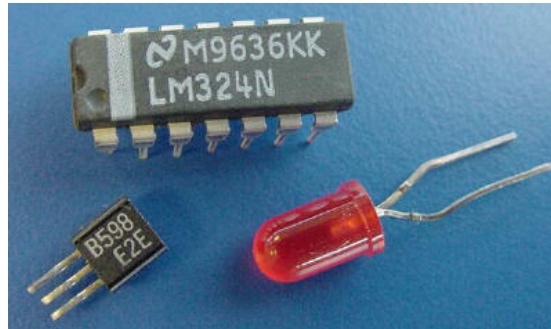


Semiconduttori



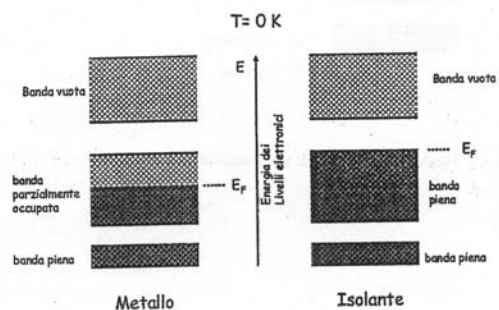
In senso orario, dall'alto: un "chip", un LED e un transistor, sono tutti costruiti con materiali semiconduttori.

Semiconduttori

Introduzione

I semiconduttori sono materiali di grandissimo interesse perchè il loro comportamento è alla base di molti apparati elettronici, come i **transistors**, le **celle fotovoltaiche**, i **LEDs**, i **laser a semiconduttore** etc.

Chiariamo, per prima cosa, alcune fondamentali differenze tra **metalli** e **semiconduttori**.



Ricordiamo le caratteristiche fondamentali della **struttura a bande** di metalli, isolanti e quindi semiconduttori

Richiamiamo ora una proprietà fondamentale, la **conduttività**

Semiconduttori

Introduzione

La **conduttività** σ e' la proprieta' specifica di ogni materiale, ed e' definita come la relazione fra il campo elettrico E e la densita' di corrente j

$$j = \sigma \cdot E$$

Questa e' la relazione piu' generale per rappresentare la Legge di Ohm, ma forse non e' quella comunemente vista nei corsi introduttivi di fisica

Per ricondurci alla legge di Ohm nella sua forma piu' usuale, possiamo considerare un conduttore cilindrico di lunghezza l la cui sezione ha un' area A , ai cui estremi sia applicata una tensione V

La densita' di corrente sara' allora $j=i/A$

Il campo elettrico sara' invece dato da $E= V/l$, e quindi

$$i/A = \sigma V/l$$

O anche

$$V = i \cdot \frac{l}{\sigma \cdot A} = i \cdot R \quad \text{dove } R \text{ e' la resistenza}$$

Semiconduttori

Introduzione

Quindi la conducibilita' e' legata alla resistenza da

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot A} \quad \text{da qui e' chiaro che le unita' della conducibilita' sono (Ohms x metro)}^{-1}, \text{ ovvero } (\Omega \times m)^{-1} \text{ o Siemens x m}^{-1} \text{ (S x m}^{-1}\text{)}$$

$V = i \cdot R$ e' la forma piu' nota della legge di Ohm, piu' intuitiva perche' lega la corrente alla tensione, piuttosto che al campo elettrico, ma meno generale e potente della precedente. (per esempio non permette di calcolare la resistenza nel caso di geometrie piu' complicate)

Generalmente, la **conducibilita' specifica** σ e' un **tensore** di secondo ordine e puo' dipendere da altri parametri come ad esempio l' intensita' del campo E .

Finche' la relazione corrente-campo rimane **lineare** (ovvero, finche' si puo' dire che $\sigma \neq \sigma(E)$), il materiale ha un comportamento **ohmico**.

σ si puo' sempre esprimere in termini della concentrazione n dei portatori di carica responsabili della conduzione, della loro carica q , e mobilita' μ

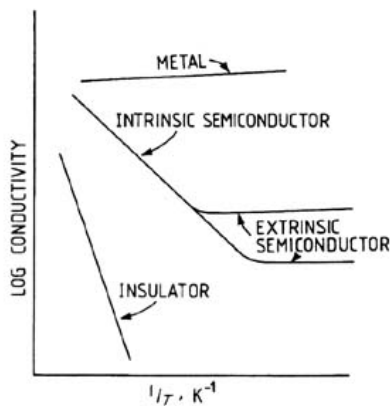
$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu$$

Semiconduttori

Introduzione

Nei **metalli** il numero degli elettroni mobili è grande ed essenzialmente costante, ma la loro mobilità diminuisce gradualmente al crescere della temperatura a causa delle interazioni elettrone-fonone. (aumenta l' energia termica del reticolo)

Di conseguenza la conduttività cala gradualmente all'aumento di T, come mostrano i diagrammi log σ contro 1/T (Figura).



Nei **semiconduttori** il numero di elettroni mobili è piccolo. Tale numero può essere incrementato o aumentando la **temperatura** per promuovere un maggior numero di elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione, o mediante **drogaggio** con impurezze che forniscono elettroni o buche elettroniche.

Nel caso della **attivazione termica**, n è dato da

$$n = n_0 \cdot \exp(-E/k_B T)$$

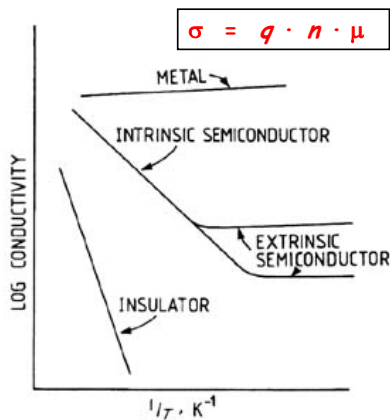
dove n_0 è una costante (il numero totale di elettroni), E è l'energia di attivazione o promozione e k_B è la costante di Boltzmann.

Semiconduttori

Introduzione

Quindi n , e di conseguenza σ , **cresce esponenzialmente** con la temperatura.

Questo è illustrato in Figura, nella regione **intrinseca**; le piccole variazioni di μ con la temperatura sono del tutto secondarie rispetto alle molto maggiori variazioni di n .



Nel secondo caso (**drogaggio**), vengono generati trasportatori mobili extra per aggiunta di un **drogante** (di una impurezza)

A basse temperature nella regione **estrinseca** (Figura), la concentrazione dei trasportatori extra è molto maggiore della concentrazione intrinseca generata termicamente.

Di conseguenza, nella regione estrinseca, la concentrazione è **indipendente dalla temperatura** e σ mostra una leggera diminuzione dovuta all' effetto della mobilità sopra citato (interazioni elettrone-fonone).

Semiconduttori

Introduzione

Gli **isolanti** differiscono dai **semiconduttori** soltanto nell'entità della conduttività, anche in questo caso dipendente sia da temperatura che da drogaggio; poichè n è piccolo e l'energia di attivazione elevata, σ risulta molto piccola.

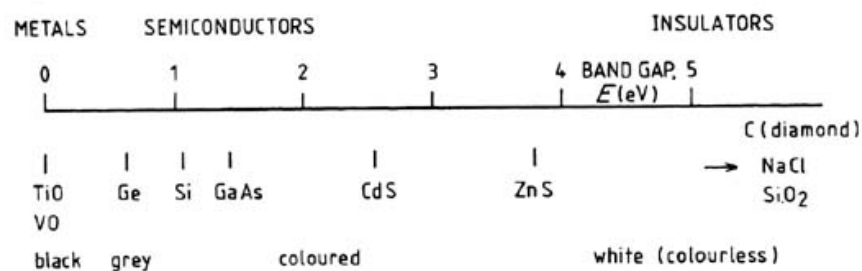
Valori tipici della conducibilità elettrica

	Materiale	$\sigma(\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1})$
Conduzione ionica	Cristalli ionici	$< 10^{-18} - 10^{-4}$
	Elettroliti solidi	$10^{-3} - 10^1$
	Elettroliti forti (soluzioni)	$10^{-3} - 10^1$
Conduzione elettronica	Metalli	$10^{-1} - 10^5$
	Semiconduttori	$10^{-5} - 10^2$
	Isolanti	$< 10^{-12}$

Semiconduttori

Introduzione

L'applicazione della teoria delle bande (che avete visto in un corso precedente) mostra che il parametro chiave è il **gap di banda**, E_g (Figura).



Per trasferire elettroni attraverso il gap di banda bisogna che venga **assorbita energia**.

Per valori piccoli del gap, < 1 eV, l'eccitazione termica è in grado di promuovere elettroni, specialmente ad alte temperature; i materiali con $E_g < 0.01$ eV sono essenzialmente **metallici** o **semimetallici**.

Silicio Drogato

Semiconduttori

Silicio drogato

Molte delle applicazioni tecnologiche dei semiconduttori sono associate con l'uso di materiali **drogati o estrinseci**.

Il **silicio** diventa un semiconduttore **estrinseco** se drogato con un elemento dei Gruppi III o V.

5 B Boron 2.34	6 C Carbon 2.62	7 N Nitrogen 1.251
13 Al Aluminum 2.70	14 Si Silicon 2.33	15 P Phosphorus 1.82
31 Ga Gallium 5.91	32 Ge Germanium 5.32	33 As Arsenic 5.72

©2001 HowStuffWorks

Semiconduttori

Silicio drogato

N-type - Nel caso di drogaggio N-type, viene aggiunto, in piccole quantità, fosforo o arsenico al silicio. Fosforo e arsenico hanno ciascuno 5 elettroni di valenza. In una descrizione semplicistica, si può immaginare che il **quinto elettrone** non possa legarsi a nessun atomo di silicio e quindi sia **libero di muoversi**. Basta una piccola quantità di impurezza per creare un numero di elettroni tale da far circolare corrente elettrica attraverso il silicio, e il silicio drogato N-type è un buon conduttore. Gli elettroni hanno carica negativa, da cui il nome N-type.

5 B Boron 2,34	6 C Carbon 2,42	7 N Nitrogen 2,33
13 Al Aluminum 2,70	14 Si Silicon 2,33	15 P Phosphorus 2,42
31 Ga Gallium 5,87	32 Ge Germanium 5,22	33 As Arsenic 5,22

P-type - Nel caso di drogaggio P-type, il drogante è il boro o il gallio, ognuno dei quali ha 3 elettroni di valenza. Quando sono inseriti nel reticolo di silicio, si formano delle **"buche"** corrispondenti all'elettrone mancante. Le buche **possono condurre corrente** e quindi anche il silicio drogato P-type è un conduttore. Come vedremo, la conduzione attraverso le buche è associata a cariche positive, e di qui il nome P-type.

Semiconduttori

Silicio drogato

Drogaggio con GALLIO

Consideriamo, per primo, l'effetto del drogaggio con una piccola quantità (dell'ordine dello 0.02% in numero di atomi) di un elemento trivalente, come il **gallio**. (0.02% come vedremo più avanti è in realtà un drogaggio pesante)

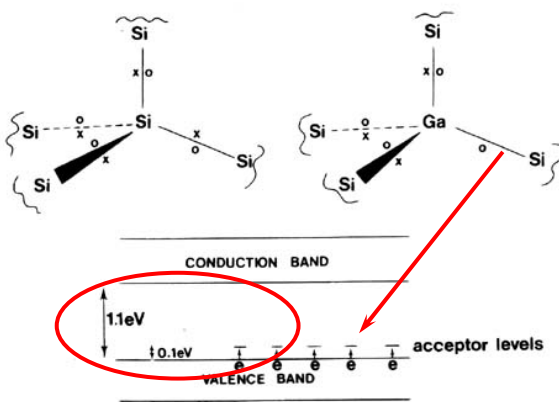
Gli atomi di Ga sostituiscono il silicio nei siti tetraedrici della struttura tipo diamante, formando una **soluzione solida sostituzionale**.

In Si puro, secondo il modello del legame covalente, tutti i legami Si-Si sono singoli e costituiti da doppietti elettronici, poiché il silicio ha quattro elettroni di valenza ed è legato ad altri quattro atomi di Si. Il gallio ha solo tre elettroni di valenza e quindi **uno dei legami Ga-Si è carente di un elettrone**.

Dalla teoria delle bande risulta che il livello energetico associato ai legami Ga-Si a elettrone singolo **non è parte della banda di valenza** del silicio. Si forma invece un livello discreto di orbitali atomici del Ga **poco sopra** la parte superiore della banda di valenza (Figura). Questo livello è noto come **livello accettore** perché può ricevere elettroni.

Semiconduttori

Silicio drogato



Il gap tra livello **accettore** e il top della banda di valenza è piccolo ($< 0.1 \text{ eV}$). Quindi, gli elettroni della banda di valenza possono avere **sufficiente energia termica** per essere facilmente promossi al livello accettore.

Se la concentrazione di **Ga** è piccola si hanno livelli accettori praticamente discreti e **non è possibile** per elettroni in questi livelli **contribuire direttamente** alla conduzione.

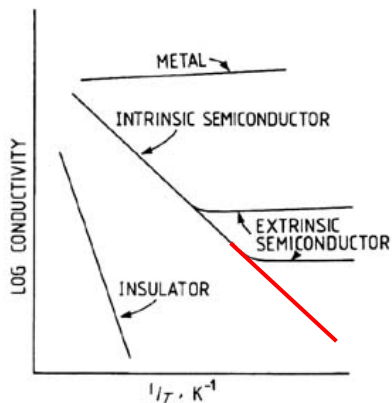
Le buche positive (holes) lasciate nella banda di valenza però si possono muovere, e il **Si drogato Ga** è un **semiconduttore a buche positive**, cioè di **tipo p** (p-type).

Semiconduttori

Silicio drogato

A temperature normali il numero di buche positive create dal **Ga** eccede di gran lunga il numero creato dalla promozione termica degli elettroni nella banda di conduzione, cioè la **concentrazione estrinseca** di buche è assai maggiore della **concentrazione intrinseca**.

Quindi la conduttività è controllata dalla concentrazione di **Ga**.



Al crescere della temperatura cresce rapidamente la concentrazione dei carriers intrinseci, fino a che, a temperature sufficientemente elevate, questa **eccede il valore estrinseco**, e il comportamento diventa quello di un semiconduttore intrinseco.

Semiconduttori

Silicio drogato

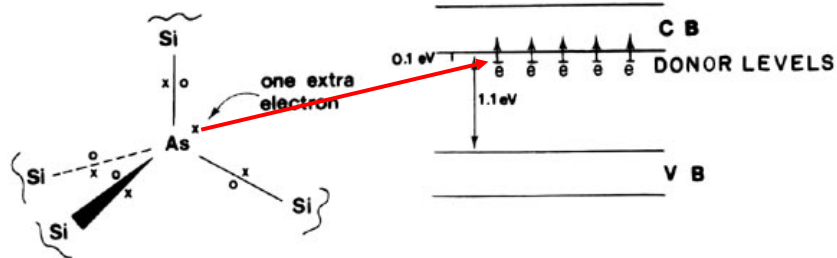
Drogaggio con **ARSENICO**

Consideriamo ora l'effetto del drogaggio del silicio con un elemento pentavalente come l'**arsenico**.

Gli atomi di As anche in questo caso sostituiscono il Si nella struttura tipo diamante, ma per ogni atomo di As c'è un **elettrone in più** di quanto necessario per quattro legami singoli covalenti Si-As (Figura).

Semiconduttori

Silicio drogato



La struttura a bande mostra che questo elettrone extra occupa un livello discreto che si trova a circa 0.1 eV **sotto** l'estremità inferiore della **banda di conduzione**. (lo stimeremo più esattamente poco più oltre)

Anche in questo caso **gli elettroni non si possono muovere** direttamente in questi livelli.

I livelli però si comportano da **livelli donatori** perchè gli elettroni che vi sono contenuti hanno sufficiente energia termica per trasferirsi nella banda di conduzione, in cui sono liberi di muoversi.

Un materiale di questo tipo è noto come **semiconduttore di tipo n** (n-type).

Semiconduttori

Silicio drogato

Calcolo dei livelli energetici di un donatore: modello idrogenoide

Vogliamo vedere come ottenere, in modo semplice, una stima dell' energia dei livelli di un drogante donatore

I droganti sostituzionali possono essere descritti in modo ragionevole attraverso un **modello 'idrogenoide'** in cui l' elettrone aggiuntivo, legato (come vedremo e' legato solo a basse temperature) al core di un donatore carico positivamente, puo' essere descritto allo stesso modo di un elettrone legato ad un protone nell' atomo di idrogeno

Questo modello e' valido finche' il raggio dell' orbita elettronica e' **grande** rispetto alla distanza fra i centri atomici del semiconduttore, in modo che l' anisotropia legata alla configurazione atomica locale sia **mediata**

Come vedremo, il donatore idrogenoide differisce dall' atomo di idrogeno nella **massa m^*** che lo caratterizza, che e' determinata dalla forma degli stati della banda di conduzione, nello spazio k

Inoltre, l' orbita dell' elettrone e' diffusa sul bulk del semiconduttore (su uno spazio grande, sulla massa del semiconduttore) e quindi la carica elettrica del donatore e' schermata dalla costante dielettrica di bulk ϵ

Semiconduttori

Silicio drogato

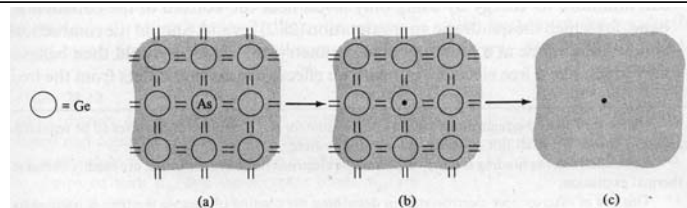
Calcolo dei livelli energetici di un donatore: modello idrogenoide

Per stimare l' energia dei livelli dovuti ad impurita' possiamo considerare un materiale costituito da germanio dove l' impurita' e' l' arsenico.

In prima approssimazione possiamo ignorare la differenza fra l' arsenico e il germanio e rappresentare la sostituzione di un atomo di germanio con uno di arsenico come se l' atomo di germanio fosse rimasto al suo posto ma fosse stata **aggiunta una carica positiva $+e$** sul nucleo insieme con un altro elettrone.

Quindi il semiconduttore drogato con donatori e' rappresentato da un numero di **centri attrattivi N_D** di carica **$+e$** , per unita' di volume, distribuiti in modo irregolare nel cristallo puro.

Analogamente avremo un ugual numero di elettroni aggiuntivi.



Semiconduttori

Silicio drogato

Naturalmente, ciascun centro +e **si puo' legare** ad uno degli elettroni aggiuntivi, ma come vedremo, l' energia di legame e' **molto debole** e gli elettroni possono liberarsi per mezzo della semplice **eccitazione termica**.

Se l' atomo impurezza non fosse immerso nel semiconduttore, ma nello spazio vuoto, l' energia di legame dell' elettrone sarebbe uguale al potenziale di prima ionizzazione dell' atomo, che e' **9.81 eV** per l' arsenico.

L' aspetto **fondamentale** e' invece che, poiche' l' impurezza e' **immersa** nel mezzo semiconduttore, l' energia di legame viene drasticamente ridotta (a **0.013 eV** per l' arsenico in germanio ($k_B T=0.025$ eV, $T=300K$)) !!!!!!!

Questo succede per due ragioni:

- ☺ Il **campo** della carica che rappresenta l' impurita' viene ridotto dalla costante dielettrica statica ϵ del semiconduttore.

Da notare che ha senso usare l' elettrostatica macroscopica per valutare il legame di un singolo elettrone, perche' la funzione d' onda dell' elettrone, come si vedra', si estende per molte centinaia di Å

La ϵ e' piuttosto grande (~16 nel germanio): tipicamente fra 10 e 20 ma a volte puo' essere 100 o piu'.

Semiconduttori

Silicio drogato

La grande ϵ e' una conseguenza del piccolo energy gap. Se non ci fosse gap, il cristallo sarebbe un metallo invece di un semiconduttore e la ϵ sarebbe infinita.

ϵ **infinita** significa infatti che un campo elettrico statico puo' indurre una corrente in cui gli elettroni si **muovono arbitrariamente lontani** dalle loro posizioni originali.

Se il gap e' diverso da zero ma piccolo, allora ϵ non sara' infinita, ma **puo' essere grande**, per riflettere la relativa **facilita'** con cui **si puo' deformare la distribuzione spaziale** degli elettroni.

- ☺ L' energia ϵ di un elettrone che si muove nel mezzo semiconduttore si puo' descrivere con la relazione semiclassica $\epsilon(\mathbf{k})= \epsilon_c(\mathbf{k})$ dove $\hbar\mathbf{k}$ e' il momento elettronico del cristallo e $\epsilon_c(\mathbf{k})$ e' la relazione fra l' energia e il momento della banda di conduzione.

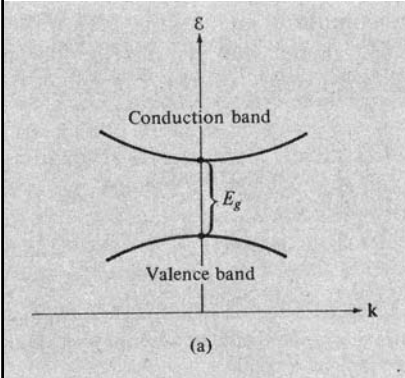
In altre parole, l' **elettrone aggiuntivo** introdotto dall' impurezza dobbiamo pensare che si trova in **una sovrapposizione dei livelli della banda di conduzione** del materiale che lo ha ricevuto.

La banda di conduzione e' alterata (perturbata) dalla carica positiva addizionale che rappresenta l' impurezza.

Semiconduttori

Silicio drogato

L' elettrone puo' minimizzare la sua energia usando i livelli della BC che stanno sul fondo della banda.



Per questi livelli si puo' usare una **approssimazione quadratica** della dipendenza dell' energia dal valore di k (vettore d' onda).

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_C + \hbar^2/2 \cdot \sum_{\mu V} k_{\mu} (\mathbf{M}^{-1}) k_{\mu}$$

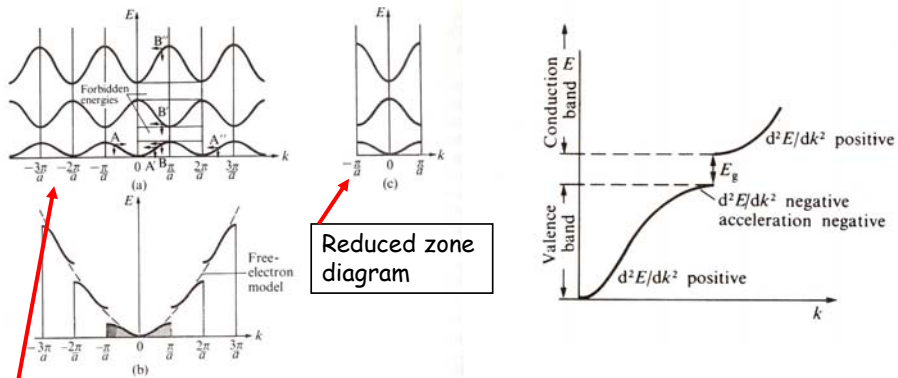
Dove ϵ_C e' l' energia sul fondo della BC e l' origine dello spazio k e' nel minimo della BC

Apriamo una breve parentesi sulla curvatura quadratica dell' energia in funzione di k

Semiconduttori

Silicio drogato

La curvatura quadratica del fondo della BC o del top della BV e' legata alla forma delle bande che risulta dalla teoria che descrive gli elettroni in un potenziale periodico



Reduced zone diagram

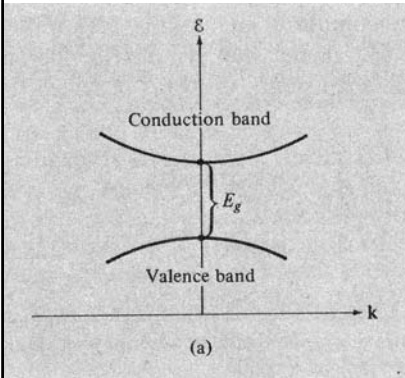
Extended zone diagram

Inoltre, essendo prossimi ad un massimo o un minimo, il termine lineare e' per forza nullo (curva simmetrica) e quindi in buona approssimazione l' andamento deve essere quadratico

Semiconduttori

Silicio drogato

Bene, tornando allora all' espressione precedente



$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \mathcal{E}_C + \frac{\hbar^2}{2} \cdot \sum_{\mu\nu} k_{\mu} (\mathbf{M}^{-1})_{\mu\nu} k_{\nu}$$

L' inverso della matrice dei coefficienti nell' equazione sopra si chiama **M** perche' in effetti e' un **tensore di massa elettronica effettiva**

Diagonalizzando **M** si trova un set di **assi principali** che permettono di esprimere l' energia in termini diagonali come

Semiconduttori

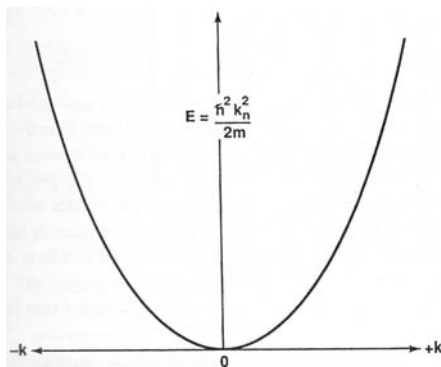
Silicio drogato

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \mathcal{E}_C + \hbar^2 \cdot \left(\frac{k_1^2}{2m_1} + \frac{k_2^2}{2m_2} + \frac{k_3^2}{2m_3} \right)$$

Ricordiamo che l' energia di un **elettrone libero e' (gas di elettroni)**

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{(approssimazione del reticolo vuoto)}$$

l' energia e' un singolo paraboloide



Semiconduttori

Silicio drogato

Quindi, se il minimo della BC si trova in un punto di simmetria cubica, l'elettrone si comporta **come un elettrone libero**, ma con una massa effettiva diversa da quella dell'elettrone libero m

In generale invece la relazione di energia sarà una funzione quadratica, anisotropica, come quella vista poco fa.

Quale che sia la situazione reale, in prima approssimazione **possiamo rappresentare l'elettrone come se si muovesse nello spazio libero**, ma con una massa effettiva m^* . Questa massa sarà più piccola di quella dell'elettrone libero, spesso di un fattore 0.1 o anche meno.

Semiconduttori

Silicio drogato

Queste due osservazioni suggeriscono che possiamo rappresentare un elettrone in presenza di un donatore nel semiconduttore, come una particella di carica $-e$ e massa m^* , che si muove nello spazio libero, in presenza di un centro attrattivo di carica e/ϵ .

Questo è esattamente il problema dell'atomo di idrogeno, eccetto che il prodotto $-e^2$ delle cariche nucleari ed elettroniche deve essere rimpiazzato da $-e^2/\epsilon$, e la massa dell'elettrone m da m^* .

Così, il raggio della prima orbita di Bohr, $a_0 = \hbar^2 / me^2$, diventa

$$r_0 = \frac{m}{m^*} \epsilon a_0$$

e l'energia dello stato fondamentale, $me^4 / \hbar^2 = 13.6 \text{ eV}$ diventa

$$\epsilon = \frac{m^*}{m} \frac{1}{\epsilon^2} \times 13.6 \text{ eV}$$

Anzitutto vediamo che per valori ragionevoli di m^*/m ed ϵ , il raggio r_0 può essere **100 Å o più!!!!**

Semiconduttori

Silicio drogato

Questo risultato e' molto importante per la consistenza di tutta la discussione, infatti l' uso di un modello semiclassico e della costante dielettrica macroscopica hanno senso se i campi che descriviamo **variano lentamente** sulla scala della costante di reticolo

Inoltre, osserviamo che i valori tipici di m^*/m ed ϵ , portano ad energie di legame ϵ di 13.6 eV ridotto per un fattore 1000 o anche piu' !!!

Quindi $\epsilon = 0.013$ eV o meno!!!

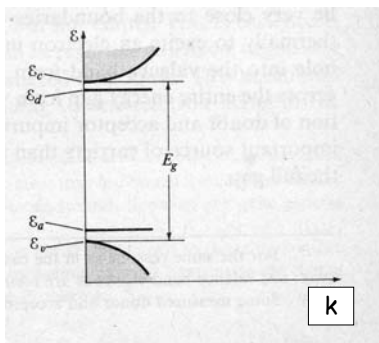
Quindi, poiche' abbiamo visto che piccoli gap energetici sono associati a grandi costanti dielettriche, si ha quasi sempre che

L' energia di legame di un elettrone ad una impurezza donatore e' piccola rispetto al gap energetico del semiconduttore.

Poiche' questa energia e' misurata rispetto alla energia della banda di conduzione da cui il livello dell' impurezza e' formato, possiamo concludere che le impurezze di donatori **introducono** livelli elettronici **aggiuntivi** di energia ϵ_D che sono **piu' bassi** dell' energia ϵ_C al fondo della BC, di una quantita' che e' piccola se confrontata con il gap energetico del semiconduttore.

Semiconduttori

Silicio drogato



Una discussione simile si puo' fare per le impurita' di **accettori**, e si giungerebbe alla conclusione, gia' anticipata, che i livelli energetici aggiuntivi si trovano di poco al di sopra del massimo della BV

Il fatto importante e' che questi nuovi livelli si trovano molto vicini ai confini delle **regioni energetiche proibite**

E' molto piu' facile eccitare termicamente un elettrone nella banda di conduzione **da un livello donatore** oppure eccitare una buca nella banda di valenza **da un livello accettore**, piuttosto che eccitare un elettrone attraverso tutto il gap energetico dalla banda di valenza a quella di conduzione.

Quindi, a meno di concentrazioni minuscole, **saranno i donatori e gli accettori la sorgente piu' importante di carriers** piuttosto che il meccanismo intrinseco.