

CAPITOLO 4

STRUTTURE A SEMICONDUCTTORE

4.1 INTRODUZIONE

Il termine semiconduttore fu introdotto nel 1782 da A. Volta per descrivere una classe di materiali con caratteristiche intermedie tra i conduttori e gli isolanti.

Tuttavia la prima osservazione documentata di un effetto dovuto al fenomeno della semiconduttività si deve a M. Faraday il quale, nel 1833, notò che alcuni composti non metallici, come il solfuro d'argento (Ag_2S), tendono a diventare migliori conduttori di elettricità alle alte temperature, a differenza di quanto avviene nei comuni metalli.

Individuiamo due classi di semiconduttore:

- **Elementi** (ad esempio **silicio** e **germanio**, che sono elementi tetravalenti, ossia posseggono quattro elettroni sull'orbita atomica più esterna, detti elettroni di valenza).
 - **Composti** indicati con la formula chimica AB .
 - Se A è un elemento trivalente e B uno pentavalente, sono chiamati composti del gruppo III-V (tre-cinque). Esempi: l'antimoniuro di indio (InSb) e l'arseniuro di gallio (GaAs).
 - Se A è divalente e B esavalente, il composto è detto II-VI (due-sei); esempi ne sono il solfuro di zinco (ZnS) e il solfuro di cadmio (CdS)

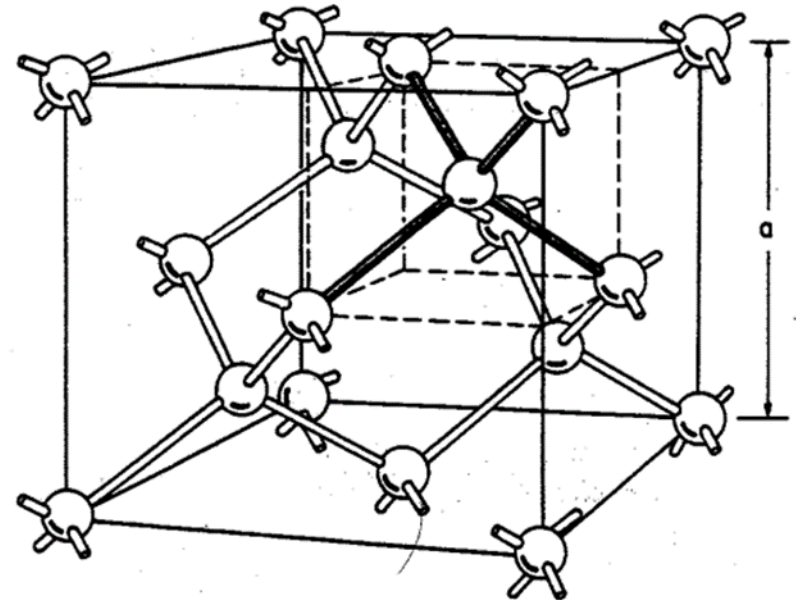
4.2 STRUTTURE DEL SILICIO, GERMANIO E ARSENIURO DI GALLIO

4.2.1 Legame covalente

Il silicio e il germanio sono detti anche semiconduttori del tipo diamante, poiché hanno la struttura cristallina del diamante.

Abbiamo visto che questa struttura appartiene alla famiglia dei cristalli cubici e può essere vista come la compenetrazione di due sottoreticoli cubici facce-centrati, in cui un sottoreticolo è traslato rispetto all'altro lungo la diagonale del cubo di un quarto della sua lunghezza (cioè con uno spostamento $a\sqrt{3}/4$).

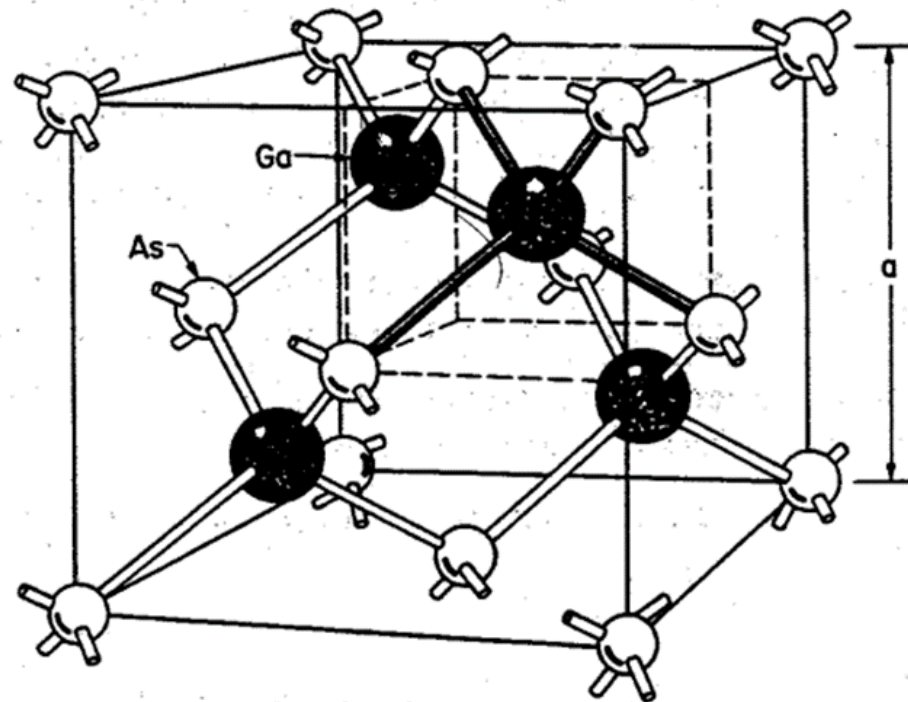
Nel reticolo del diamante tutti gli atomi sono identici e ogni atomo è circondato da quattro atomi primi vicini equidistanti e posti ai vertici di un tetraedro:



4.2 STRUTTURE DEL SILICIO, GERMANIO E ARSENIURO DI GALLIO

4.2.1 Legame covalente

La maggior parte dei semiconduttore composti del gruppo III-V (ad esempio il GaAs) presentano il reticolo della zincoblenda, che è identico a quello del diamante ad eccezione del fatto che un sottoreticolo a facce centrate è costituito da atomi del III Gruppo (Ga) e l'altro da atomi del V gruppo (As)

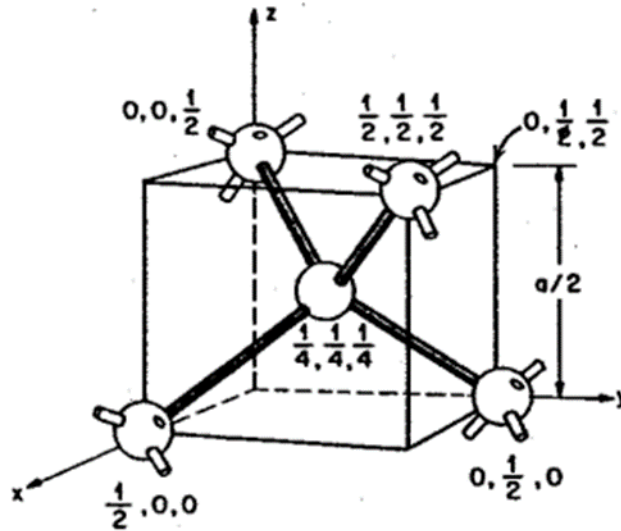


4.2 STRUTTURE DEL SILICIO, GERMANIO E ARSENIURO DI GALLIO

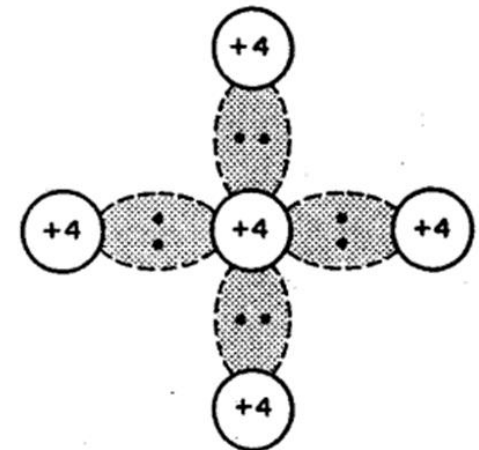
4.2.1 Legame covalente

Quindi nel reticolo del diamante, ogni atomo è circondato da quattro atomi primi vicini.

La configurazione tetraedrica del reticolo del diamante e le posizioni degli atomi di silicio sono:



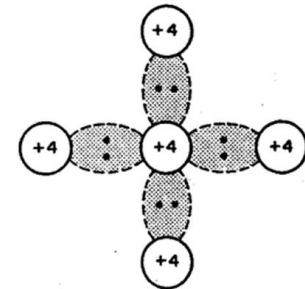
che può anche essere rappresentata in forma semplificata bidimensionale:



4.2 STRUTTURE DEL SILICIO, GERMANIO E ARSENIURO DI GALLIO

4.2.1 Legame covalente

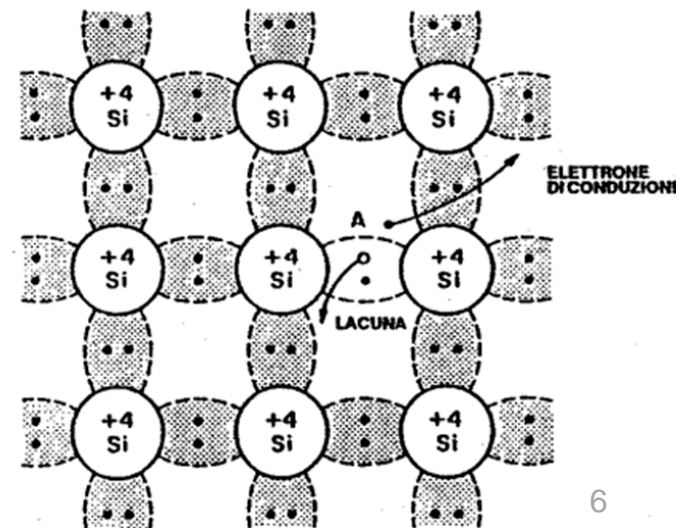
Ciascun atomo possiede quattro elettroni nell'orbita più esterna, elettroni che esso condivide con i quattro atomi adiacenti. Questa condivisione degli elettroni prende il nome di legame covalente: ogni coppia di elettroni costituisce un **legame covalente**.



Per un reticolo a zincoblenda, la forza legante più intensa è quella del legame covalente, anche se è presente una debole forza ionica dovuta alla forza elettrostatica tra ciascun ione Ga^- e i quattro ioni As^+ ad esso adiacenti, oppure tra ciascun ione As^+ e i quattro ioni Ga^- che lo circondano.

A bassa temperatura, gli elettroni sono vincolati al loro reticolo tetraedrico, e di conseguenza non sono disponibili per la conduzione.

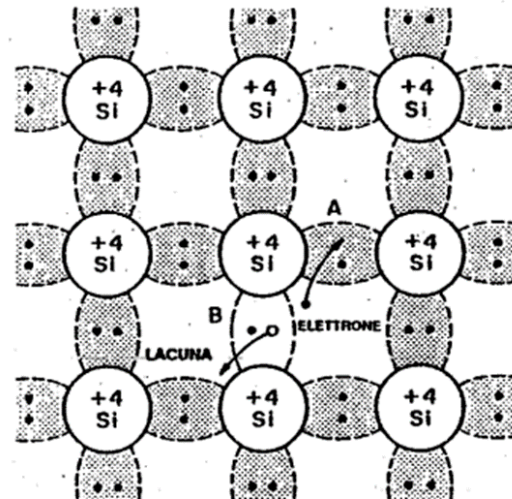
A temperature più elevate le vibrazioni termiche possono spezzare i legami covalenti: quando un legame si rompe, nasce un elettrone libero che è disponibile per la conduzione.



4.2 STRUTTURE DEL SILICIO, GERMANIO E ARSENIURO DI GALLIO

4.2.1 Legame covalente

Nel legame covalente viene a mancare un elettrone; questa deficienza può essere riempita da un altro elettrone di un legame vicino, e ne risulta lo spostamento della posizione dell'assenza da A a B:



Si può considerare questa assenza come una particella simile all'elettrone; a tale particella viene dato il nome di **lacuna**.

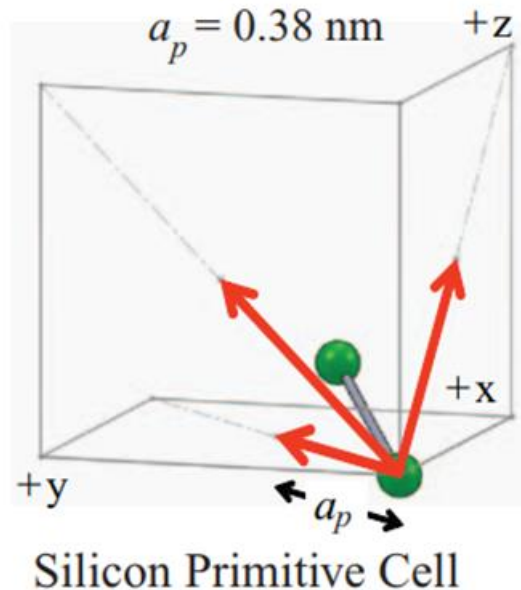
Essa è dotata di carica positiva e sotto l'azione del campo elettrico, si muoverà in verso opposto a quello dell'elettrone.

4.2 STRUTTURE DEL SILICIO, GERMANIO E ARSENIURO DI GALLIO

4.2.2 Struttura cristallina

Una cellula primitiva di silicio contiene due atomi di base incorporati in una struttura cubica a facce centrate.

Una scelta di vettori reticolari primitivi costituisce una base con tre vettori che dall'angolo al vertice puntano verso gli atomi sulle facce.

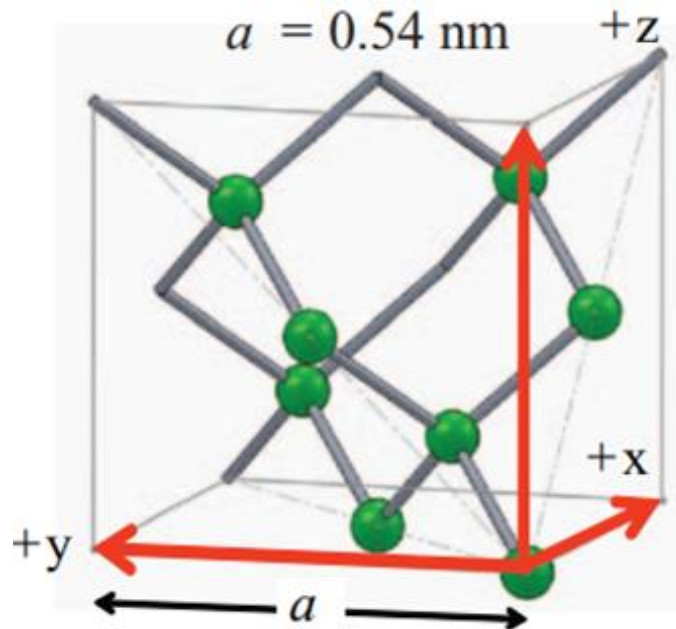


I vettori primitivi formano tra loro un angolo comune di 60 gradi

4.2 STRUTTURE DEL SILICIO, GERMANIO E ARSENIURO DI GALLIO

4.2.2 Struttura cristallina

È conveniente estendere questa cella primitiva lungo questi assi per formare una cellula convenzionale a otto atomi di forma cubica.

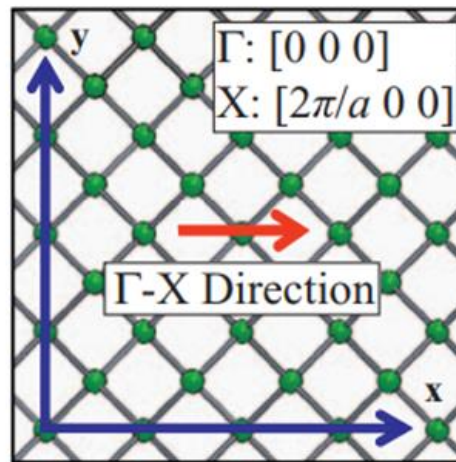


In questo caso i vettori reticolari vengono ridefiniti come base ortogonale con una costante reticolare della cella convenzionale di $a = 0.54 \text{ nm}$

4.2 STRUTTURE DEL SILICIO, GERMANIO E ARSENIURO DI GALLIO

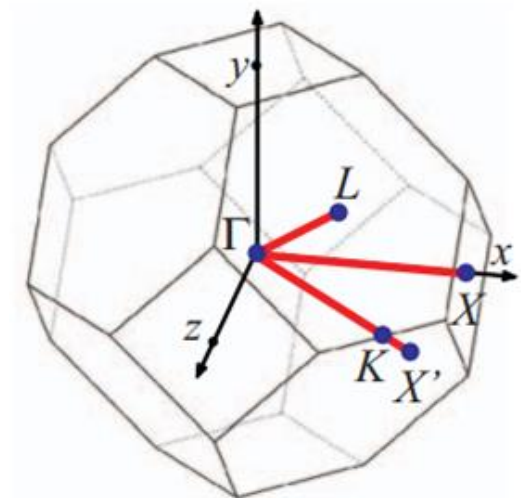
4.2.2 Struttura cristallina

La Figura mostra un taglio lungo il piano xy della cella convenzionale.



(0 0 1) Plane Cut

La zona Brillouin della struttura fcc è un ottaedro troncato. La direzione $\Gamma - X$ è riportata nella Figura precedente.

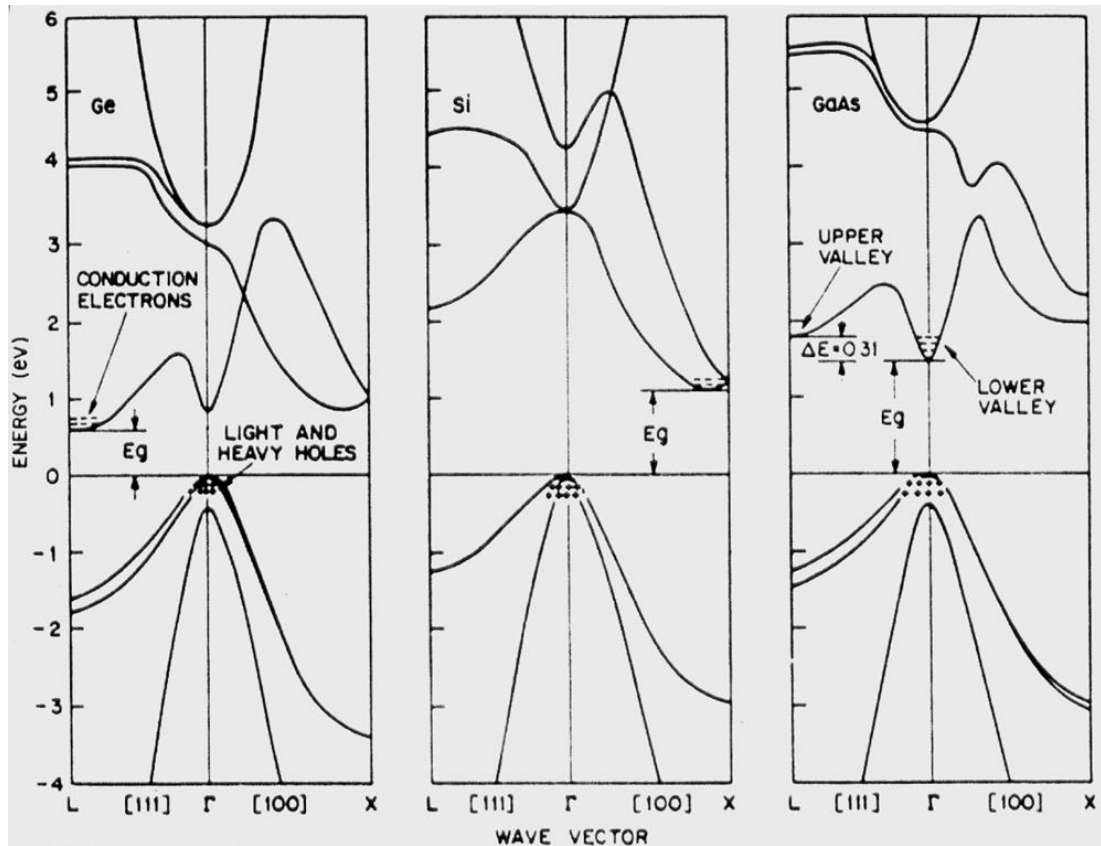


Brillouin Zone

4.2 STRUTTURE DEL SILICIO, GERMANIO E ARSENIURO DI GALLIO

4.2.3 Struttura a bande

La struttura a bande per il Germanio, Silicio e Arseniuro di Gallio è mostrata in Figura.



Si nota che vi è una banda proibita di ampiezza E_g tra il fondo della banda di conduzione e la cima della banda di valenza.

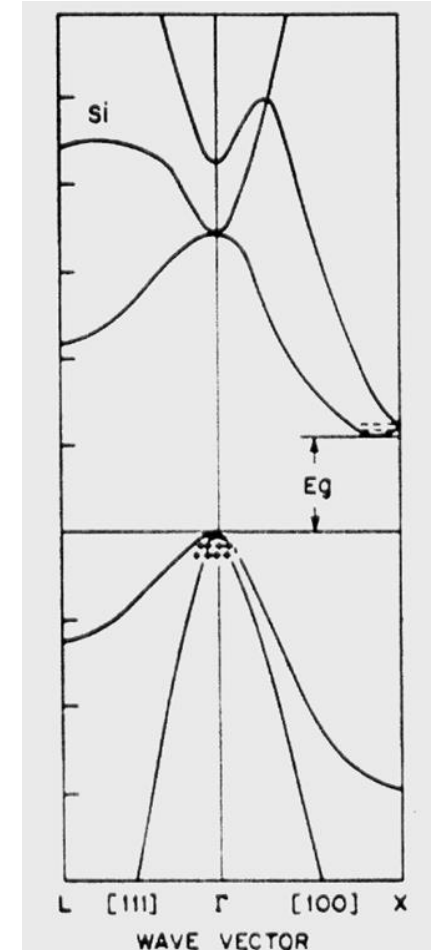
4.2 STRUTTURE DEL SILICIO, GERMANIO E ARSENIURO DI GALLIO

4.2.3 Struttura a bande

Per il silicio, il massimo della banda di valenza si verifica nel punto Γ , ovvero quando $\vec{k} = 0$, mentre il minimo della banda di conduzione è situato nella direzione $[100]$ nel punto X dove $\vec{k} \neq 0$.

Questa situazione mostra la principale differenza tra la quantità di moto della particella e l'impulso del cristallo: la quantità di moto di un elettrone è nulla quando l'energia cinetica è nulla. Ciononostante, un elettrone nel minimo della banda di conduzione (cioè con energia cinetica nulla) può avere un impulso del cristallo diverso da 0.

Nel silicio, pertanto, quando un elettrone compie una transizione dalla banda di valenza alla banda di conduzione, richiede non soltanto una variazione di energia ($\geq E_g$) ma anche una variazione dell'impulso del cristallo.



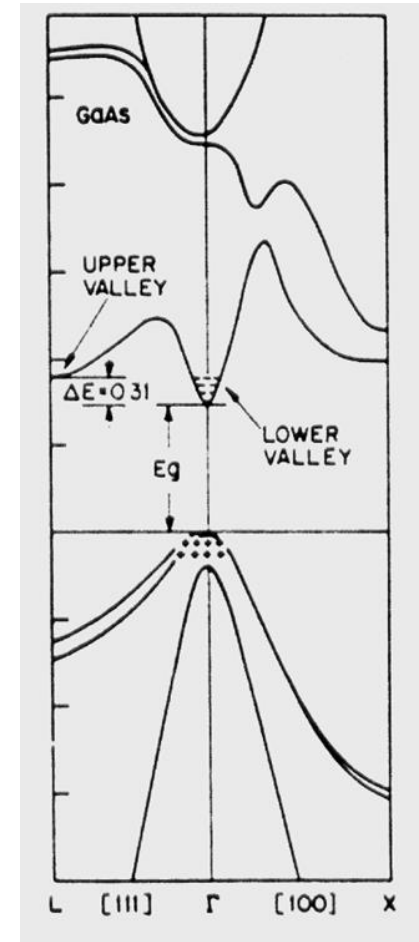
4.2 STRUTTURE DEL SILICIO, GERMANIO E ARSENIURO DI GALLIO

4.2.3 Struttura a bande

Per l'arseniuro di gallio, il massimo della banda di valenza e il minimo della banda di conduzione si verificano per lo stesso valore dell'impulso del cristallo ($\vec{k} = 0$): quindi un elettrone può compiere una transizione dalla banda di valenza alla banda di conduzione senza variazioni di \vec{k} .

L'arseniuro di gallio è detto **semiconduttore diretto**, dato che una transizione dalla banda di valenza alla banda di conduzione non richiede all'elettrone una variazione dell'impulso del cristallo.

Il silicio è detto **semiconduttore indiretto**, perché a una transizione è connessa una variazione dell'impulso del cristallo.

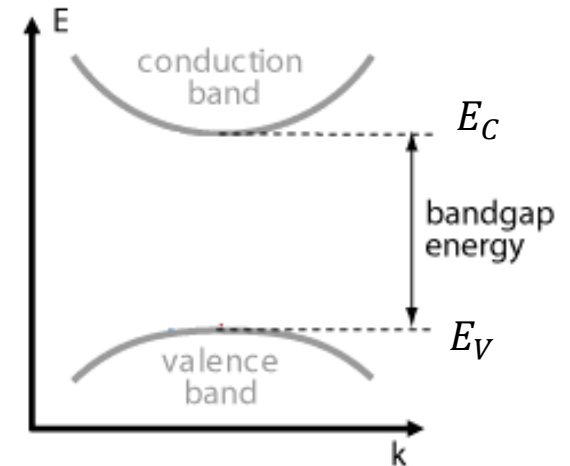


4.2 STRUTTURE DEL SILICIO, GERMANIO E ARSENIURO DI GALLIO

4.2.4 Band Gap

Il gap di banda è la differenza in energia tra il punto più basso della banda di conduzione e quello più alto della banda di valenza.

Il punto più basso della banda di conduzione è detto bordo della banda di conduzione; il punto più alto della banda di valenza è detto bordo della banda di valenza. Si indicherà con E_C l'estremo inferiore della banda di conduzione.



E_C corrisponde all'energia potenziale di un elettrone, cioè all'energia di un elettrone di conduzione quando è a riposo. L'energia cinetica di un elettrone si misura al di sopra di E_C .

Analogamente si designa con E_V l'estremo superiore della banda di valenza: E_V corrisponde all'energia potenziale di una lacuna.

L'energia cinetica di una lacuna si misura al di sotto di E_V .

4.2 STRUTTURE DEL SILICIO, GERMANIO E ARSENIURO DI GALLIO

4.2.4 Band Gap

Sia gli elettroni della banda di conduzione sia gli orbitali vacanti o buche della banda di valenza contribuiscono alla conducibilità elettrica.

La conducibilità intrinseca e le concentrazioni di portatori intrinseci sono in gran parte controllate dalla quantità $E_g/k_B T$, il rapporto tra il gap di banda e la temperatura. Quando questo rapporto è grande, la concentrazione di portatori intrinseci e la conducibilità sono basse.

L'andamento dell'ampiezza della banda proibita in funzione della temperatura per il silicio e l'arseniuro di gallio vale (energie in eV e temperature in K):

$$E_g(T) = 1.17 - \frac{4.73 \cdot 10^{-4} T^2}{(T + 636)} \text{ per il silicio}$$

$$E_g(T) = 1.52 - \frac{5.4 \cdot 10^{-4} T^2}{(T + 204)} \text{ per il GaAs}$$

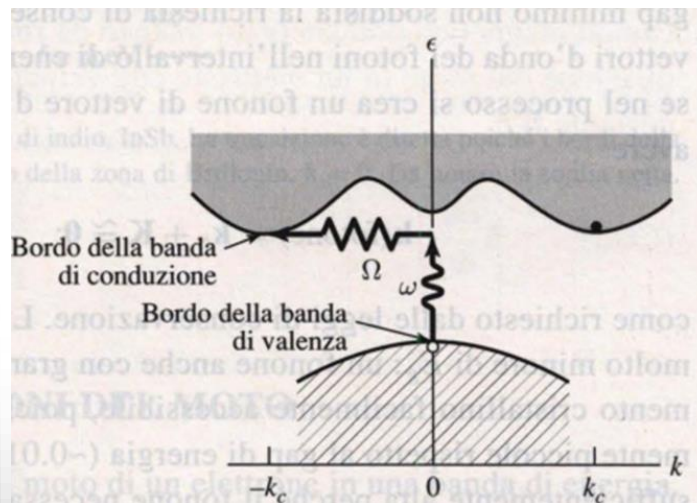
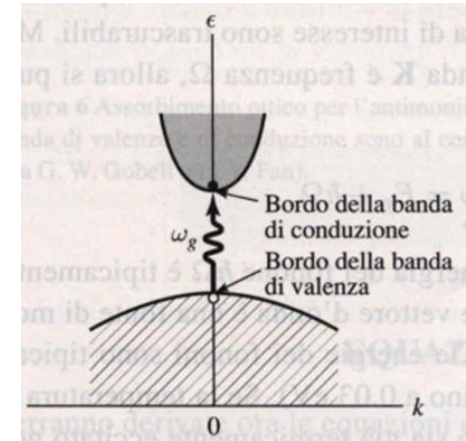
Il coefficiente di temperatura $\frac{dE_g}{dT}$ è negativo sia per il silicio che per l'arseniuro di gallio, quindi l'ampiezza della banda proibita diminuisce al crescere della temperatura.

4.2 STRUTTURE DEL SILICIO, GERMANIO E ARSENIURO DI GALLIO

4.2.4 Band Gap

In un processo di assorbimento diretto la soglia di assorbimento ottico continuo alla frequenza ω_g misura il gap di banda $E_g = \hbar\omega_g$.

Un fotone viene assorbito dal cristallo con la creazione di un elettrone e di una buca.



In un processo di assorbimento indiretto il minimo gap di energia della struttura a bande coinvolge elettroni e buche separate da un vettore d'onda \vec{k}_c non trascurabile.

4.2 STRUTTURE DEL SILICIO, GERMANIO E ARSENIURO DI GALLIO

4.2.4 Band Gap

In una transizione fotonica diretta di energia pari a E_g non soddisfa la richiesta di conservazione del vettore d'onda, perché i vettori d'onda dei fotoni \vec{k}_f nell'intervallo di energia di interesse sono trascurabili.

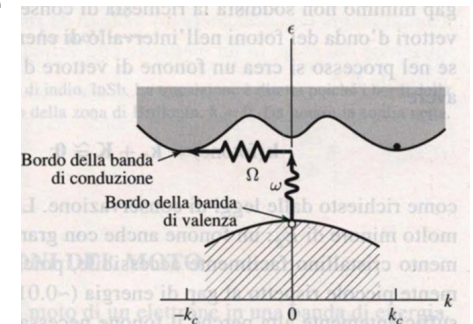
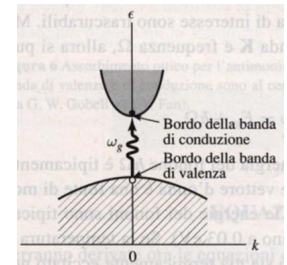
Ma se nel processo si crea un fonone di vettore d'onda \vec{K} e frequenza Ω , allora si può avere:

$$\vec{k}_f = \vec{k}_c + \vec{K}$$

$$\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega$$

come richiesto dalle leggi di conservazione.

L'energia del fonone $\hbar\Omega$ è tipicamente molto minore di E_g : un fonone anche con grande vettore d'onda è una fonte di momento cristallino facilmente accessibile, poiché le energie dei fononi sono tipicamente piccole rispetto al gap di energia (-0.01 fino a 0.03 eV). Se la temperatura è sufficientemente alta perché il fonone necessario sia già termicamente eccitato nel cristallo, è possibile avere anche un processo di assorbimento fotonico nel quale il fonone viene assorbito. 17



4.3 MOTO DI UN ELETTRONE IN UNA BANDA DI ENERGIA

4.3.1 Equazione semiclassica del moto

Si consideri il moto di un pacchetto d'onda in un campo elettrico applicato.

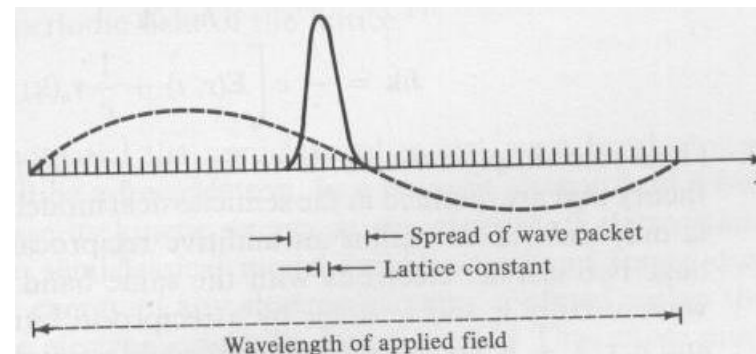
Analogamente al caso libero, possiamo descrivere il moto degli elettroni nel cristallo come quello di un pacchetto d'onde di Bloch di larghezza $\Delta\vec{k}$ centrato intorno a un certo valore \vec{k} .

Se $\Delta\vec{k}$ è piccolo rispetto all'estensione della prima zona di Brillouin, l'energia $\mathcal{E}(\vec{k})$ varia poco negli stati che fanno parte del pacchetto.

Al pacchetto d'onde centrato in \vec{k} possiamo quindi associare una energia $\mathcal{E}(\vec{k})$.

Per il principio di indeterminazione la posizione di tale pacchetto d'onda e quindi dell'elettrone sarà definita a meno di un $\Delta x \propto \frac{1}{\Delta k}$.

Nel modello semiclassico si descrive la risposta degli elettroni a campi esterni che variano lentamente nello spazio rispetto alle dimensioni spaziali Δx del pacchetto d'onda:



4.3 MOTO DI UN ELETTRONE IN UNA BANDE DI ENERGIA

4.3.1 Equazione semiclassica del moto

Tali campi esterni danno origine a forze classiche ordinarie nell'equazione del moto che descrive l'evoluzione della posizione e del vettore d'onda del pacchetto.

Il modello si dice semiclassico in quanto i campi esterni sono trattati classicamente mentre gli stati elettronici di Bloch sono determinati quantisticamente.

Analogamente a quanto accade nell'ottica ondulatoria o nel caso di elettroni liberi, al pacchetto d'onda si può associare una velocità di gruppo definita come:

$$v_g = \frac{d\omega}{dk}$$

La frequenza associata alla funzione d'onda di energia \mathcal{E} dalla teoria quantistica è $\omega = \mathcal{E} / \hbar$, e quindi:

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{d\mathcal{E}}{dk}$$

e più in generale nel caso tridimensionale:

$$\vec{v}_g = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \mathcal{E}(\vec{k})$$

4.3 MOTO DI UN ELETTRONE IN UNA BANDA DI ENERGIA

4.3.1 Equazione semiclassica del moto

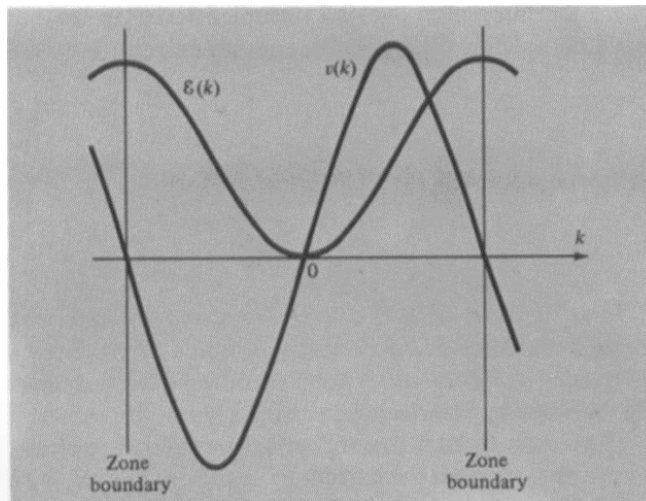
Questa equazione ci dice che un elettrone di Bloch nel solido ha una velocità che dipende dal suo stato \vec{k} .

$$\vec{v}_g = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \varepsilon(\vec{k})$$

In assenza di forze esterne tale velocità \vec{v} rimane costante.

Ricordiamo che l'effetto del reticolo di ioni è già contenuto nel problema in quanto stiamo trattando elettroni di Bloch e abbiamo ricavato le energie delle bande $\varepsilon_n(\vec{k})$ a partire dall'equazione di Schrodinger in cui è contenuto il potenziale cristallino $U(r)$.

Nel caso unidimensionale, per una tipica banda di energia si ha:



La velocità dell'elettrone è nulla sia al centro della prima zona di Brillouin (energia cinetica nulla) che ai confini (perché subisce una riflessione alla Bragg, invertendo il moto)

4.3 MOTO DI UN ELETTRONE IN UNA BANDA DI ENERGIA

4.3.1 Equazione semiclassica del moto

Per studiare la dinamica dell'elettrone nel solido, consideriamo ora l'effetto di una forza esterna \vec{F} sull'elettrone.

Consideriamo il caso unidimensionale.

Il lavoro fatto da questa forza nel tempo δt sull'elettrone sarà $\delta L = F v_g \delta t$.

Tale lavoro risulterà in una variazione $\delta \mathcal{E}$ dell'energia dell'elettrone (assumiamo che tale energia non sia sufficiente a far cambiare banda all'elettrone).

Poiché $\mathcal{E}(k)$, allora:

$$\delta \mathcal{E} = \frac{d\mathcal{E}(k)}{dk} \delta k = \hbar v_g \delta k$$

dove si è usato $v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{d\mathcal{E}}{dk}$.

Sostituendo:

$$\delta L = F v_g \delta t = \delta \mathcal{E} = \hbar v_g \delta k$$

4.3 MOTO DI UN ELETTRONE IN UNA BANDA DI ENERGIA

4.3.1 Equazione semiclassica del moto

$$\delta L = F v_g \delta t = \delta \mathcal{E} = \hbar v_g \delta k$$

da cui:

$$F = \hbar \frac{dk}{dt}$$

Generalizzando per il caso tridimensionale:

$$\vec{F} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt}$$

L'effetto di una forza esterna è quindi di far variare il momento cristallino $\hbar\vec{k}$ dell'elettrone di Bloch secondo una relazione uguale a quella che fa variare l'impulso \vec{p} di un elettrone libero.

Ricordiamo però che $\hbar\vec{k}$ non è l'impulso \vec{p} dell'elettrone nel solido.

4.3 MOTO DI UN ELETTRONE IN UNA BANDA DI ENERGIA

4.3.2 Massa efficace dinamica

Per studiare il moto dell'elettrone nel solido dobbiamo usare entrambe le relazioni:

$$\vec{v}_g = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \mathcal{E}(\vec{k})$$

$$\vec{F} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt}$$

Torniamo al caso unidimensionale:

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{d\mathcal{E}(k)}{dk}$$

$$F = \hbar \frac{dk}{dt}$$

Derivando la prima si ottiene l'espressione per l'accelerazione dell'elettrone:

$$a = \frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2\mathcal{E}(k)}{dt dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2\mathcal{E}(k)}{dk^2} \frac{dk}{dt}$$

4.3 MOTO DI UN ELETTRONE IN UNA BANDA DI ENERGIA

4.3.2 Massa efficace dinamica

Dalla seconda abbiamo:

$$\frac{dk}{dt} = \frac{F}{\hbar}$$

$$\vec{F} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt}$$

L'accelerazione di un elettrone di Bloch soggetto a una forza esterna F soddisfa quindi l'equazione:

$$a = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \mathcal{E}(k)}{dk^2} F$$

$$a = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 \mathcal{E}(k)}{dk^2} \frac{dk}{dt}$$

È evidente che $\left[\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \mathcal{E}(k)}{dk^2} \right]^{-1}$ ha il ruolo di una massa e viene definita massa efficace m^* dell'elettrone di Bloch. La massa efficace dell'elettrone nel solido dipende quindi dallo stato k in cui si trova l'elettrone.

L'equazione del moto diventa:

$$m^*(k)a = F$$

formalmente uguale al caso dell'elettrone libero.

4.3 MOTO DI UN ELETTRONE IN UNA BANDA DI ENERGIA

4.3.2 Massa efficace dinamica

In tre dimensioni, la massa efficace $m^*(\vec{k})$ è un tensore 3x3 di componenti

$$m^*_{ij}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2\mathcal{E}(k)}{dk_i dk_j}}$$

$$m^*(k) = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2\mathcal{E}(k)}{dk^2}}$$

Osserviamo che, nel caso di una relazione di dispersione non isotropa, l'accelerazione dell'elettrone può avere una direzione diversa da quella della forza esterna.

Riassumendo:

L'elettrone nel solido si muove sotto l'effetto delle forze esterne e interne (generate dal reticolo di ioni).

L'effetto delle forze interne è contenuto nel valore

$$m^*(k) = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2\mathcal{E}(k)}{dk^2}}$$

che dipende dalle proprietà del reticolo attraverso la forma delle bande di energia $\mathcal{E}_n(\vec{k})$.

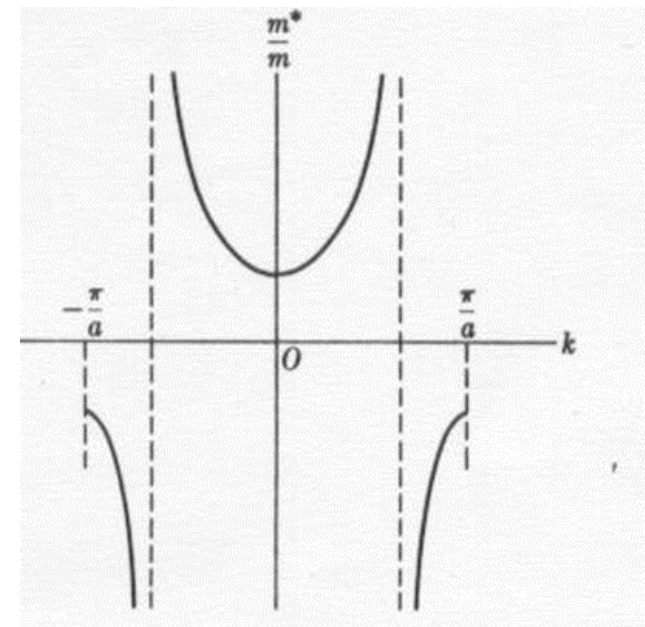
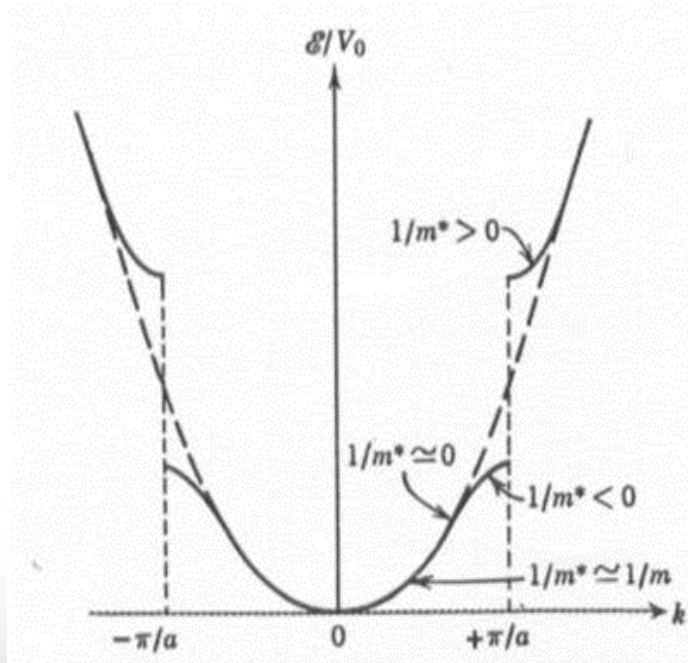
4.3 MOTO DI UN ELETTRONE IN UNA BANDE DI ENERGIA

4.3.3 Approssimazione parabolica

Una volta nota la funzione $\mathcal{E}_n(\vec{k})$ conosciamo anche il valore della massa efficace dell'elettrone nello stato di Bloch \vec{k} .

Nella figura seguente vediamo come varia la massa efficace dell'elettrone data una particolare forma dell'energia di banda:

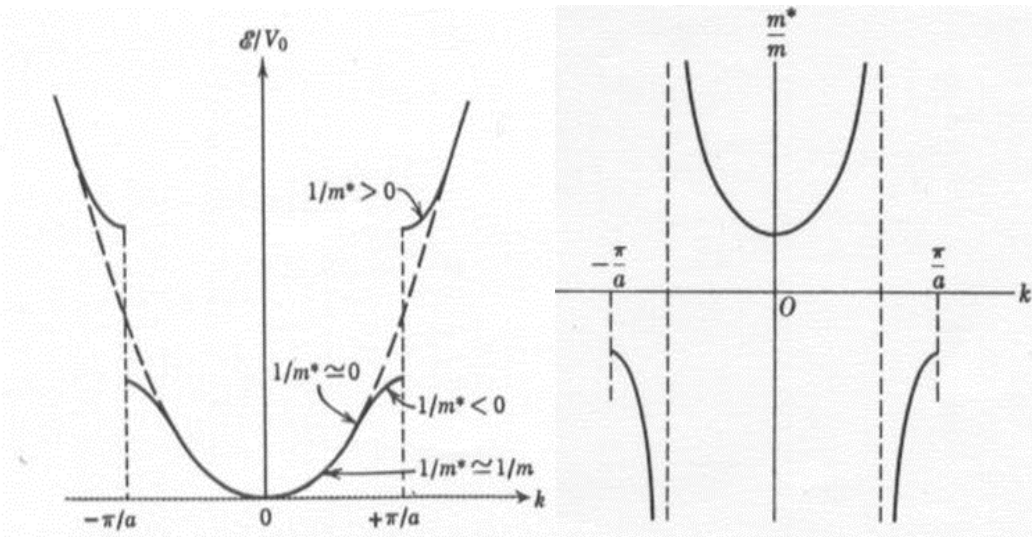
$$m^*(k) = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2\mathcal{E}(k)}{dk^2}}$$



4.3 MOTO DI UN ELETTRONE IN UNA BANDE DI ENERGIA

4.3.3 Approssimazione parabolica

- $m^* > 0$ sul fondo di una banda: l'elettrone viene accelerato nello stesso verso della forza esterna e del caso libero;
- $m^* < 0$ in cima alla banda: l'elettrone viene accelerato in direzione opposta rispetto alla forza esterna e al caso libero;
- $m^* = \infty$ nei punti di flesso dell'energia.



Vicino a un minimo o a un massimo della curva dell'energia energia la relazione di dispersione $\mathcal{E}(k)$ può essere approssimata con una parabola

$$\mathcal{E}(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

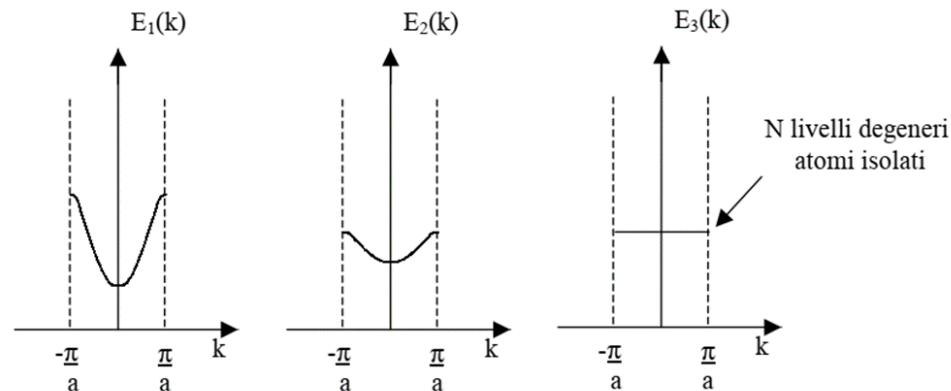
4.3 MOTO DI UN ELETTRONE IN UNA BANDE DI ENERGIA

4.3.3 Approssimazione parabolica

Per descrivere le proprietà degli elettroni che sono in stati vicino a un minimo o un massimo si può utilizzare quindi uno schema di elettrone libero in cui la massa efficace per effetto del reticolo è differente da quella dell'elettrone.

Anche nel caso dei semiconduttori è possibile utilizzare masse efficaci costanti in quanto, come vedremo in seguito, i portatori sono in stati prossimi al minimo della banda di conduzione e al massimo della banda di valenza.

Osserviamo infine che il valore assoluto della massa efficace è tanto più grande quanto più è piatta la relazione di dispersione $\mathcal{E}(k)$. Questo significa che quanto più è piatta la relazione di dispersione più è difficile far muovere gli elettroni nel solido.



$$m^*_{1(0)} < m^*_{2(0)} < m^*_{3(0)} = \infty$$

4.3 MOTO DI UN ELETTRONE IN UNA BANDA DI ENERGIA

4.3.3 Approssimazione parabolica

In un semiconduttore a gap diretto con gli estremi delle bande al centro della zona di Brillouin le bande hanno la struttura mostrata in Figura:

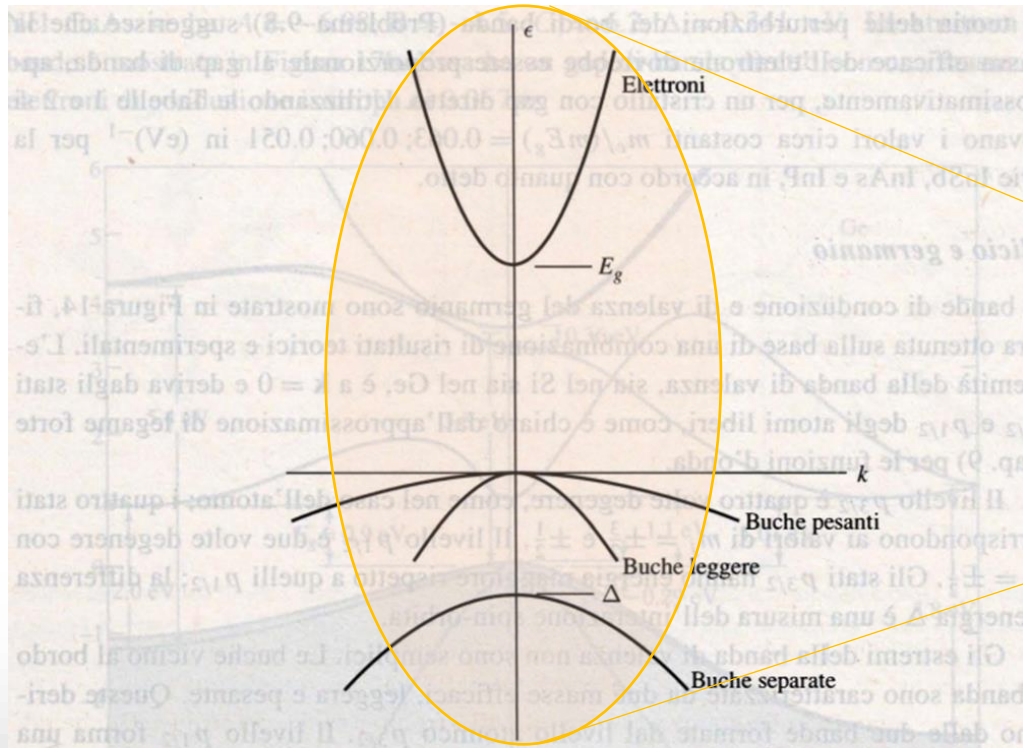
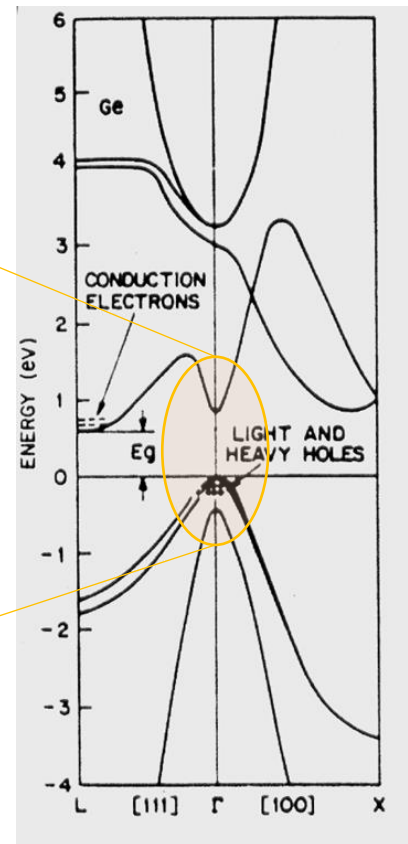


Figura 13 Visione semplificata della struttura dei bordi di banda per un semiconduttore a gap diretto.



4.3 MOTO DI UN ELETTRONE IN UNA BANDA DI ENERGIA

4.3.3 Approssimazione parabolica

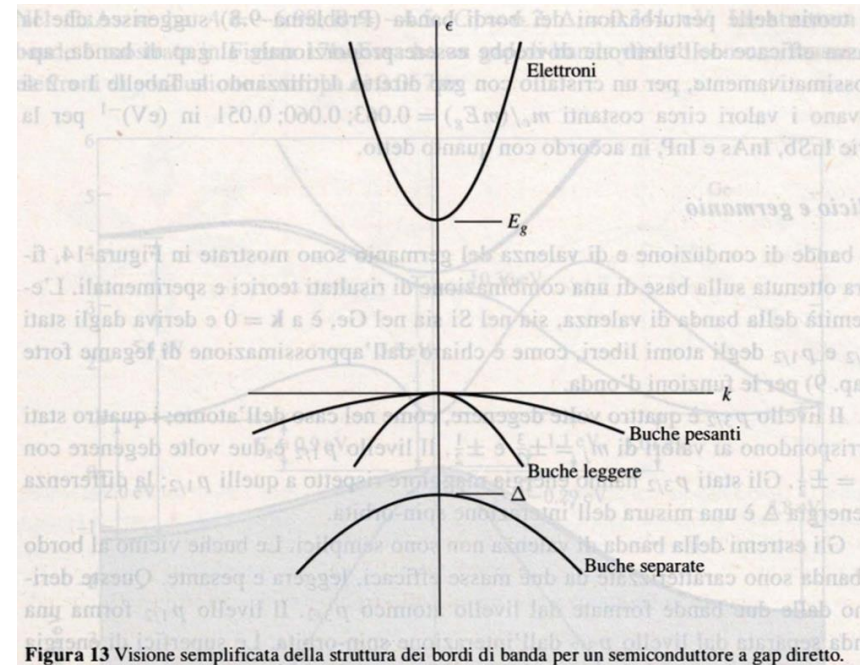
L'estremità della banda di conduzione è parabolica, con massa efficace m_e

$$E_C = E_G + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$$

referita all'estremo della banda di valenza.

Le bande di valenza sono tipicamente triple vicino all'estremità, con le bande di buche pesanti bp e leggere bl degeneri al centro, e una banda bso separata dalla separazione spin-orbita Δ :

$$\varepsilon_{bp} = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{bp}} \quad \varepsilon_{bl} = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{bl}} \quad \varepsilon_{bso} = -\Delta - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{bso}}$$



4.4 CONCENTRAZIONE DEI PORTATORI ALL'EQUILIBRIO TERMICO

4.4.1 Portatori intrinseci

Ad ogni temperatura sopra lo zero assoluto, l'ininterrotta agitazione termica provoca l'eccitazione di elettroni dalla banda di valenza alla banda di conduzione, con la generazione di un ugual numero di lacune nella banda di valenza.

Un **semiconduttore intrinseco** è un semiconduttore che contiene una quantità relativamente piccola di impurità a confronto del numero di elettroni e di lacune generati termicamente.

Per determinare la concentrazione degli elettroni in un semiconduttore intrinseco, bisogna determinare dapprima la densità degli elettroni compresi entro un intervallo infinitesimo di energia dE .

Tale concentrazione $n(E)$ è il prodotto della densità degli stati energetici permessi per unità di volume $N(E)$ e dalla probabilità $f(E)$ che questo intervallo di energie sia occupato.

Quindi la concentrazione degli elettroni nella banda di conduzione si ottiene integrando il prodotto $N(E)f(E)dE$ dall'estremo inferiore della banda di conduzione E_C (che per semplicità si pone uguale a 0) all'estremo superiore E_{sup} :

4.4 CONCENTRAZIONE DEI PORTATORI ALL'EQUILIBRIO TERMICO

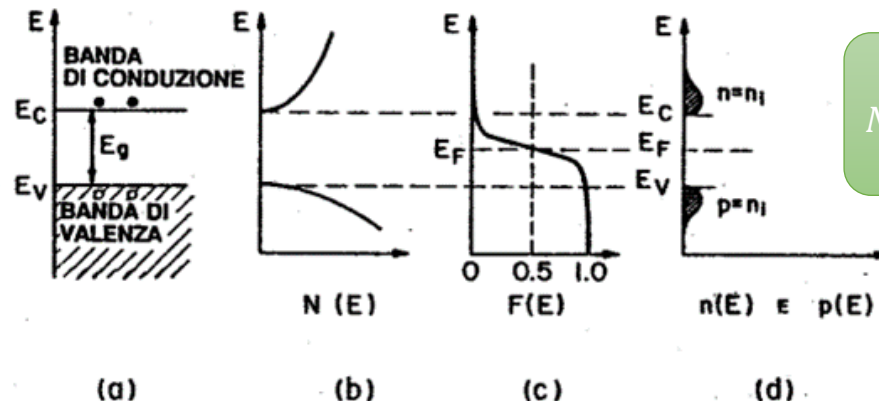
4.4.1 Portatori intrinseci

$$n = \int_0^{E_{sup}} N(E) f(E) dE$$

La probabilità che uno stato elettronico con energia E si occupato abbiamo visto essere dato dalla distribuzione di Fermi:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{KT}}}$$

La concentrazione dei portatori può essere ottenuto in via grafica:



$$N(\epsilon) = \frac{D(\epsilon)}{V} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\epsilon}$$

Fig. 1.15 Semiconduttore intrinseco. (a) Diagramma schematico delle bande. (b) Densità degli stati. (c) Funzione di distribuzione di Fermi. (d) Concentrazione dei portatori.

4.4 CONCENTRAZIONE DEI PORTATORI ALL'EQUILIBRIO TERMICO

4.4.1 Portatori intrinseci

Nella banda di conduzione il numero di stati permessi è elevato. Tuttavia, in un semiconduttore intrinseco vi sono pochi elettroni nella banda di conduzione, poiché la probabilità che questi stati siano occupati da un elettrone è piccola.

Anche nella banda di valenza si trova un gran numero di stati permessi, ma la contrario del caso precedente, la maggior parte di questi stati è occupata da elettroni. Cioè, la probabilità che un elettrone occupi uno stato è prossima all'unità. Nella banda di valenza gli stati non occupati da elettroni, cioè le lacune, sono pochi.

Poiché $f(E)$ è una funzione esponenziale decrescente di E , l'estremo superiore di integrazione si può sostituire con l'infinito.

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{KT}}}$$
$$n = \int_0^{E_{sup}} N(E)f(E)dE$$

Inoltre, poiché il livello di Fermi E_F è situato in prossimità del centro della banda proibita, quindi la distribuzione di Fermi si può approssimare:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{KT}}} \simeq e^{-\frac{E-E_F}{KT}}$$

4.4 CONCENTRAZIONE DEI PORTATORI ALL'EQUILIBRIO TERMICO

4.4.1 Portatori intrinseci

Quindi, sostituendo l'espressione di $N(E)$ e $f(E)$ si ottiene:

$$n = 4\pi \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \sqrt{E} e^{-\frac{E-E_F}{KT}} dE$$

con m_e massa efficace dell'elettrone.

Ponendo $x = \frac{E-E_F}{KT}$, l'integrale diventa:

$$n = 4\pi \left(\frac{2m_e}{h^2} KT \right)^{3/2} e^{\frac{E_F}{KT}} \int_0^\infty \sqrt{x} e^{-x} dx$$

L'integrale: $\int_0^\infty \sqrt{x} e^{-x} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ e quindi:

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m_e KT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\frac{E_F}{KT}}$$

$$f(E) = e^{-\frac{E-E_F}{KT}}$$
$$N(E) = \frac{D(E)}{V} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}$$
$$n = \int_0^\infty N(E) f(E) dE$$

4.4 CONCENTRAZIONE DEI PORTATORI ALL'EQUILIBRIO TERMICO

4.4.1 Portatori intrinseci

Riferendo ora il fondo della banda di conduzione al valore corretto E_C si ottiene la concentrazione degli elettroni nella banda di conduzione:

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m_e K T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_C - E_F}{K T}} = N_C e^{-\frac{E_C - E_F}{K T}}$$

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m_e K T}{h^2} \right)^{3/2} e^{\frac{E_F}{K T}}$$

dove $N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_e K T}{h^2} \right)^{3/2}$ è la densità degli stati nella banda di conduzione.

A temperatura ambiente:

$$N_C = 2.8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ per il silicio}$$

$$N_C = 4.7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ per l'arseniuro di gallio}$$

La concentrazione p delle lacune nella banda di valenza si può determinare in maniera analoga:

4.4 CONCENTRAZIONE DEI PORTATORI ALL'EQUILIBRIO TERMICO

4.4.1 Portatori intrinseci

$$p = 2 \left(\frac{2\pi m_h KT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_F - E_V}{KT}} = N_V e^{-\frac{E_F - E_V}{KT}}$$

con m_h massa efficace della lacuna dove $N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_h KT}{h^2} \right)^{3/2}$ è la densità degli stati nella banda di valenza.

A temperatura ambiente:

$$N_V = 1.04 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ per il silicio}$$

$$N_V = 7.0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ per l'arseniuro di gallio}$$

In un semiconduttore intrinseco, per come è definito, il numero degli elettroni per unità di volume nella banda di conduzione è uguale al numero delle lacune per unità di volume nella banda di valenza, ovvero:

$$n = p = n_i$$

dove n_i è la concentrazione dei portatori intrinseci.

4.4 CONCENTRAZIONE DEI PORTATORI ALL'EQUILIBRIO TERMICO

4.4.1 Portatori intrinseci

Quindi eguagliando le due espressioni per n e p , si ha:

$$N_C e^{-\frac{E_C - E_F}{KT}} = N_V e^{-\frac{E_F - E_V}{KT}}$$

$$\frac{N_C}{N_V} = e^{\frac{-2E_F + E_V + E_C}{KT}}$$

$$\ln \frac{N_C}{N_V} = \frac{-2E_F + E_V + E_C}{KT}$$

Da cui:

$$E_F = \frac{E_V + E_C}{2} + \frac{KT}{2} \ln \frac{N_C}{N_V}$$

Da cui sostituendo le espressioni per N_C e N_V , si ha:

$$E_F = \frac{E_V + E_C}{2} + \frac{3KT}{4} \ln \frac{m_e}{m_h}$$

$$n = N_C e^{-\frac{E_C - E_F}{KT}}$$
$$p = N_V e^{-\frac{E_F - E_V}{KT}}$$

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_e KT}{h^2} \right)^{3/2}$$

$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_h KT}{h^2} \right)^{3/2}$$

4.4 CONCENTRAZIONE DEI PORTATORI ALL'EQUILIBRIO TERMICO

4.4.1 Portatori intrinseci

$$E_F = \frac{E_V + E_C}{2} + \frac{3KT}{4} \ln \frac{m_e}{m_h}$$

A temperatura ambiente, il secondo termine della somma risulta molto inferiore al primo: quindi il livello di Fermi intrinseco E_i si trova al centro della banda proibita.

La concentrazione dei portatori intrinseci si determina con l'equazione:

$$np = n_i^2$$

ovvero:

$$n_i^2 = N_C N_V e^{-\frac{E_g}{KT}}$$

$$n = N_C e^{-\frac{E_C - E_F}{KT}}$$

$$p = N_V e^{-\frac{E_F - E_V}{KT}}$$

da cui:

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} e^{-\frac{E_g}{2KT}}$$

dove ovviamente $E_g = E_C - E_V$.

4.4 CONCENTRAZIONE DEI PORTATORI ALL'EQUILIBRIO TERMICO

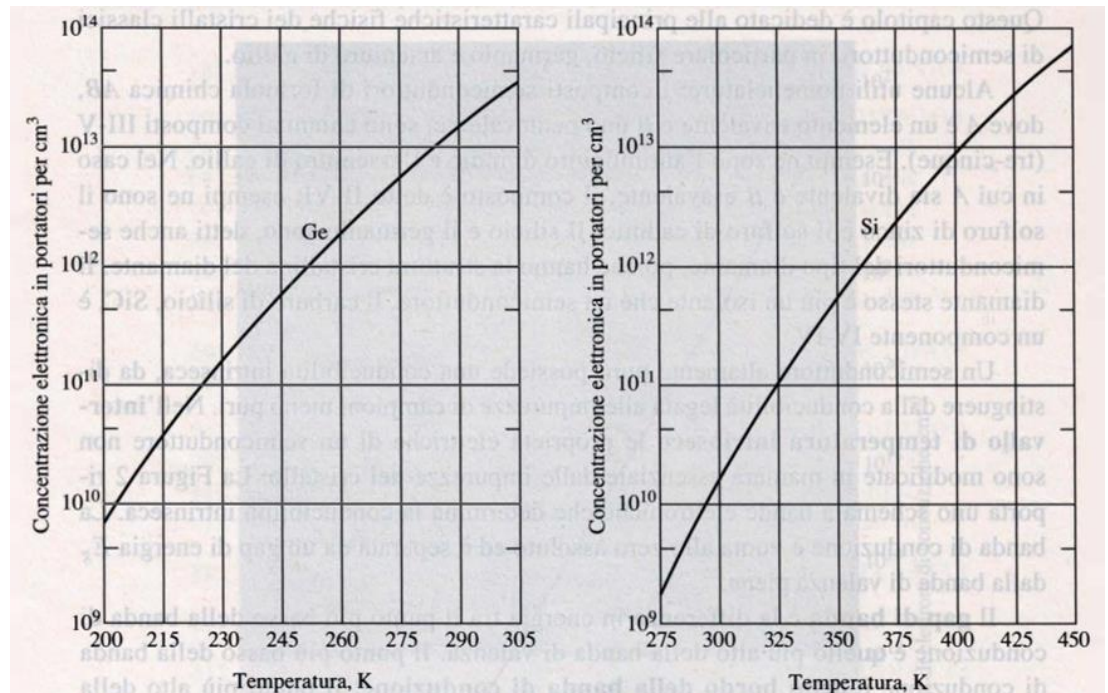
4.4.1 Portatori intrinseci

Questa relazione è detta anche legge dell'azione di massa e vale in condizioni di equilibrio termodinamico sia per semiconduttori intrinseci che per quelli estrinseci.

In un semiconduttore estrinseco, l'aumento del numero dei portatori di un tipo tende a far ridurre il numero dei portatori dell'altro tipo a causa della ricombinazione, pertanto il prodotto delle concentrazioni dei due tipo di portatori per una data temperatura resterà costante.

La concentrazione intrinseca a una data temperatura è maggiore nel Ge rispetto al Si perché il gap di energia è minore nel germanio che nel silicio.

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} e^{-\frac{E_g}{2KT}}$$



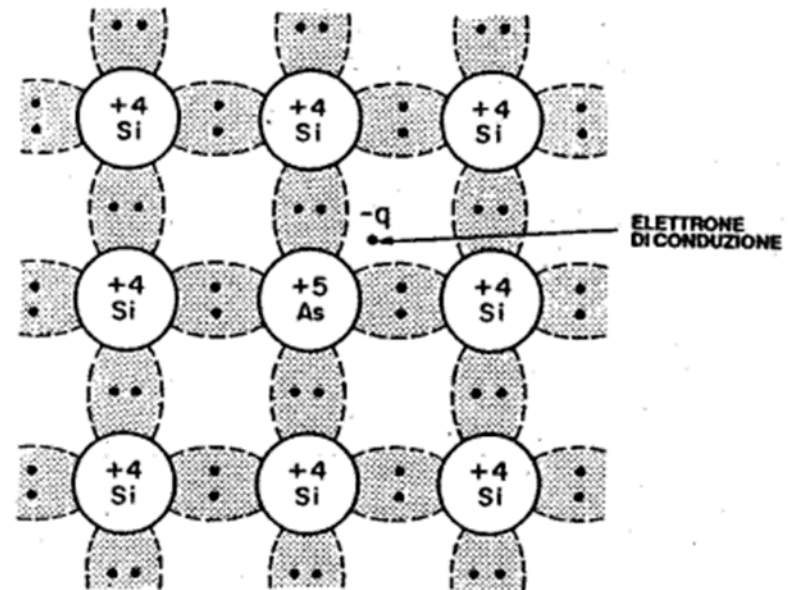
4.4 CONCENTRAZIONE DEI PORTATORI ALL'EQUILIBRIO TERMICO

4.4.2 Donori e accettori

Se si introducono in un semiconduttore delle impurità, il semiconduttore diventa estrinseco o drogato e si introducono i livelli energetici delle impurità.

La Figura mostra schematicamente cosa accade quando un atomo di silicio è rimpiazzato o sostituito da un atomo di arsenico con cinque elettroni di valenza.

L'atomo di arsenico forma legami covalenti con i quattro atomi di silicio adiacenti: il quinto elettrone diventa un elettrone di conduzione, che è donato alla banda di conduzione.

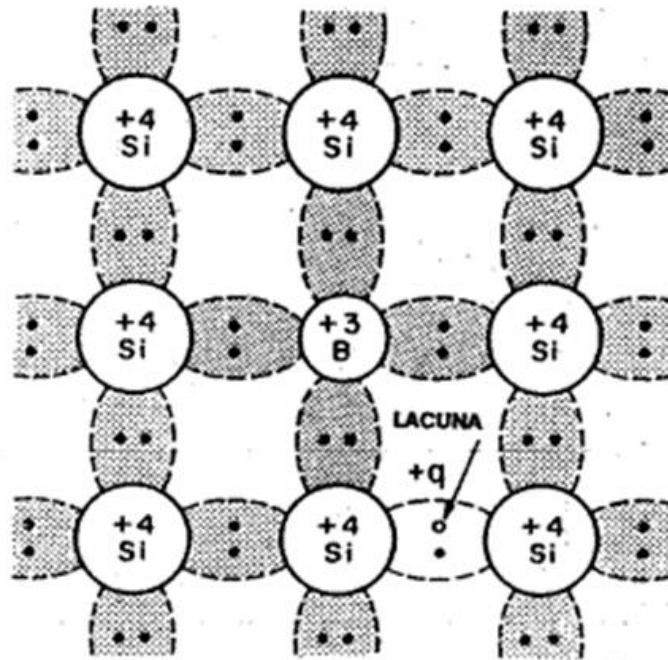


L'aggiunta di portatori di carica negativa rende il silicio di tipo n , e l'atomo di arsenico è detto un **donore**.

4.4 CONCENTRAZIONE DEI PORTATORI ALL'EQUILIBRIO TERMICO

4.4.2 Donori e accettori

Similmente, la Figura mostra che, quando si sostituisce un atomo di silicio con un atomo di boro con tre elettroni di valenza, un ulteriore elettrone viene accettato per formare i quattro legami covalenti attorno all'atomo di boro: nella banda di valenza si è generata una lacuna carica positivamente.



Si ha così un semiconduttore di tipo *p*, e il boro è un **accettore**.

4.4 CONCENTRAZIONE DEI PORTATORI ALL'EQUILIBRIO TERMICO

4.4.2 Donori e accettori

Il modo più semplice di calcolare i livelli di energia delle impurità è usare il modello dell'atomo di idrogeno.

Si può stimare l'energia di ionizzazione E_D per un donore partendo dall'espressione generale dei livelli energetici di un atomo di idrogeno isolato forniti dal modello di Bohr:

$$E_H = -\frac{m_0 q^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$

dove m_0 è la massa dell'elettrone libero, q carica dell'elettrone, ε_0 permittività dello spazio libero, n numero intero positivo.

Sostituendo m_0 con la massa efficace dell'elettrone m_e ed ε_0 con la permittività del semiconduttore ε_s :

$$E_D = \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_s}\right)^2 \left(\frac{m_e}{m_0}\right) E_H$$

L'energia di ionizzazione per atomi donori (misurata a partire dal bordo della banda di conduzione) vale 0.025 eV per il silicio e 0.007 eV per l'arseniuro di gallio.

4.4 CONCENTRAZIONE DEI PORTATORI ALL'EQUILIBRIO TERMICO

4.4.2 Donori e accettori

Nell'approssimazione dell'atomo di idrogeno, il calcolo del livello di ionizzazione degli accettori è simile a quello svolto per i donori.

Si considera la banda di valenza incompleta come una banda piena, più una lacuna posta nel campo centrale di forze creato dall'accettore carico negativamente.

L'energia di ionizzazione così calcolata, misurata dal bordo della banda di valenza vale 0.05 eV per il silicio.

Il semplice modello dell'atomo di idrogeno non è in grado di tenere in conto in modo dettagliato dei livelli profondi nei semiconduttori, cioè dei livelli con energie di ionizzazione approssimativamente maggiori di $3KT$.

Nel caso di donori con livelli poco profondi nel silicio e nell'arseniuro di gallio, è normalmente sufficiente l'energia termica per fornire la quantità E_D necessaria per ionizzare a temperatura ambiente tutte le impurità donatrici, e quindi rifornire di un egual numero di elettroni la banda di conduzione.

Tale condizione viene detta ionizzazione completa.

4.4 CONCENTRAZIONE DEI PORTATORI ALL'EQUILIBRIO TERMICO

4.4.3 Concentrazione portatori estrinseci

In condizioni di ionizzazione completa si può scrivere la concentrazione degli elettroni con l'approssimazione:

$$n = N_D$$

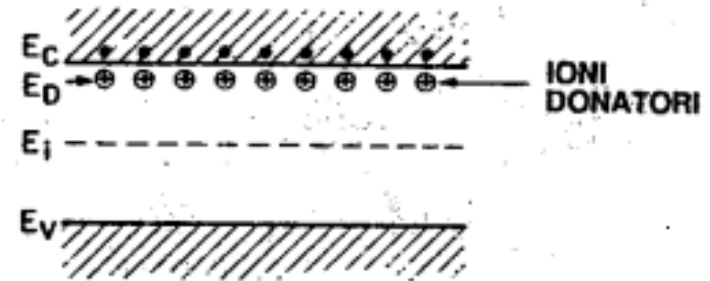
dove N_D è la concentrazione dei donori.

Sostituendo nell'espressione $n = N_C e^{-\frac{E_C - E_F}{KT}}$, si ottiene:

$$E_C - E_F = KT \ln \left(\frac{N_C}{N_D} \right)$$

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_e KT}{h^2} \right)^{3/2}$$

Quindi, tanto più alta è la concentrazione dei donori, tanto più piccola è la differenza energetica $E_C - E_F$ e tanto più il livello di Fermi si sposterà verso l'estremo inferiore della banda di conduzione.



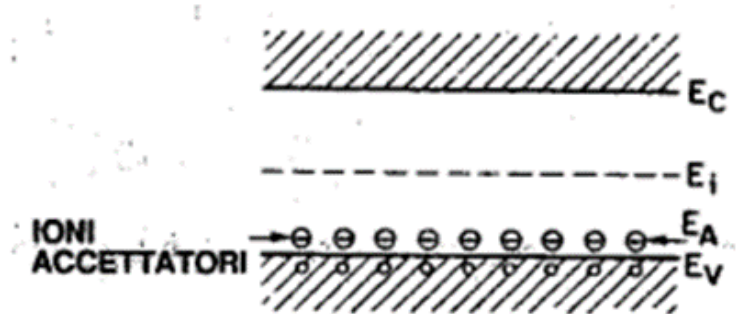
4.4 CONCENTRAZIONE DEI PORTATORI ALL'EQUILIBRIO TERMICO

4.4.3 Concentrazione portatori estrinseci

Analogamente, per accettori poco profondi, se vi è ionizzazione completa la concentrazione delle lacune si può valutare come:

$$p = N_A$$

dove N_A è la concentrazione degli accettori.



Analogamente come prima, il livello di Fermi sarà:

$$E_F - E_V = KT \ln \left(\frac{N_V}{N_A} \right)$$

Tanto più alta è la densità degli accettori, tanto più il livello di Fermi si avvicinerà al bordo superiore della banda di valenza.

4.4 CONCENTRAZIONE DEI PORTATORI ALL'EQUILIBRIO TERMICO

4.4.3 Concentrazione portatori estrinseci

Per rispetto della legge di azione di massa, il prodotto di n e p deve essere lo stesso che nel semiconduttore intrinseco, ovvero $np = n_i^2$.

È utile esprimere le concentrazioni degli elettroni e delle lacune in funzione della concentrazione dei portatori intrinseci n_i e del livello di Fermi intrinseco E_i .

Partendo dall'espressione trovata per un semiconduttore estrinseco:

$$N_D = n = N_C e^{-\frac{E_C - E_F}{KT}}$$

Aggiungiamo e sottraiamo E_i al numeratore dell'esponenziale:

$$n = N_C e^{-\frac{E_C - E_i}{KT}} e^{\frac{E_F - E_i}{KT}} = n_i e^{\frac{E_F - E_i}{KT}}$$

essendo $n_i = N_C e^{-\frac{E_C - E_i}{KT}}$.

Analogamente per le lacune:

$$p = N_V e^{-\frac{E_F - E_V}{KT}} = n_i e^{\frac{E_i - E_F}{KT}}$$

4.4 CONCENTRAZIONE DEI PORTATORI ALL'EQUILIBRIO TERMICO

4.4.3 Concentrazione portatori estrinseci

Se sono presenti simultaneamente impurità donatrici e accettatrici, il tipo di conducibilità del semiconduttore è determinato dal tipo di impurità presente con concentrazione superiore.

Il livello di Fermi varia in modo da preservare la neutralità della carica, cioè la condizione per cui la carica totale negativa (dovuta a elettroni e accettori ionizzati) deve essere uguale alla carica totale positiva (legata alle lacune e ai donori ionizzati)

$$n + N_A = p + N_D$$

Combinandola con $np = n_i^2$, si ottengono le espressioni delle concentrazioni degli elettroni e delle lacune in un semiconduttore di tipo n :

$$n_n = \frac{1}{2} \left[N_D - N_A + \sqrt{(N_D - N_A)^2 + 4n_i^2} \right] \quad p_n = \frac{n_i^2}{n_n}$$

Il pedice n si riferisce al semiconduttore di tipo n . Gli elettroni sono i portatori dominanti, e quindi vengono detti portatori di maggioranza, mentre le lacune nel semiconduttore di tipo n sono detti portatori di minoranza.

4.4 CONCENTRAZIONE DEI PORTATORI ALL'EQUILIBRIO TERMICO

4.4.3 Concentrazione portatori estrinseci

In modo analogo si ottengono le concentrazioni delle lacune (portatori maggioritari) e degli elettroni (portatori minoritari) di un semiconduttore di tipo p :

$$p_p = \frac{1}{2} \left[N_A - N_D + \sqrt{(N_A - N_D)^2 + 4n_i^2} \right] \quad n_p = \frac{n_i^2}{p_p}$$

Il pedice p si riferisce al semiconduttore di tipo p .

L'entità della concentrazione netta delle impurità $|N_A - N_D|$ è di solito superiore alla concentrazione intrinseca dei portatori n_i .

Pertanto le relazioni precedenti si semplificano:

$$\begin{aligned} n_n &\simeq N_D - N_A && \text{se } N_D > N_A \\ p_p &\simeq N_A - N_D && \text{se } N_A > N_D \end{aligned}$$

Combinando le espressioni trovate per n_n e n_p , con:

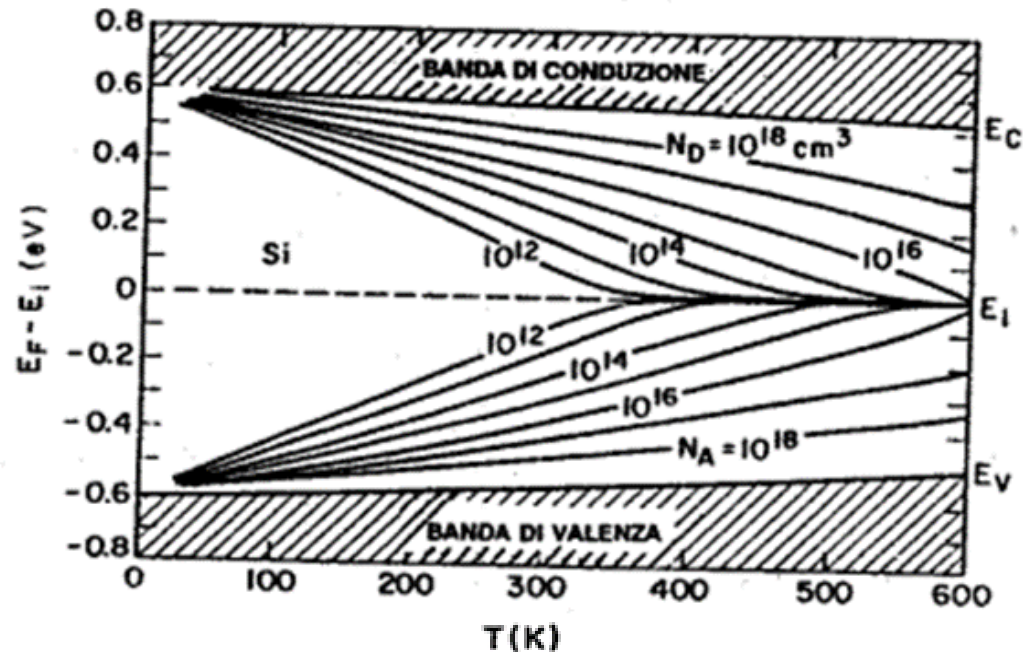
$$n = N_C e^{-\frac{E_C - E_F}{KT}}$$

$$p = N_V e^{-\frac{E_F - E_V}{KT}}$$

4.4 CONCENTRAZIONE DEI PORTATORI ALL'EQUILIBRIO TERMICO

4.4.3 Concentrazione portatori estrinseci

si può calcolare la posizione del livello di Fermi in funzione della temperatura per una data densità di accettori o di donori:



Nella figura è anche rappresentata la variazione dell'ampiezza della banda proibita con la temperatura. Si noti come, man mano che la temperatura cresce, il livello di Fermi si approssimi al livello intrinseco, cioè il semiconduttore tenda diventare intrinseco.

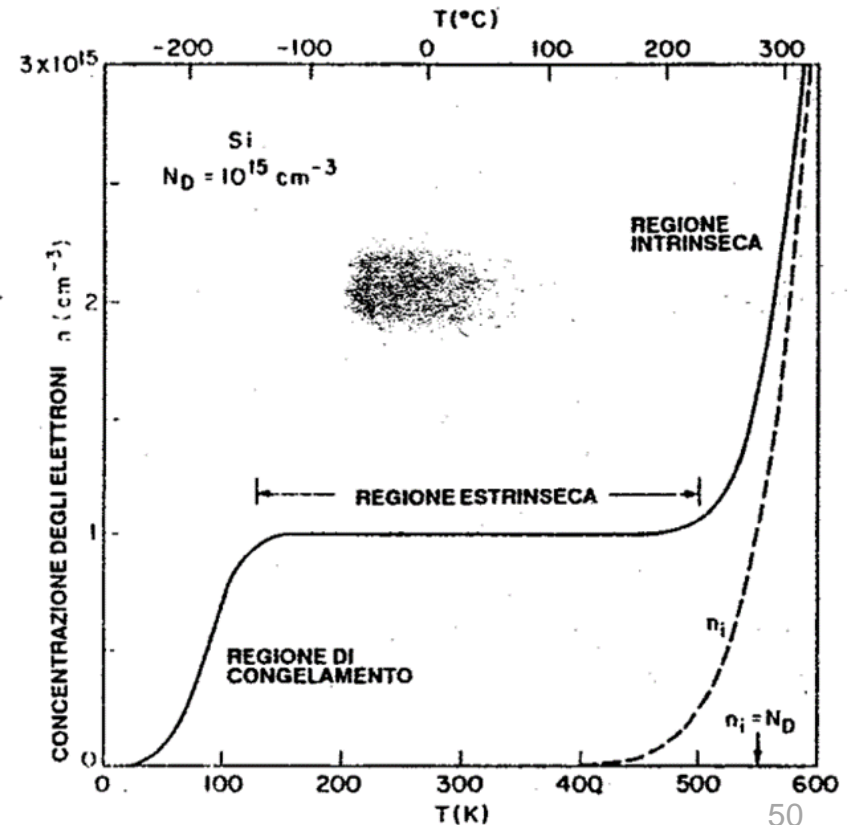
4.4 CONCENTRAZIONE DEI PORTATORI ALL'EQUILIBRIO TERMICO

4.4.3 Concentrazione portatori estrinseci

La Figura rappresenta il grafico della densità degli elettroni in funzione della temperatura per un semiconduttore in cui la concentrazione dei donori è $N_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

A bassa temperatura l'energia termica nel cristallo non è sufficiente a ionizzare tutte le impurità donatrici presenti.

Alcuni elettroni sono congelati al livello dei donori e quindi la concentrazione degli elettroni è inferiore alla densità dei donori.



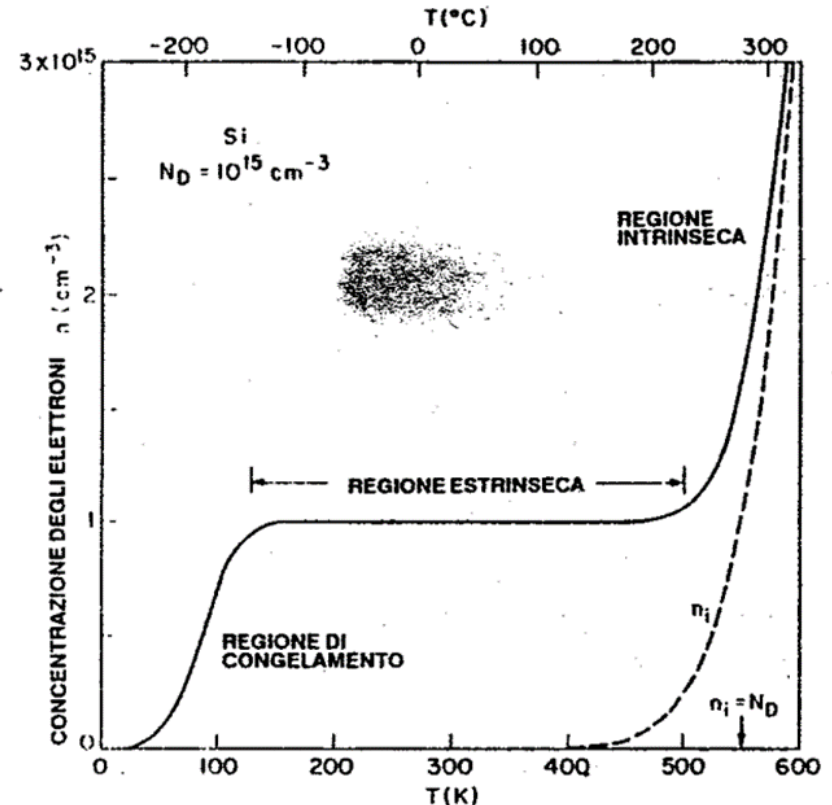
4.4 CONCENTRAZIONE DEI PORTATORI ALL'EQUILIBRIO TERMICO

4.4.3 Concentrazione portatori estrinseci

Aumentando ulteriormente la temperatura, la concentrazione degli elettroni resta sostanzialmente costante per un'ampia escursione di temperatura. Si tratta della regione estrinseca.

Aumentando ancora di più la temperatura, si raggiunge un punto in cui la concentrazione dei portatori intrinseci diventa confrontabile con la concentrazione dei donori.

Oltre questo punto il semiconduttore diventa intrinseco.



La temperatura alla quale il semiconduttore diventa intrinseco dipende dalla densità delle impurità, e si può determinare nella Figura seguente ponendo la concentrazione delle impurità uguale a n_i .

4.5 PROBLEMI

ESERCIZIO 1

L'antimoniuro di indio ha un energy gap pari a $E_g = 0.23 \text{ eV}$, costante dielettrica $k = 18$ e massa efficace dell'elettrone $m_e = 0.015 m_0$. Calcolare:

- l'energia di ionizzazione dei donori
- il raggio dell'orbita dello stato fondamentale
- la concentrazione di donori minima per la quale gli effetti di sovrapposizione tra le orbite di impurezze adiacenti sono apprezzabili:

a) Abbiamo stimato l'energia di ionizzazione E_D per un donore partendo dall'espressione generale dei livelli energetici E_H di un atomo di idrogeno isolato forniti dal modello di Bohr:

$$E_D = \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_s} \right)^2 \left(\frac{m_e}{m_0} \right) E_H$$

Essendo ϵ_0 permittività dello spazio libero ed ϵ_s la permittività del semiconduttore, allora la costante dielettrica k sarà:

4.5 PROBLEMI

$$k = \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_0}$$

e quindi:

$$E_D = 0.015 \left(\frac{1}{k} \right)^2 E_H$$

$$E_D = \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_s} \right)^2 \left(\frac{m_e}{m_0} \right) E_H$$
$$m_e = 0.015 m_0$$

Sapendo che $E_H = 13.6 \text{ eV}$:

$$E_D = 0.015 \left(\frac{1}{18} \right)^2 13.6 \text{ eV} = 6.3 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$$

b) Il raggio r_D dell'orbita dello stato fondamentale dell'impurezza può essere calcolato a partire dal raggio r_H del livello fondamentale dell'atomo di idrogeno (raggio di Bohr):

$$r_H = \frac{\hbar^2 4\pi\varepsilon_0}{m_0 e^2}$$

Come fatto per l'energia di ionizzazione possiamo ottenere il raggio del livello fondamentale dell'impurezza sostituendo $m_0 \rightarrow m_e$ e $\varepsilon_0 \rightarrow \varepsilon_s$

4.5 PROBLEMI

Così facendo possiamo esprimere r_D in termini di r_H :

$$r_D = \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_0} \frac{m_0}{m_e} r_H = k \frac{m_0}{m_e} r_H$$

$$r_H = \frac{\hbar^2 4\pi\varepsilon_0}{m_0 e^2}$$

$$m_0 \rightarrow m_e$$

$$\varepsilon_0 \rightarrow \varepsilon_s$$

Sapendo che $r_H = 5.3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$:

$$r_D = 18 \frac{1}{0.015} 5.3 \cdot 10^{-9} \text{ cm} = 6.4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$$

c) La concentrazione minima per la quale gli effetti di sovrapposizione sono apprezzabili non può che essere calcolata come un fattore geometrico.

Assumendo che ciascun atomo donore ha un volume V_D pari alla sfera di raggio r_D , il numero minimo di donori N_{min} al di sopra del quale posso considerare sovrapposizioni apprezzabili sarà proporzionale al rapporto tra il volume totale V del cristallo e V_D :

$$N_{min} \approx \frac{V}{V_D}$$

4.5 PROBLEMI

Quindi la concentrazione di donori minima n_{min} per la quale gli effetti di sovrapposizione tra le orbite di impurezze adiacenti sono apprezzabili possiamo esprimerla come :

$$n_{min} = \frac{N_{min}}{V} \approx \frac{1}{V_D}$$

$$N_{min} \approx \frac{V}{V_D}$$

Essendo:

$$V_D = \frac{4}{3} \pi r_D^3$$

si avrà:

$$n_{min} \approx \frac{3}{4\pi r_D^3} = \frac{3}{4 \cdot 3.14 \cdot (6.4 \cdot 10^{-6})^3 \text{ cm}^3} = 9.1 \cdot 10^{14} \frac{\text{atomi}}{\text{cm}^3}$$