



Fisica dello Stato Solido

Lezione n. 7

Proprietà dei materiali semiconduttori

Corso di Laurea Specialistica

Ingegneria Elettronica

a.a.07-08

Prof. Mara Bruzzi

Proprietà dei materiali semiconduttori

Sommario

Semiconduttore intrinseco

Superfici a energia costante nei semiconduttori – masse efficaci in banda di conduzione e valenza – densità di stati - concentrazione di portatori liberi – livello di Fermi

Semiconduttore estrinseco

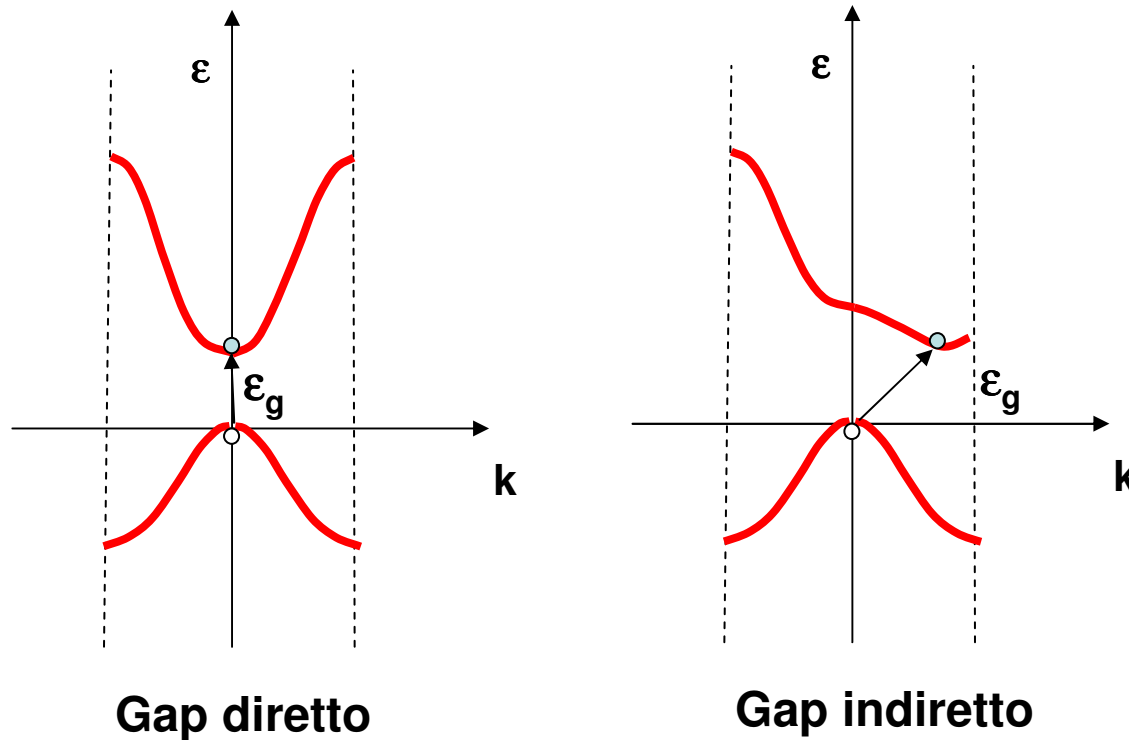
Impurezze - impurezze superficiali e modello idrogenoide - statistica di accettori e donori – regime di congelamento dei portatori - regime estrinseco – regime intrinseco – posizione del livello di Fermi nel gap proibito

Superfici ad energia costante nei semiconduttori.

Nel caso dei semiconduttori a $T > 0K$ la conduzione è data da quegli elettroni che vengono promossi dalla banda di valenza alla banda di conduzione. In questo processo essi lasciano degli stati vacanti, le lacune, in banda di valenza, che anch'esse contribuiscono alla conduzione. Il livello di Fermi si trova all'interno del gap proibito. In questo caso perciò, per studiare le proprietà di trasporto, siamo interessati alle superfici ad energia costante nelle vicinanze del minimo della banda di conduzione e del massimo della banda di valenza.

Statistica dei semiconduttori

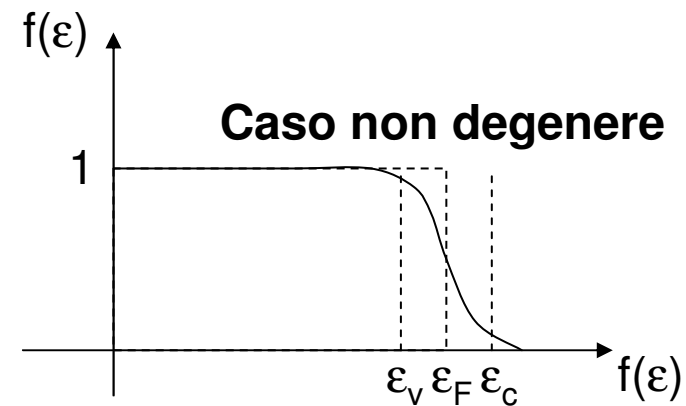
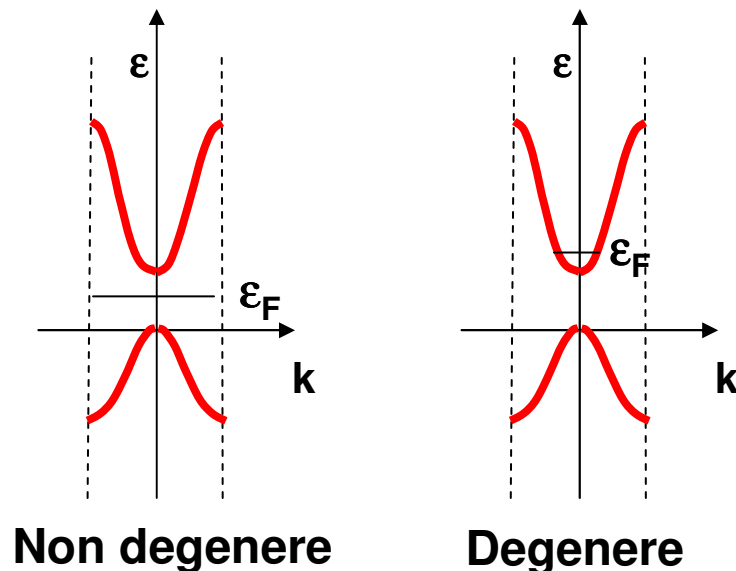
Poiché tutti gli stati in banda di valenza sono occupati la conduzione elettrica può avvenire solo se alcuni elettroni di valenza vengono promossi in banda di conduzione superando il gap proibito.



Semiconduttori DEGENERI e NON

In generale il livello di Fermi ε_F giace nel gap proibito e solo la coda della distribuzione di Fermi Dirac $f(\varepsilon)$ si troverà nella banda di conduzione. In questo caso il semiconduttore è **NON DEGENERE**.

Nel caso in cui il numero di elettroni in banda di conduzione (BC) sia molto elevato il livello di Fermi può invece trovarsi all'interno della BC, in questo caso il semiconduttore si dice **DEGENERE** (analogo il caso BV).



Caso non degenerare

Nel caso di **semiconduttore non degenerare la statistica di Fermi diviene CLASSICA** poiché è valida l'approssimazione:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{K_B T}} + 1} \sim e^{-\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{K_B T}} \quad \text{con } \varepsilon > \varepsilon_c$$

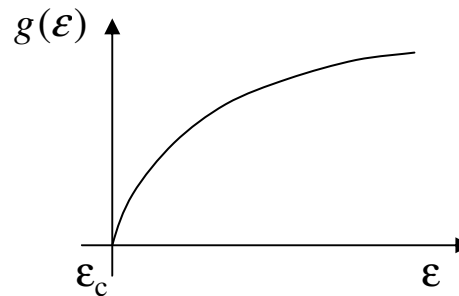
Questa approssimazione di solito richiede che $\varepsilon_F < 3 - 5 k_B T$ sotto a ε_c .

Densità di stati in banda di conduzione

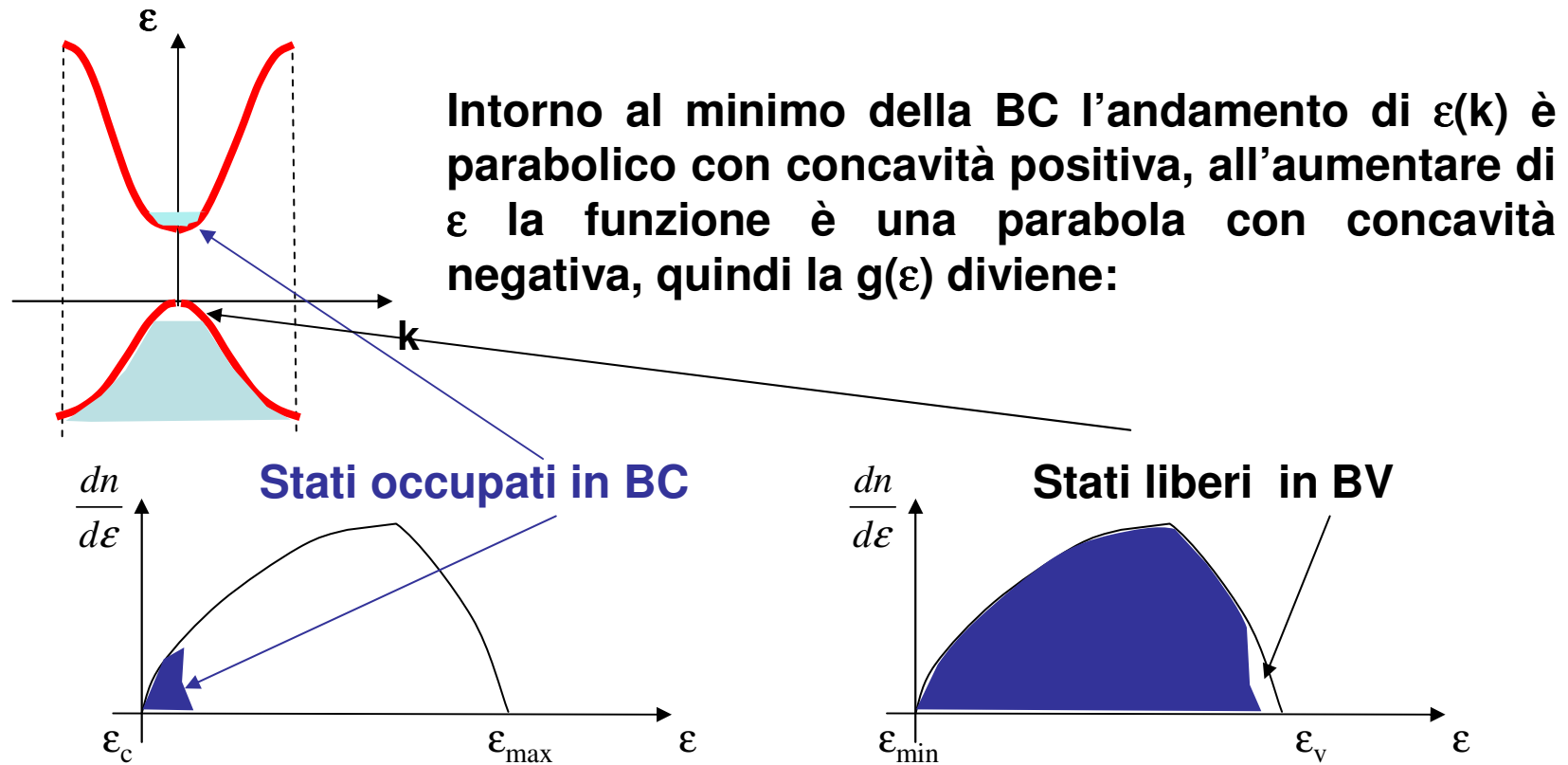
Abbiamo già detto che la conducibilità elettrica dipende dai livelli occupati in banda di conduzione (elettroni di conduzione) e dagli stati vuoti in banda di valenza (lacune). Poiché entrambi si trovano ove $\varepsilon(k)$ può essere approssimato ad una parabola possiamo dapprima considerare la funzione di occupazione dell'elettrone libero :

$$dN(\varepsilon) = g(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{K_B T}} + 1}$$

Con andamento:



e minimo di energia all'orlo della banda di conduzione ε_c .



La densità di livelli occupati in BC è: $n(\varepsilon) = \int dn(\varepsilon) = \int_{\varepsilon_c}^{\varepsilon_{\max}} g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon$

con:
$$dn(\varepsilon) = \frac{dN(\varepsilon)}{V} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \cdot \frac{1}{\hbar^3} \cdot m_d^{3/2} \cdot \frac{\sqrt{\varepsilon - \varepsilon_c} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{K_B T}} + 1}$$

m_d è detta **massa effettiva della densità degli stati in BC**, essa tiene conto della curvatura della banda di conduzione al minimo considerando sia l'anisotropia della massa efficace che la molteplicità dei minimi della BC.

$$m_d = M_C^{2/3} \left(m_t^2 m_l \right)^{1/3}$$

Nel caso del silicio ove $M_C = 6$ (sei punti X) $m_d = 1.08m_e$.

Dobbiamo risolvere l'integrale:

$$n(\mathcal{E}) = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \cdot \frac{1}{\hbar^3} \cdot m_d^{3/2} \cdot \int_{\mathcal{E}_C}^{\infty} \frac{\sqrt{\mathcal{E} - \mathcal{E}_C} d\mathcal{E}}{e^{\frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}_F}{K_B T}} + 1}$$

Definiamo:

$$\eta = \frac{\mathcal{E}}{K_B T} \qquad \eta_F = \frac{\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_C}{K_B T}$$

calcoliamo l'integrale da 0 a ∞ (ponendo $\varepsilon_v = 0$ non ci sono elettroni tra ε_v e ε_c):

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_d K_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\eta} d\eta}{e^{\eta - \eta_F} + 1} \quad (*)$$

Definendo:

$$N_c = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_d K_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad \text{DENSITA' EFFETTIVA DI STATI IN BANDA DI CONDUZIONE}$$

È la densità di elettroni in banda di conduzione che si avrebbe se tutti gli elettroni di conduzione avessero energia $\varepsilon = \varepsilon_c$. Se $n \ll N_c$ il semiconduttore è non degenero, se $n \gg N_c$ esso è degenero.

L'integrale (*) si risolve valutando l'**integrale di Fermi-Dirac**.

Integrale di Fermi-Dirac

$$F_m(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{y^m dy}{1 + e^{y-x}}$$

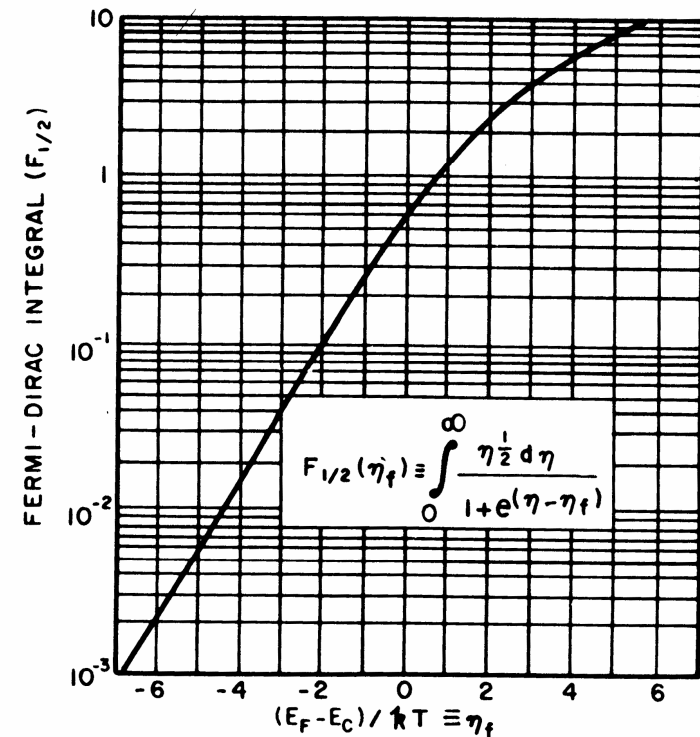
Per $m = 1/2$, $y = \eta$, $x = \eta_F$ e considerando il semiconduttore NON DEGENERE abbiamo:

$$F_{1/2}(\eta_F) = e^{\eta_F}$$

e quindi:

$$n = N_C e^{\frac{\mathcal{E}_F - \mathcal{E}_C}{K_B T}}$$

Concentrazione di elettroni liberi in banda di conduzione



Analogamente per le lacune in banda di valenza abbiamo:

$$p = N_V e^{\frac{\mathcal{E}_V - \mathcal{E}_F}{K_B T}}$$

Concentrazione di lacune libere in banda di valenza

Con :

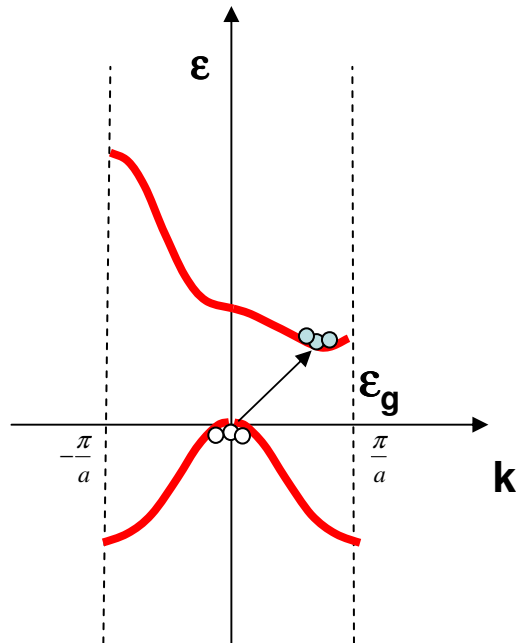
$$N_V = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_h K_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$$

**DENSITA' EFFETTIVA DI STATI
IN BANDA DI VALENZA**

Densità effettiva di stati in Si, Ge, GaAs a $T = 300\text{K}$

	$N_C \text{ cm}^{-3}$	$N_V \text{ cm}^{-3}$
Si	2.8×10^{19}	1.04×10^{19}
Ge	1.04×10^{19}	6.0×10^{18}
GaAs	4.7×10^{17}	7.0×10^{18}

Semiconduttore intrinseco



E' il caso in cui la concentrazione di elettroni in banda di conduzione è uguale alla concentrazione di lacune in banda di valenza:

$n = p = n_i = \text{concentrazione intrinseca di portatori}$

otteniamo:
$$N_C e^{\frac{\epsilon_F - \epsilon_C}{K_B T}} = N_V e^{\frac{\epsilon_V - \epsilon_F}{K_B T}}$$

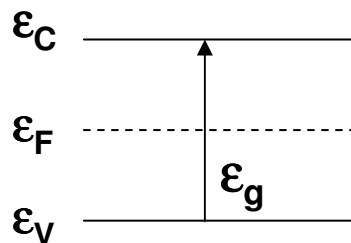
Ricaviamo l'espressione del livello di Fermi:



Livello di Fermi nel semiconduttore intrinseco

$$\varepsilon_F = \frac{\varepsilon_C + \varepsilon_V}{2} + \frac{K_B T}{2} \ln\left(\frac{N_V}{N_C}\right)$$

Se poniamo $\varepsilon_V = 0$ otteniamo $\varepsilon_C = \varepsilon_g$ ed $\varepsilon_F \sim \frac{\varepsilon_g}{2}$



Otteniamo anche l'espressione per la concentrazione

intrinseca n_i , considerando la **legge di azione di massa**: **$n \cdot p = n_i^2$**

Allora:

$$n_i^2 = N_C e^{\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_C}{K_B T}} \cdot N_V e^{\frac{\varepsilon_V - \varepsilon_F}{K_B T}} = N_C N_V e^{\frac{\varepsilon_V - \varepsilon_C}{K_B T}} = N_C N_V e^{-\frac{\varepsilon_g}{K_B T}}$$

concentrazione intrinseca di portatori liberi

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} e^{-\frac{\epsilon_g}{2K_B T}}$$

Valori di n_i ed ϵ_g a $T = 300\text{K}$ in Si, Ge, GaAs

	$n_i \quad (\text{cm}^{-3})$	$\epsilon_g \quad (\text{eV})$
Si	1.45×10^{10}	1.12
Ge	2.4×10^{13}	0.66
GaAs	1.79×10^6	1.424

Grande variazione perché dipendenza esponenziale da $\frac{1}{2} \epsilon_g$!

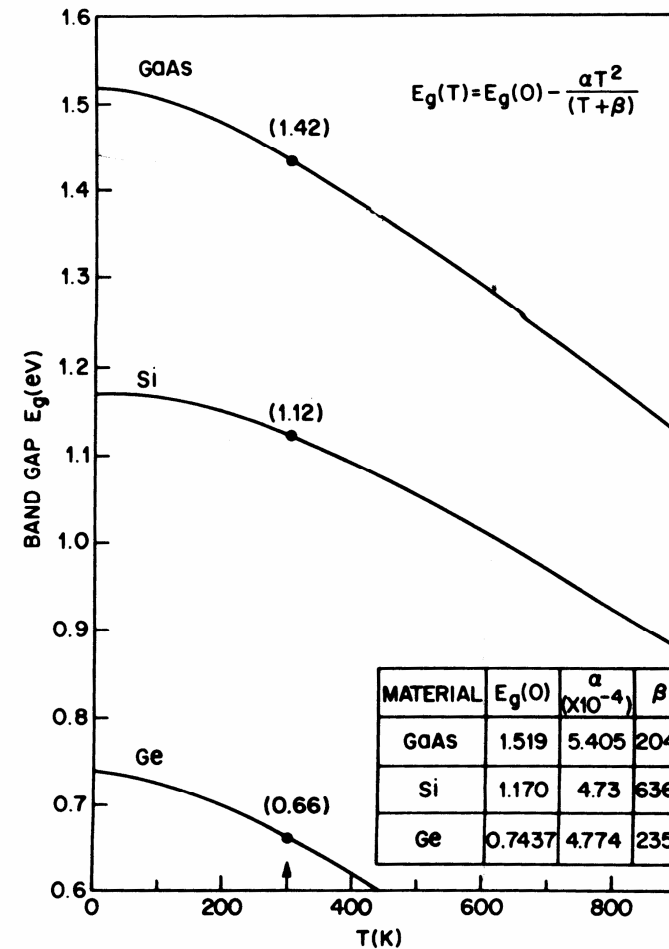
Dipendenza dalla temperatura di ε_g

In generale ε_g varia debolmente con la temperatura e la pressione.

Per Si, Ge, GaAs vale la legge:

$$\varepsilon_g(T) = \varepsilon_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$$

Il gap diminuisce di circa 5-10meV andando da $T = 0$ a $T = 300\text{K}$. Per altri materiali, come il PbS, abbiamo invece un aumento di ε_g con la temperatura.

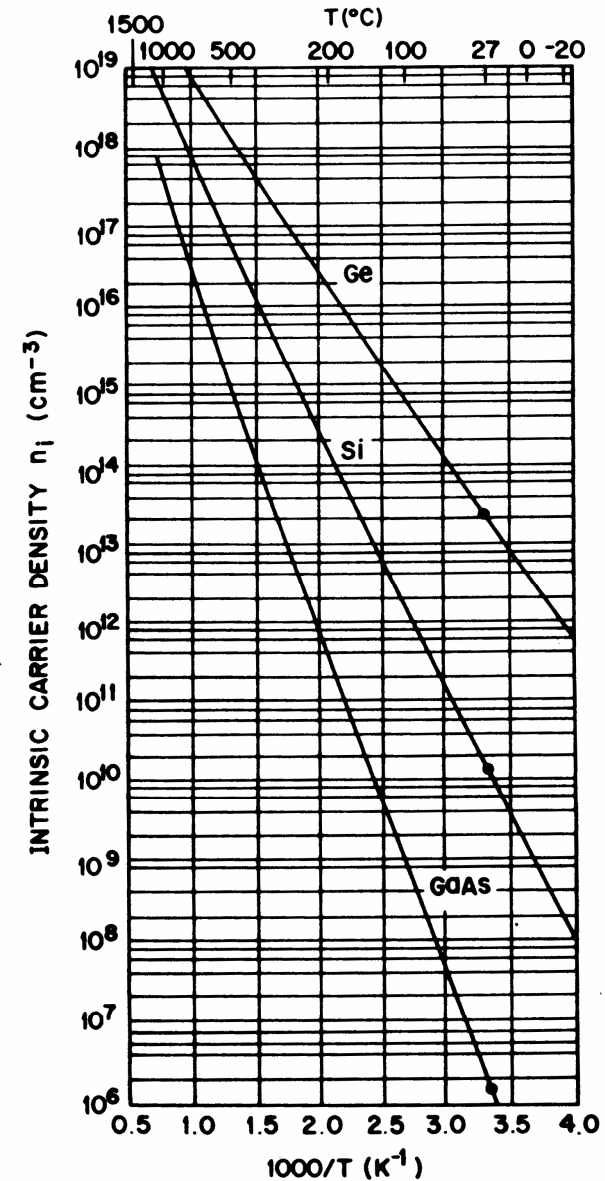


Dipendenza dalla temperatura di n_i

Poiché N_c ed N_v dipendono da $T^{3/2}$

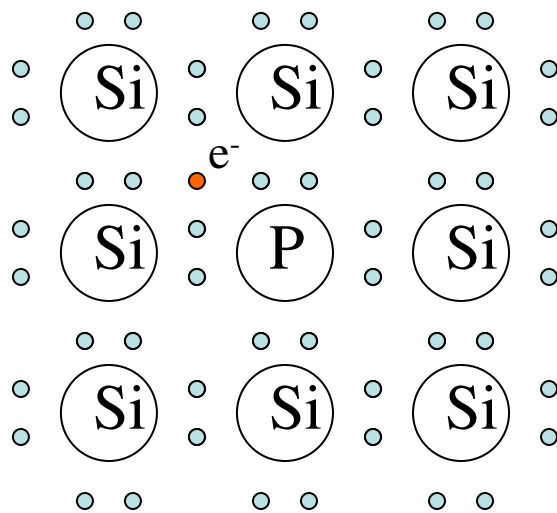
$$n_i \propto T^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\mathcal{E}_g}{2K_B T}}$$

Il grafico a lato sottolinea la forte dipendenza di n_i dalla temperatura.

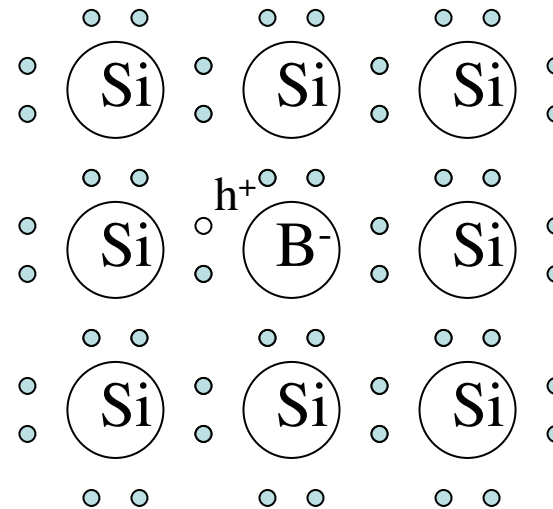


Impurezze estrinseche intenzionali

E' possibile introdurre intenzionalmente una impurezza nel semiconduttore per **diffusione**, **impiantazione** o **trasmutazione**. Tali atomi possono presentare un eccesso o un difetto di elettroni rispetto a quelli richiesti per riempire i quattro legami tetraedrici. Nel caso di eccesso si parla di **DONORI**, nel caso di difetto di **ACCETTORI**. In entrambi casi si parla di tale impurezza come **DROGANTE**.

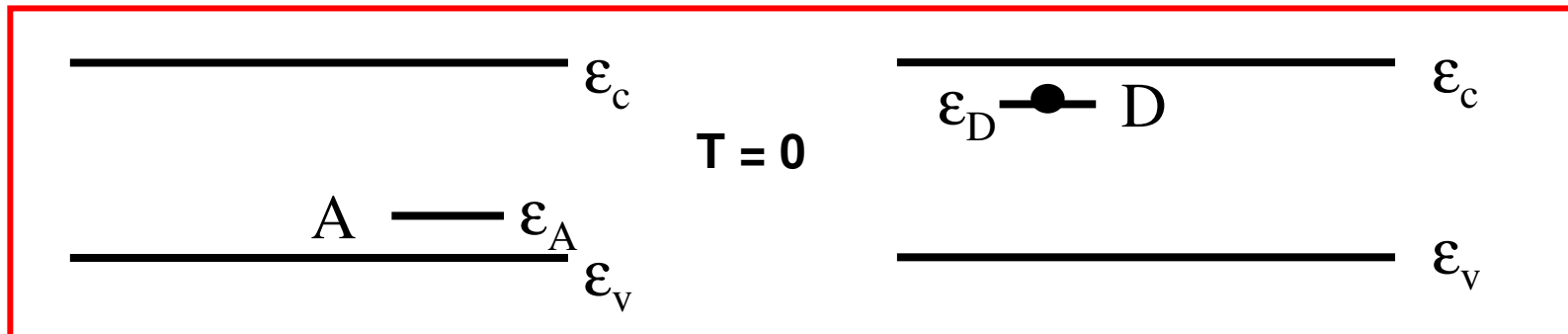


P in Si: **DONORE**

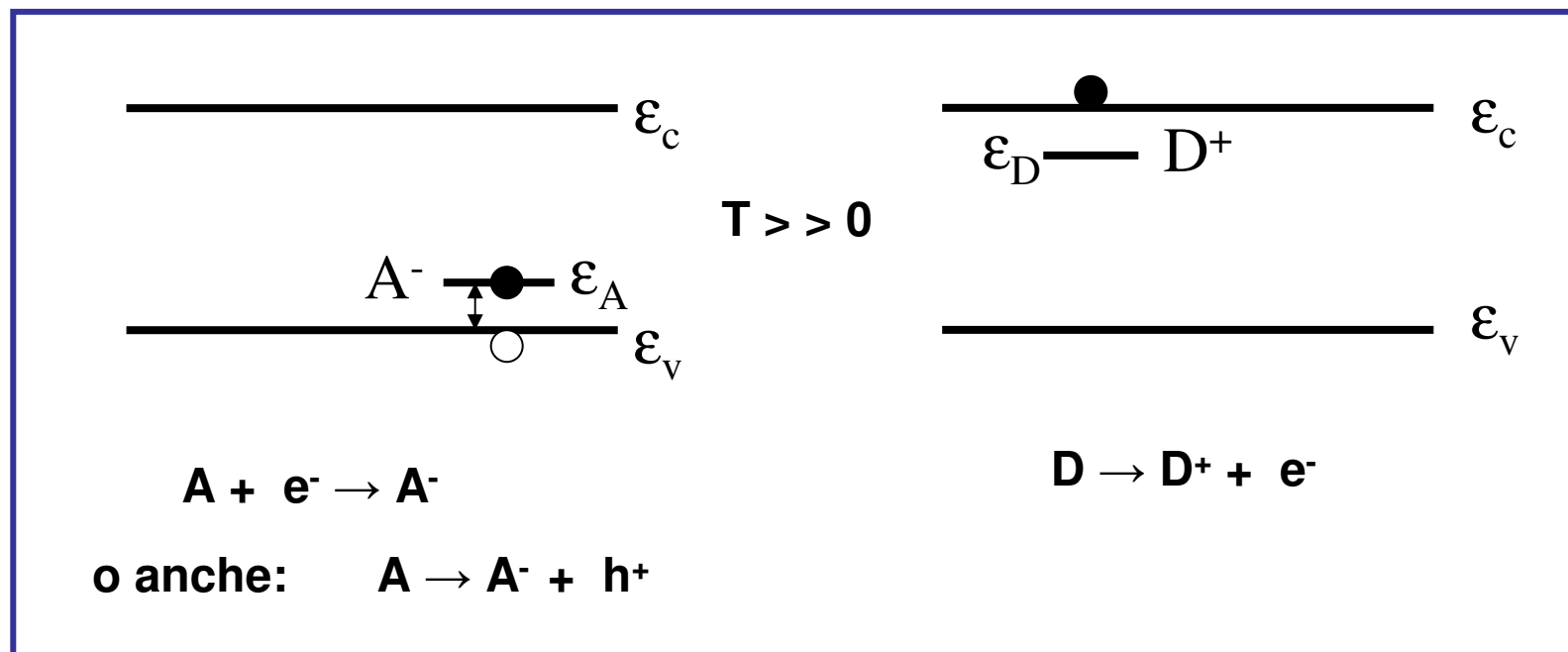


B in Si: **ACCETTORE**

In generale, i droganti introducono un livello energetico permesso vicino all'orlo della banda di conduzione (**donore D**) o della banda di valenza (**accettore A**). A $T = 0$ il livello donore è pieno di elettroni mentre quello accettore è vuoto, entrambe le impurezze sono neutre.



Aumentando la temperatura, una frazione crescente di elettroni localizzati negli atomi donore risultano eccitati in banda di conduzione, l'atomo donore viene quindi ionizzato positivamente. Analogamente, una frazione crescente di accettori catturano elettroni dalla banda di valenza (BV), lasciando in BV una lacuna e risultando carichi negativamente.



Impurezze shallow o superficiali

	$\epsilon_c - \epsilon_D$ [meV]	$\epsilon_A - \epsilon_V$ [meV]
P	45	
As	54	
Sb	39	
B		45
Al		67
Ga		72
In		16

Droganti shallow in silicio

Sono le impurezze il cui livello energetico può essere calcolato utilizzando **il modello idrogenoide**.

Considero un atomo di P in posizione sostituzionale in Si. Il nucleo dell' atomo di P rispetto al Si ha una carica extra positiva +e, bilanciata da un elettrone di valenza in piu'. Possiamo trattare il potenziale di attrazione tra questo elettrone extra ed il protone extra nel nucleo di P come un atomo di idrogeno inserito nel reticolo cristallino del silicio. Esso è molto piu' debole del potenziale attrattivo in un atomo di idrogeno a causa dell'effetto di schermo degli elettroni di valenza degli atomi di silicio vicino all'atomo P. Ne risulta un elettrone debolmente legato che può essere facilmente ionizzato.

Energie degli stati permessi nell'atomo di idrogeno: $E_n = -\frac{e^4 m_e}{2(\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$

Raggio degli stati permessi nell'atomo di idrogeno: $a_n = a_0 n^2 = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} n^2$

Con: a_0 = raggio di Bohr = $5.29 \cdot 10^{-11}$ m

n = numero quantico principale; ϵ_0 = costante dielettrica del vuoto.

Per $n = 1$ ho energia dello stato fondamentale = -13.6eV

Passando al caso del donore nel modello idrogenoide devo considerare che:

$$\epsilon_0 \longrightarrow \epsilon_0 \epsilon_r \quad m_e \longrightarrow m^* \text{ efficace} \quad E \longrightarrow E - E_c = E_D$$

Energie degli stati permessi del donore :

$$E_{Dn} = -\frac{e^4 m^*}{2(\epsilon_0 \epsilon_r)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

Raggio degli stati permessi nel donore:

$$a_n^* = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \hbar^2}{m^* e^2} n^2$$

La correzione di massa efficace è complicata in Si e Ge dall'anisotropia delle bande:

$$m^* = 3 \left[\frac{2}{m_t} + \frac{1}{m_l} \right]^{-1}$$

La correzione della costante dielettrica è significativa. Abbiamo (per basse frequenze):

Si: $\epsilon_r = 11.7$

Ge: $\epsilon_r = 15.8$

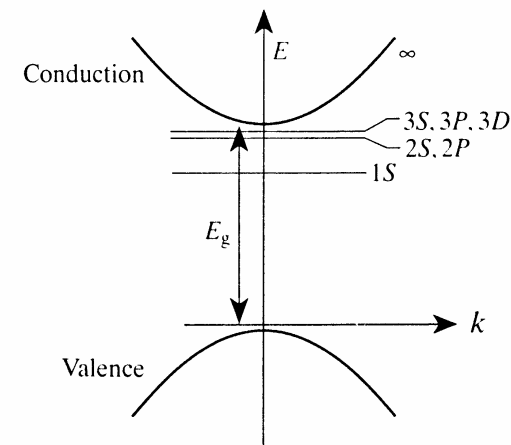


Fig. 4.1. Schematic diagram of the $n=1$, 2, and 3 bound states of a shallow donor electron near a nondegenerate and parabolic conduction band (corresponding to $n = \infty$). E_g is the bandgap

Risulta che:

E_D viene ridotta rispetto all'idrogeno del fattore: $\frac{m^*}{m_e \epsilon_r^2}$

a_D viene aumentata rispetto all'idrogeno del fattore: $\frac{\epsilon_r m_e}{m^*}$

Da $E_0 = -13.6$ eV energia dello stato fondamentale dell'idrogeno passiamo a:

$$E_{DSi} \sim 0.030 \text{ eV} \quad ; \quad E_{DGe} \sim 0.010 \text{ eV}$$

Da $a_0 = 0.529$ Å raggio di Bohr passiamo a:

$$a_{Si} \sim 30 \text{ Å} \quad ; \quad a_{Ge} \sim 80 \text{ Å}$$

Da cui si ha conferma che le orbite associate a impurezze superficiali sono molto delocalizzate. La trattazione dell'impurezza accettore nel modello idrogenoide risulta analoga al caso donore.

Statistica degli atomi donori ed accettori

Consideriamo un semiconduttore in cui siano presenti atomi donori in concentrazione N_D e accettori in concentrazione N_A . Il donore è neutro quando il livello è occupato da un elettrone. Dalla statistica di F-D:

$$n_D = \frac{N_D}{1 + \frac{1}{g_D} \cdot e^{\frac{\epsilon_D - \epsilon_F}{K_B T}}} \quad \text{Concentrazione di livelli donore occupati}$$

$$N_D^+ = N_D - n_D = N_D \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{g_D} \cdot e^{\frac{\epsilon_D - \epsilon_F}{K_B T}}} \right) \quad \text{Concentrazione di livelli donore ionizzati}$$

Analogamente per i livelli accettore:

$$N_A^- = N_A - \frac{N_A}{1 + \frac{1}{g_A} \cdot e^{\frac{\epsilon_F - \epsilon_A}{K_B T}}}$$

Con g_D, g_A degenerazione dei livelli donore e accettore.
In generale per livelli shallow $g_D = g_A = 2$.

La condizione di neutralità del semiconduttore si scrive:

$$n + N_A^- = p + N_D^+$$

Con: $n = N_C \cdot e^{-\frac{\epsilon_C - \epsilon_F}{K_B T}}$ $p = N_v \cdot e^{-\frac{\epsilon_F - \epsilon_v}{K_B T}}$

concentrazioni rispettivamente di elettroni liberi in banda di conduzione e di lacune in banda di valenza.

Semiconduttore tipo n

Il drogante è donore, la presenza di accettori è trascurabile, p è portatore minoritario.

$$n + N_A^- = p + N_D^+$$



$$n \sim N_D^+$$

Per semiconduttore non degenerare posso usare l'espressione classica

$$n \approx N_D^+ = \frac{N_D}{1 + g_D \cdot e^{\frac{\epsilon_F - \epsilon_D}{K_B T}}} \approx \frac{N_D}{g_D \cdot e^{\frac{\epsilon_F - \epsilon_D}{K_B T}}}$$

Inoltre noto che:

$$e^{\frac{\epsilon_F - \epsilon_D}{K_B T}} = e^{\frac{\epsilon_F - \epsilon_D}{K_B T}} \cdot \frac{n}{N_C e^{\frac{\epsilon_F - \epsilon_C}{K_B T}}} = n e^{\frac{\epsilon_C - \epsilon_D}{K_B T}}$$

quindi:

$$n \approx N_D^+ = \frac{N_D}{1 + g_D \cdot e^{\frac{\epsilon_F - \epsilon_D}{K_B T}}} \approx \frac{N_D}{g_D \cdot e^{\frac{\epsilon_F - \epsilon_D}{K_B T}}} = \frac{N_D}{g_D \cdot \frac{n}{N_C} e^{\frac{\epsilon_C - \epsilon_D}{K_B T}}}$$

Ottengo:

$$n \approx \sqrt{\frac{N_D N_C}{g_D}} e^{-\frac{\varepsilon_C - \varepsilon_D}{2K_B T}} \quad (*)$$

Per le basse temperature ($K_B T \ll \varepsilon_C - \varepsilon_D$) n dipende esponenzialmente da T come in (*). Siamo nel **REGIME DI CONGELAMENTO DEI PORTATORI**.

La frazione di donori ionizzati aumenta all'aumentare della T fino a quando tutti i donori sono ionizzati. In questa regione di temperatura intermedia si ha:

$$n = N_D$$

REGIME ESTRINSECO o di SATURAZIONE

n indipendente da T !

n.b. nel caso di compensazione a basse T : $n \propto e^{-\frac{\varepsilon_C - \varepsilon_D}{K_B T}}$

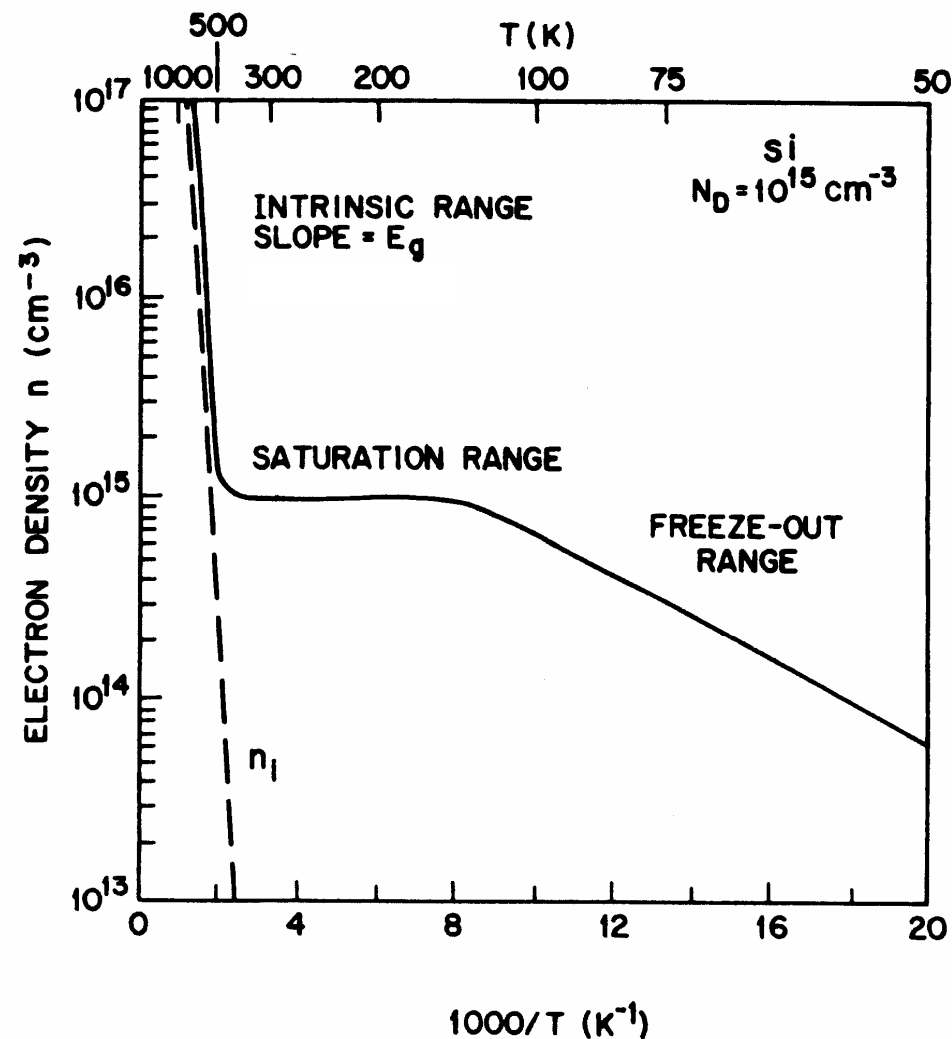
All'ulteriore aumentare della temperatura la produzione di coppie elettrone lacuna per salto da banda di valenza a banda di conduzione diviene sempre piu' importante, finchè, nell'equazione di neutralità

$$n + N_A^- = p + N_D^+$$

i contributi degli atomi impurezze accettori e donori diventano trascurabili. In tal caso $n \sim p$ e siamo quindi nel **REGIME INTRINSECO**

$$n \approx n_i = \sqrt{N_C N_V} e^{-\frac{\epsilon_g}{2K_B T}}$$

Andamento della concentrazione di portatori liberi in semiconduttore di tipo n



Da: S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, Wiley & Sons, Singapore, 1981

Posizione del livello di Fermi nei semiconduttori drogati

Via via che avviene lo scongelamento dei portatori il livello di Fermi tende a posizionarsi verso il livello drogante dominante. Infatti la funzione di occupazione del livello $f(\epsilon_D)$ è pari a $\frac{1}{2}$ per $\epsilon_F \sim \epsilon_D$ (per tipo p: $\epsilon_F \sim \epsilon_A$).

Nel regime estrinseco in semiconduttore tipo n, da $n = N_D$ otteniamo:

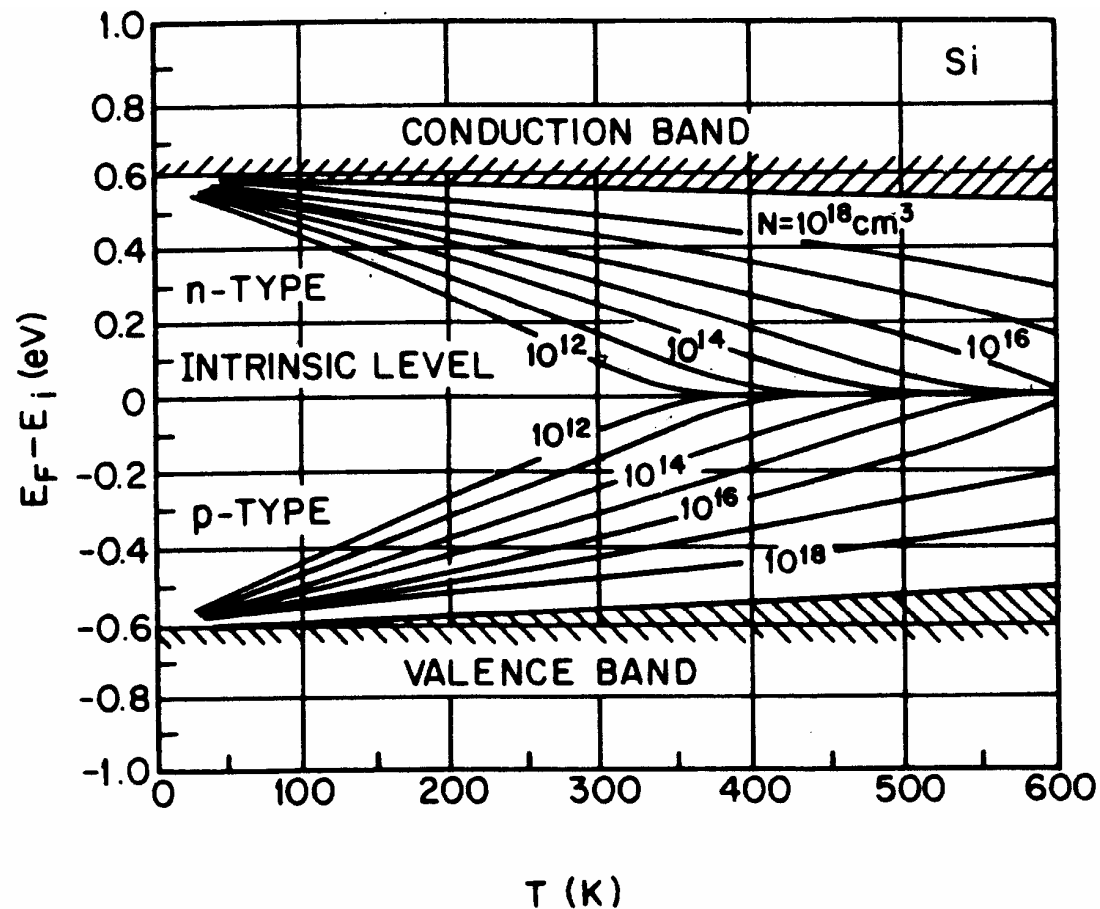
$$N_C e^{\frac{\epsilon_F - \epsilon_C}{K_B T}} = N_D \quad \longrightarrow \quad \epsilon_C - \epsilon_F = K_B T \ln \left[\frac{N_C}{N_D} \right]$$

Analogamente per il semiconduttore estrinseco di tipo p:

$$N_V e^{\frac{\epsilon_V - \epsilon_F}{K_B T}} = N_A \quad \longrightarrow \quad \epsilon_F - \epsilon_V = K_B T \ln \left[\frac{N_V}{N_A} \right]$$

In regime intrinseco invece abbiamo: $\epsilon_F \sim \frac{1}{2} \epsilon_g$.

La posizione di ε_F nel gap proibito dipende quindi sia dalla concentrazione del drogante dominante che dalla temperatura.



Da: S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, Wiley & Sons, Singapore, 1981