida que se aproximan aún más átomos, ocurren interacciones más fuertes y la división se hace aún mayor.

Dado que para un sólido cristalino el número de átomos es del orden de 10^{22} cm^{-3} , la extensión del ensanchamiento del nivel de energía (BANDA) es de unos cuantos eV.



Alcanzada la separación de equilibrio entre los N átomos de un sólido, ya no tenemos niveles de energía sino **BANDAS DE ENERGÍA**



Para N muy grande, la separación entre los N diferentes niveles de energía dentro de las bandas es mucho menor que la energía térmica poseída por un electrón a la temperatura ambiente (del orden de kT). Por lo tanto, es posible hablar de una **banda continua de energías permitidas** que contiene espacio para $2N$ electrones.

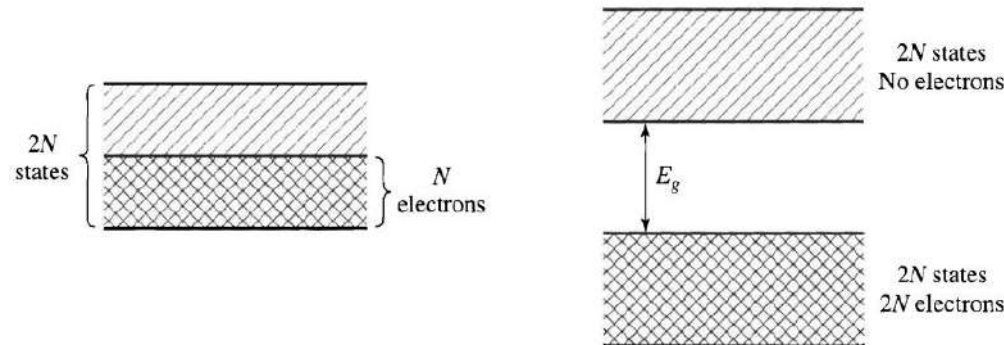
Cada banda permitida está delimitada por energías máxima y mínima y puede estar separada de las otras bandas por medio de **brechas de energía prohibida E_g** .

¿Por qué las bandas se ensanchan a medida que se alejan del núcleo? ¿Menor influencia del su núcleo y más de los adyacentes?



En este modelo de bandas, los electrones no están asociados con ningún núcleo, sino que sólo están **confinados por las fronteras del cristal**

La diferencia entre los números de electrones dentro de las bandas de energía de sólidos diferentes ejerce una fuerte influencia sobre sus propiedades eléctricas.

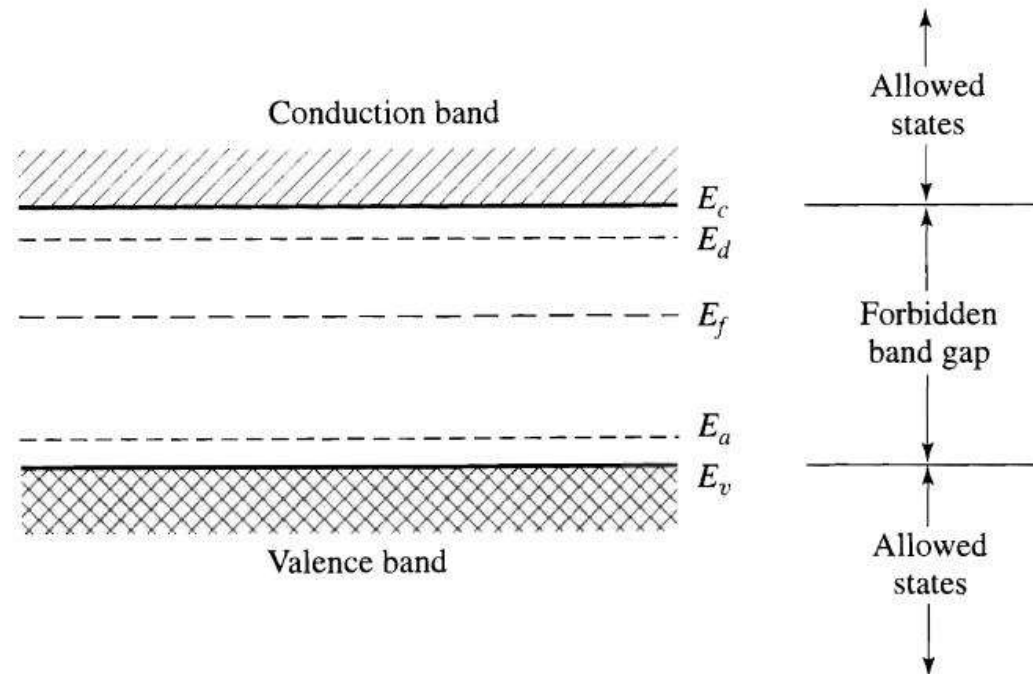


Izquierda: **metal** (M) compuesto por N átomos, cada uno con un electrón de valencia en la capa externa. En el caso más sencillo la última banda ocupada tendrá $2N$ estados de los cuales solo estarán ocupados la mitad. Los electrones cerca de la parte superior pueden moverse hacia los estados vacíos sin necesidad de mucha energía (**electrones cuasi-libres**).

Derecha: **material dieléctrico** (O) de N átomos donde los electrones de valencia llenan por completo una banda. En este caso, los electrones necesitan para moverse una energía mucho mayor a kT/q . Deben superar E_g que, generalmente, es > 5 eV (en el SiO_2 es aprox. de 9 eV).



Los semiconductores (SC) tienen estructuras de banda semejantes a los O. La diferencia está en el tamaño de E_g (del orden 1 eV) y en la capacidad de poblar una banda casi vacía agregando impurezas (E_d y E_a).



A $T=0$ K la última banda ocupada está llena (banda de valencia BV). Para $T > 0$ K, la BV no está completamente llena, ya que un número pequeño de electrones posee suficiente energía térmica como para pasar a la otra banda. En esta banda los electrones son cuasi-libres y responden fácilmente al aplicar un campo E , y constituir una corriente. Por lo tanto a esta banda se la llama de conducción (BC).



La densidad de corriente \mathbf{J} que aporta la banda de conducción a un material con volumen V :

$$\mathbf{J}_{BC} = \frac{1}{V} \sum_i -q\mathbf{v}_i \quad (3)$$

Como el número de electrones en la BC es pequeño, la corriente para un E es mucho menor que la de un metal.

La BV también aporta a la corriente. La diferencia es que en esta existen muchos electrones pero muy poco estados vacíos. Por lo tanto, es más fácil describir la conducción a partir de solo los electrones que interactúan con los estados vacíos (k) que describir el movimiento de todos los electrones de la banda (j):

$$\mathbf{J}_{BV} = \frac{1}{V} \sum_i -q\mathbf{v}_i = -\frac{q}{V} \left(\sum_j \mathbf{v}_j - \sum_k \mathbf{v}_k \right) = \frac{1}{V} \sum_k q\mathbf{v}_i \quad (4)$$

El movimiento de la carga en la BV se puede expresar en términos de los estados vacantes, tratando a los estados como si fueran partículas con carga positiva.

Estas “partículas” se denominan **HUECOS**.

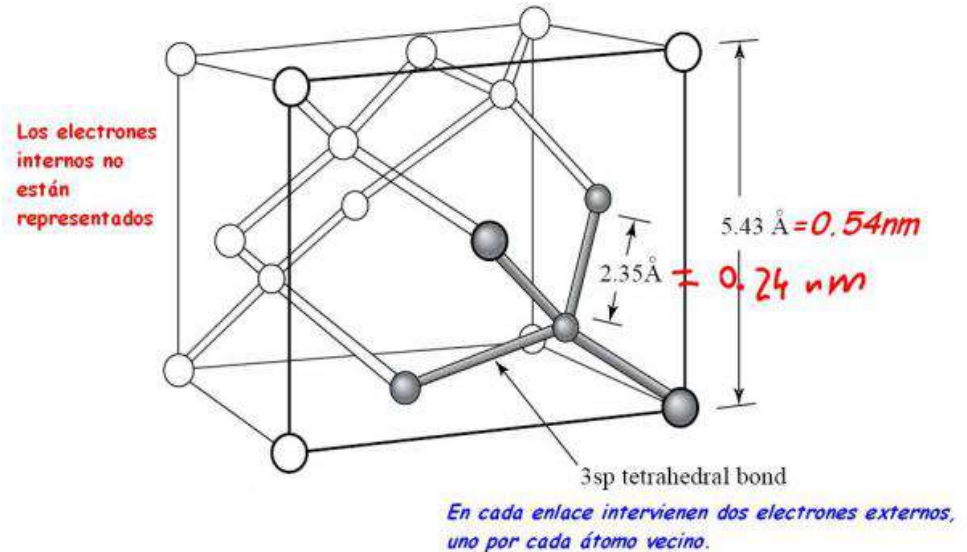
Los huecos no existen en el espacio libre, son una invención que permite simplificar nuestro modelo u hacer más sencilla su aplicación a materiales SC



MODELO DE ENLACES

El silicio se ubica en la columna IV de la tabla periódica y su estructura cristalina se muestra a continuación:

	IIIA	IVA	VA	VIA
	5 B	6 C	7 N	8 O
	13 Al	14 Si	15 P	16 S
IIB				
30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se
48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te



Estructura electrónica del átomo de Si:

10 electrones interiores (fuertemente ligados)

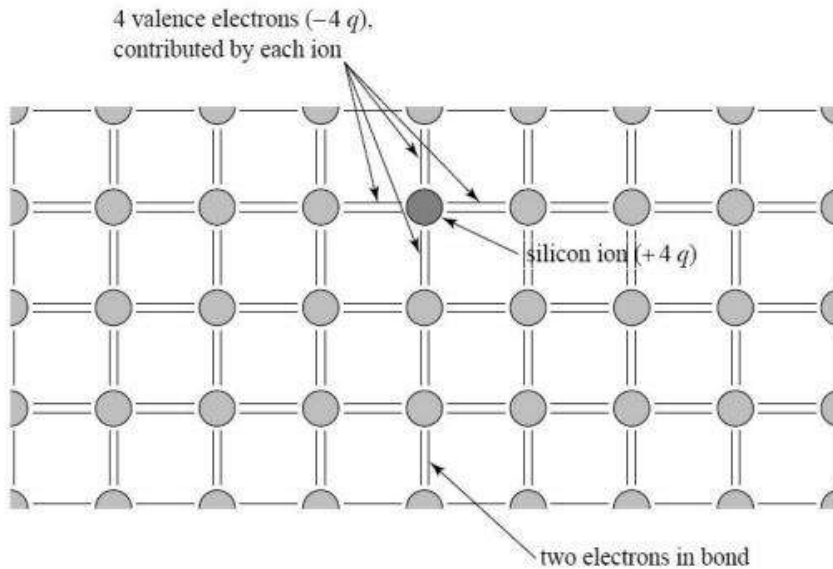
4 electrones (débilmente ligados, responsables de la mayoría de las propiedades químicas)

Otros semiconductores:

Ge, C (diamante), SiGe, GaAs, InP, InGaAs, InGaAsP, ZnSe, CdTe
(en promedio, 4 electrones de valencia por átomo)

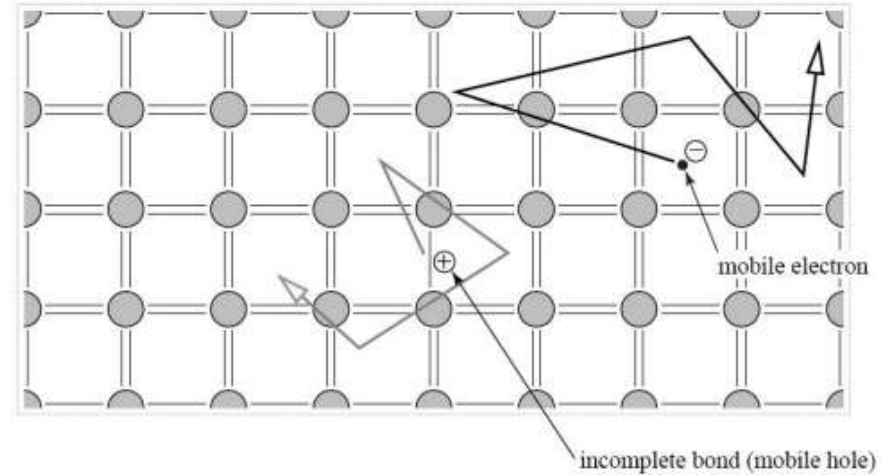


Modelo simple 2-D del cristal de Si



A $T = 0K$

- todas las ligaduras están ocupadas
(BV llena, BC vacía)
- no hay electrones "libres"



A $T > 0K$

- se rompen algunas ligaduras
(BV casi llena, BC casi vacía)
- no hay electrones "libres"

¿Por qué libres entre comillas?



¿Cómo responde un electrón al aplicar un campo E ?

En un sólido, los electrones no sólo están sometidos a las fuerzas eléctricas y magnéticas aplicadas, sino **también a fuerzas eléctricas ejercidas por los distintos núcleos atómicos y los demás electrones de la red cristalina**. Por lo tanto, la expresión de la fuerza para un electrón libre, $F = m_0 a$, no es correcta.

En el caso de los semiconductores es posible la utilización de la ecuación del movimiento clásica introduciendo un parámetro que **tiene en cuenta el efecto de todas las fuerzas periódicas en el cristal**:

$$\mathbf{F}_n = m_n^* \frac{d\mathbf{v}_n}{dt} \quad \mathbf{F}_p = m_p^* \frac{d\mathbf{v}_p}{dt} \quad (5)$$

donde m^* es el parámetro **masa efectiva** y los subíndices n y p remiten a los electrones de la BC y a los huecos de la BV, respectivamente. Las **masas efectivas de electrones y huecos usualmente son diferentes**. Además, dependiendo del material SC, **los valores pueden ser mayores o menores a m_0** . Y, si lo queremos complicar más, en algunos modelos es conveniente usar tensores de m^* .

En resumen, en un **SC puro** tenemos dos tipos de portadores:

Electrones en la BC con carga $-q$, concentración por unidad de volumen n y masa efectiva m_n^* .

Huecos en la BV con carga $+q$, concentración por unidad de volumen p y masa efectiva m_p^* .



Estadísticas del equilibrio térmico

El equilibrio térmico en un SC es una situación dinámica en la que todo proceso es balanceado por su proceso inverso: electrones van y vienen de las BC y BV pero las concentraciones n y p no varían en el tiempo. La energía en el SC se encuentra almacenada en las vibraciones de la red cristalina y en los electrones.

En equilibrio térmico hay **generación** (G) de electrones y huecos (electrón tiene la suficiente energía térmica para saltar a la BC) y **recombinación** (R) de electrones con huecos (electrón cae a la BV).

G depende de la temperatura T y es independiente de n y p (la densidad atómica $\gg n, p$), $G = f_1(T)$ donde f_1 es una función que queda determinada por la física del cristal y la temperatura.

R depende de la temperatura T (no igual a G) y de las concentraciones n y p ya presentes: $R = n p f_2(T)$

En equilibrio: $G = R$, entonces $n p = f_1(T)/f_2(T) = f_3(T)$ (6)

En equilibrio térmico el producto de las concentraciones es solo función de la temperatura

En un SC puro o intrínseco $n = p = n_i$ donde el subíndice i recuerda que se está tratando con un material puro.

$$n_0 p_0 = n_i^2 = f_3(T) \quad (7) \quad (\text{Ley de acción de masas})$$

¿Cómo podemos determinar n_i ?



Para poder determinar las concentraciones de equilibrio en las BC y BV es necesario conocer

$g(E)$: densidad de los estados permitidos, o sea, cuantos espacios para portadores por unidad de energía tengo

$f_D(E)$: función de distribución, que me describe la probabilidad de que un estado **esté o no ocupado por un electrón**.

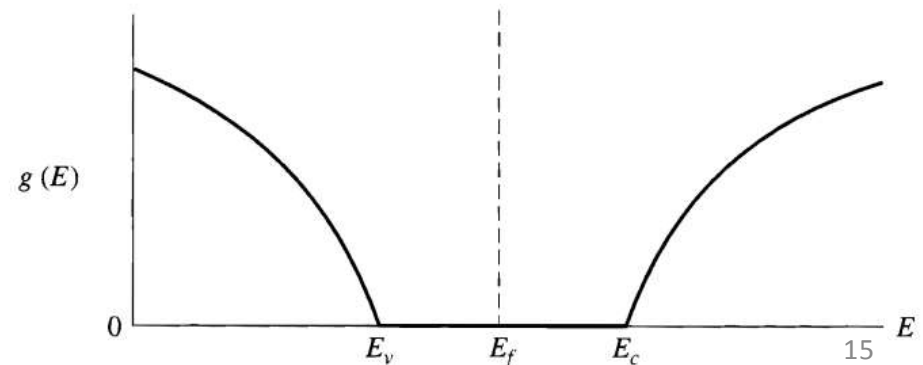
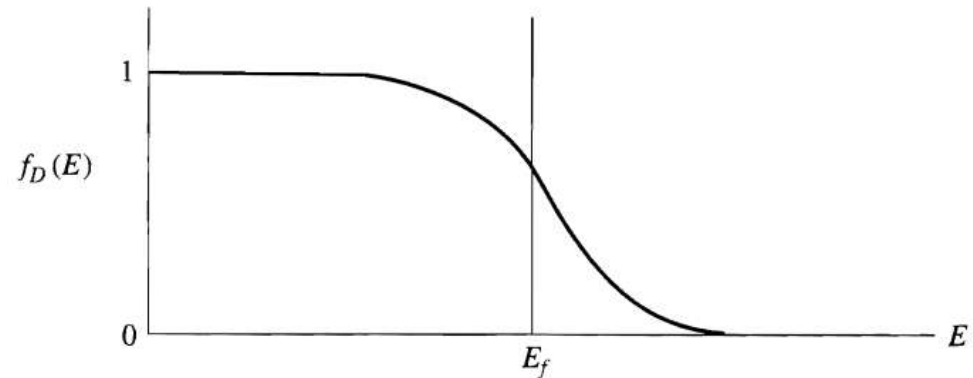
Para sólidos con partículas sujetas al principio de exclusión de Pauli:

$$f_D(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_f)/kT]} \quad (8)$$

E_f es una energía de referencia llamada energía de Fermi o nivel de Fermi para la cual la probabilidad de ocupación es 1/2

$$g(E) = \frac{8\sqrt{2}}{h^3} (m^*)^{3/2} \sqrt{E} dE \quad (9)$$

A medida que la energía crece, la influencia del núcleo es menor y las de los otros electrones es mayor. En la banda prohibida $g = 0$





La densidad de portadores se obtiene como:

$$n_0 = \int_{BC} f_D(E)g(E)dE \quad p_0 = \int_{BV} (1 - f_D(E))g(E)dE \quad (10)$$

La resolución de esta integral no es sencilla. Sin embargo, se puede tener en cuenta lo siguiente:

- 1) en un material puro son pocos los estados permitidos que están ocupados
- 2) la energía de Fermi se encuentra en la banda prohibida
- 3) para la mayoría de los SC, E_g es del orden del eV (1.1 eV para el Si)
- 4) kT es 1/40 eV a temperatura ambiente

Por lo tanto, para la mayoría de las temperaturas de trabajo, $(E - E_f) \gg kT$, lo que permite simplificar la distribución de Fermi (aproximación de Boltzmann)

$$f_D(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_f)/kT]} \approx \exp\left[-\frac{(E - E_f)}{kT}\right] \quad (11)$$



Aplicando la aproximación de Boltzmann es posible resolver la integral analíticamente:

$$n_0 = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{(E_c - E_f)}{kT} \right] \quad p_0 = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{(E_f - E_v)}{kT} \right] \quad (12)$$

A partir de las expresiones anteriores se puede determinar la concentración intrínseca n_i :

$$n_i = \sqrt{n_0 p_0} = 2 \left(\frac{2\pi \sqrt{m_n^* m_p^*} kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{E_g}{2kT} \right] \quad (13)$$

Es una función que depende solo del material SC (masas efectivas y E_g) y de la temperatura. Esto se encuentra de acuerdo con lo visto antes sobre generación y recombinación

Para Si puro a temperatura ambiente (300 K) $m_n^*/m_0 = 1.1$ y $m_p^*/m_0 = 0.56$, $E_g = 1.1$ eV:

$$n_i = 1.0 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3} = 1.0 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$$

Para GaAs puro a temperatura ambiente (300 K) $m_n^*/m_0 = 0.068$ y $m_p^*/m_0 = 0.5$, $E_g = 1.43$ eV:

$$n_i = 2.0 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-3} = 1.0 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$$



SC extrínsecos

Introducción de átomos externos para manipular las propiedades eléctricas del SC (**dopaje**)

DONORES N_D

	IIIA	IVA	VA	VIA
	5 B	6 C	7 N	8 O
	13 Al	14 Si	15 P	16 S
IIB	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As
	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb
			52 Te	

ACEPTORES N_A

	IIIA	IVA	VA	VIA
	5 B	6 C	7 N	8 O
	13 Al	14 Si	15 P	16 S
IIB	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As
	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb
			52 Te	

Para Si, átomos del Grupo V:

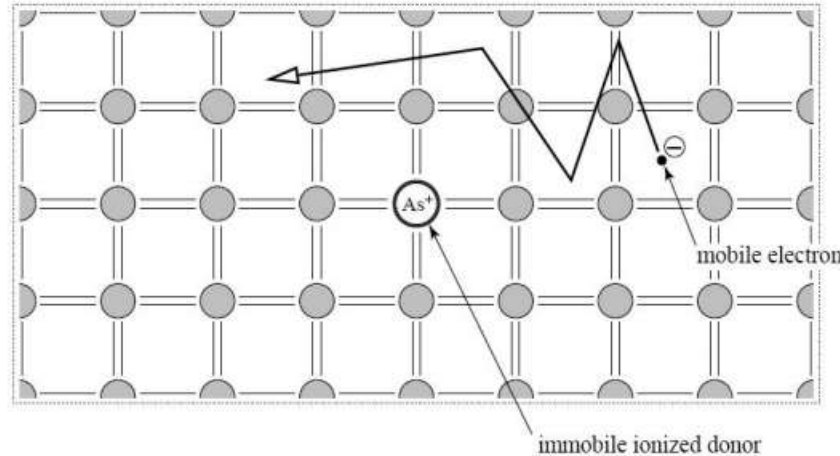
- 4 electrones se utilizan en la ligadura con los átomos vecinos de Si.
- 1 electrón de ligadura "vacante", favorable para "donar" un electrón disponible para participar de la conducción

Para Si, átomos del Grupo III:

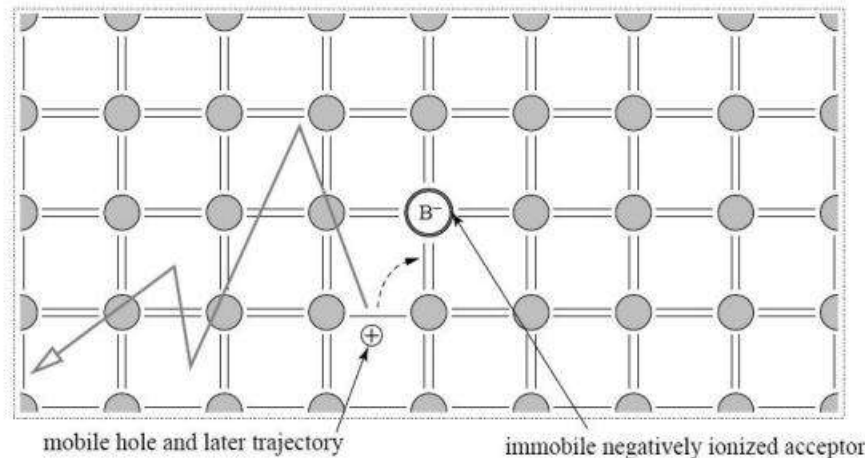
- 3 electrones se utilizan en la ligadura con los átomos vecinos de Si.
- 1 sitio de ligadura "vacante", favorable para "aceptar" un electrón de ligadura para completar todas las ligaduras



DONORES N_D



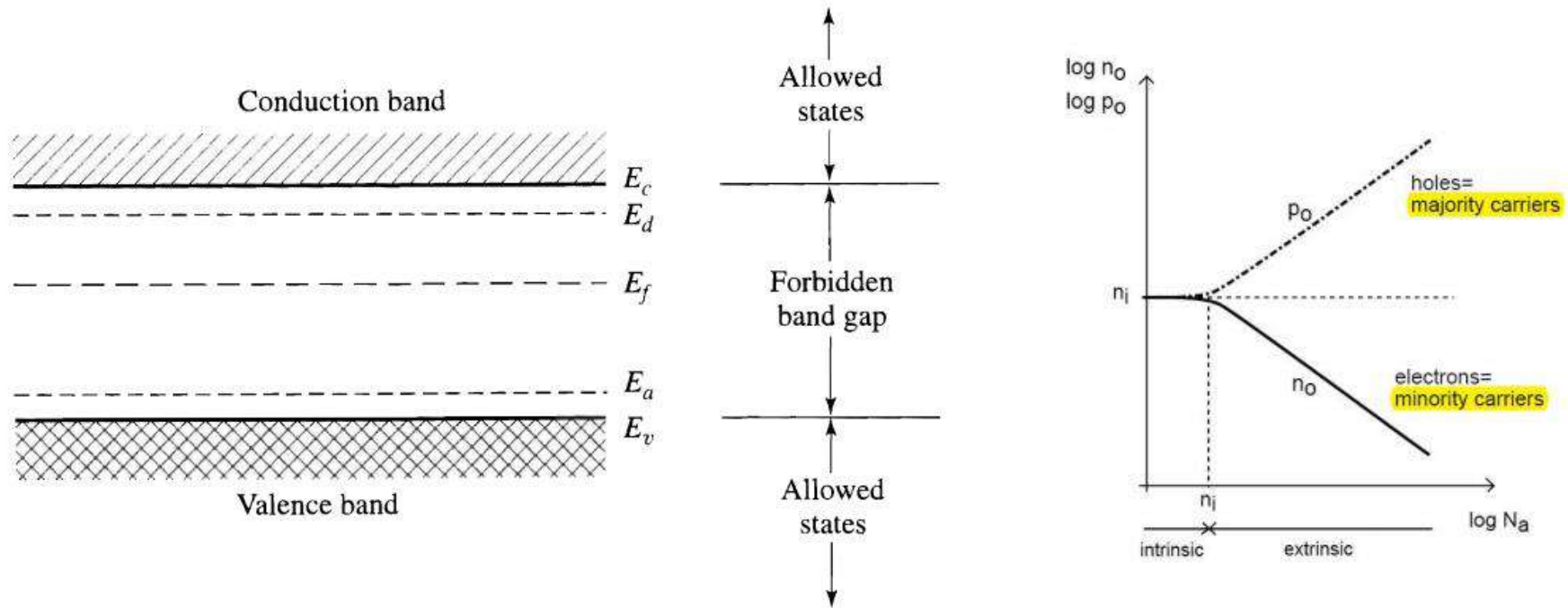
En el modelo de enlaces, cuando la impureza se une con la red cristalina del SC, las fuerzas de atracción del portador sobrante con respecto al núcleo atómico de la impureza se debilitan por un **efecto de “apantallamiento”** de la nube electrónica que forma los enlaces covalentes. Esto quiere decir que, con muy poca energía, es posible que el electrón o hueco esté disponible para participar de la conducción.



ACEPTORES N_A



En el modelo de bandas de energía, la introducción de impurezas donoras y aceptoras se refleja con dos niveles de energía que no llegan a formar banda dado que la separación entre átomos de impurezas es apreciable. Notar que el nivel donador (E_d) está más cerca de la BC y el nivel aceptor (E_a) más próximo de la BV



Si $N_D \gg n_i$, N_A , los portadores mayoritarios en el SC son los electrones y se denomina SC **extrínseco tipo n**

En este caso el nivel de Fermi se encuentra más cerca de la BC

Si $N_A \gg n_i$, N_D , los portadores mayoritarios en el SC son los huecos y se denomina SC **extrínseco tipo p**

En este caso el nivel de Fermi se encuentra más cerca de la BV



En un SC uniformemente dopado y en equilibrio térmico, el número de cargas positivas (átomos donadores “ionizados y huecos de la BV) está balanceado exactamente con el número de cargas negativas (átomos aceptores “ionizados” y electrones de la BC). Considerando todas las impurezas “ionizadas”:

$$N_D + p_0 = N_A + n_0 \quad (14)$$

La ley de acción de masas sigue siendo válida (no depende de $N_{D,A}$)

$$n_0 - \frac{n_i^2}{n_0} = N_D - N_A \quad (15)$$

A partir de acá se puede despejar la concentración de electrones en la BC y de huecos en la BV:

$$n_0 = \frac{N_D - N_A}{2} + \sqrt{\left(\frac{N_D - N_A}{2}\right)^2 + n_i^2} \quad p_0 = \frac{n_i^2}{n_0} \quad (16)$$

En el caso extrínseco lo anterior se puede simplificar:

Tipo n ($N_D \gg n_i$)

$$n_0 = N_D \quad p_0 = \frac{n_i^2}{N_D} \quad (17)$$

Tipo p ($N_A \gg n_i$)

$$p_0 = N_A \quad n_0 = \frac{n_i^2}{N_A} \quad (18)$$