

Estructura de la Materia 2

Clase 13 - Teoría

Docentes

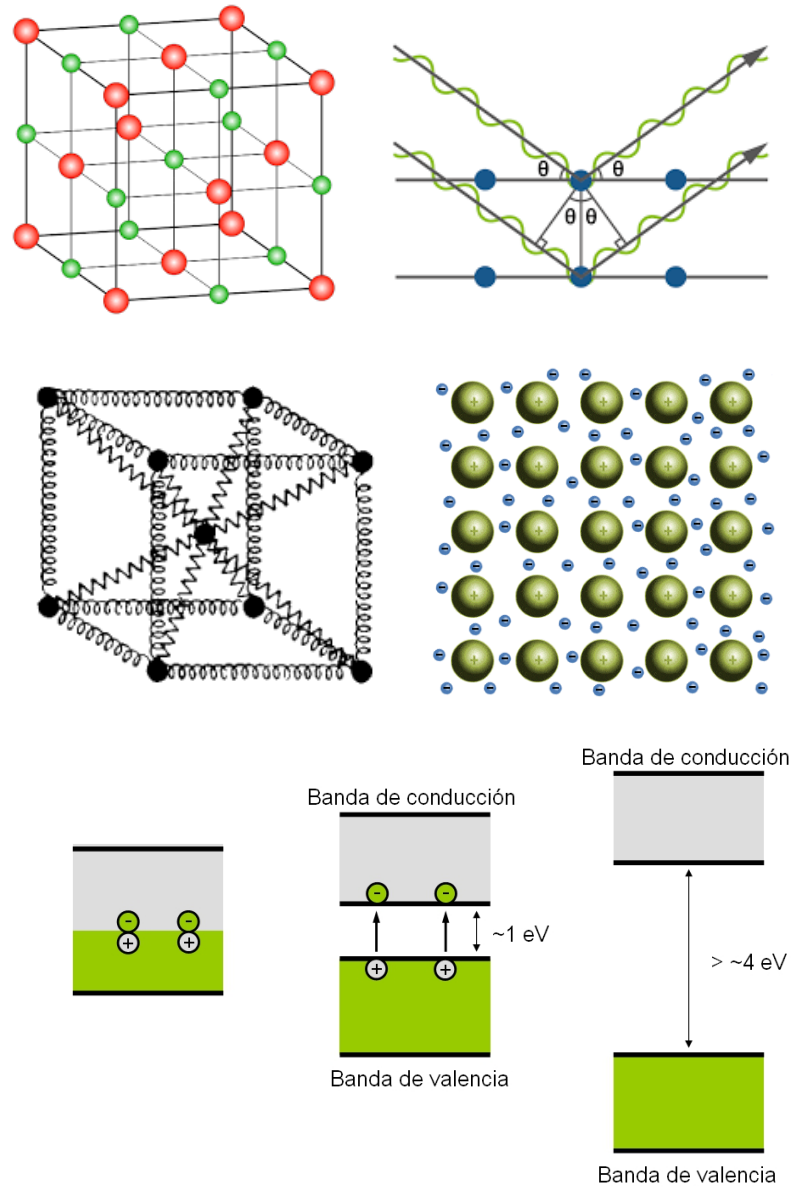
Gustavo Grinblat, Mariano Marziali Bermúdez, Tomás Bortolin

Departamento de Física, FCEN, UBA - 1er Cuatrimestre, 2020

Web: <http://materias.df.uba.ar/edlm2a2020c1>

Programa de la materia

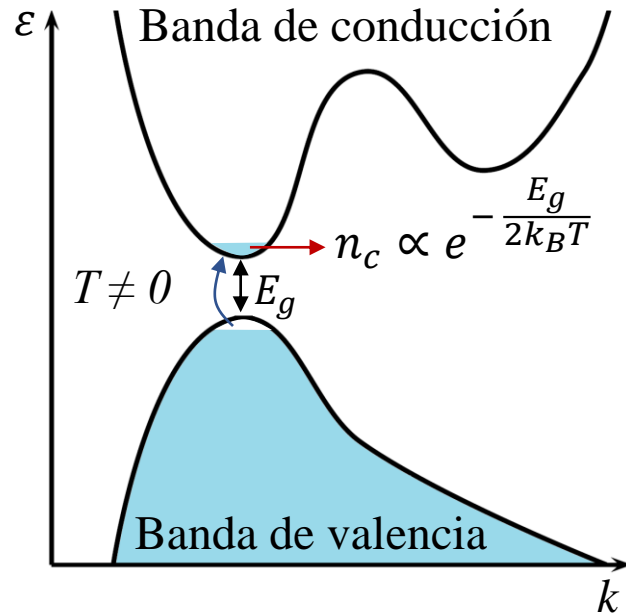
- Red cristalina y red recíproca ✓
- Difracción de rayos X ✓
- Cohesión en sólidos ✓
- Vibraciones, fonones y propiedades térmicas ✓
- Electrones en sólidos ✓
- Semiconductores
 - ↳ Semiconductor intrínseco
 - ↳ Semiconductor extrínseco
 - ↳ Juntura semiconductor



Semiconductores

Semiconductor y aislante

Si el sólido presenta un ancho de banda prohibida (de energía $E_g > 0$) entre el estado ocupado más energético y el primer estado disponible, entonces es un aislante si $E_g > 4$ eV, y un semiconductor si $E_g < 4$ eV.



Compuesto	E_g (eV)	Compuesto	E_g	Compuesto	E_g	Compuesto	E_g	Compuesto	E_g
C (IV)	5.47	Te (VI)	0.33	AlSb (III-V)	1.6	InAs (III-V)	0.36	ZnS (II-VI)	3.54
Si (IV)	1.12	BN (III-V)	6.0	GaN (III-V)	3.44	InSb (III-V)	0.17	ZnTe(II-VI)	2.25
Ge (IV)	0.67	BP (III-V)	2.0	GaP (III-V)	2.26	CdSe (II-VI)	1.74	PbSe (IV-VI)	0.27
Sn (IV)	0.1	BA _s (III-V)	1.14	GaAs (III-V)	1.43	CdS (II-VI)	2.42	PbS (IV-VI)	0.37
S (VI)	2.6	AlN (III-V)	6.28	GaSb (III-V)	0.73	CdTe (II-VI)	1.49	PbTe (IV-VI)	0.32
Se (VI)	1.74	AIP (III-V)	2.45	InN (III-V)	0.7	ZnO (II-VI)	3.37	SnS (IV-VI)	1.0
Se (VI)	2.05	AlAs (III-V)	2.16	InP (III-V)	1.35	ZnSe (II-VI)	2.7	SnTe (IV-VI)	0.18

$$\underline{E_g = 4eV}: e^{-\frac{E_g}{2k_B T_a}} \approx 10^{-35}$$

~25 meV

$$\underline{E_g = 0.2eV}: e^{-\frac{E_g}{2k_B T_a}} \approx 10^{-2}$$

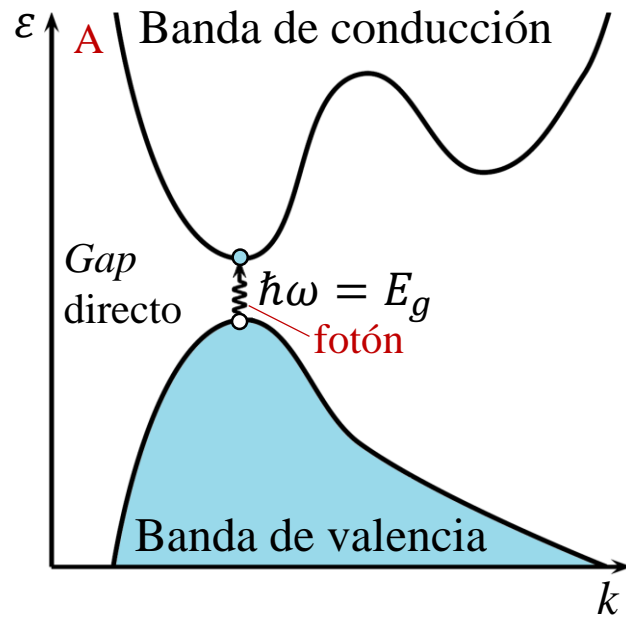
¿Qué sucede con la conductividad al aumentar T ? $\longrightarrow \sigma_{BC} = \frac{e^2 n_c \tau_c}{m_c}$

Si bien τ_c disminuye al aumentar T , n_c aumenta mucho más rápido, por lo que la conductividad crece fuertemente con T .

Semiconductores

Banda prohibida directa e indirecta (gap directo e indirecto)

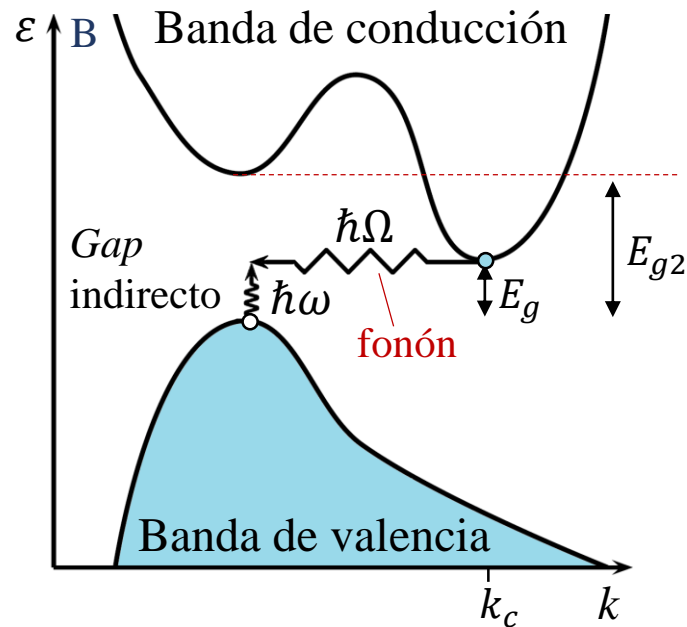
Si el máximo de la BV y el mínimo de la BC ocurren a igual \bar{k} , la banda prohibida se dice que es directa, en caso contrario, se dice que es indirecta.



$$k_{\text{fotón}} = \frac{2\pi}{\lambda} \ll 1ZB$$

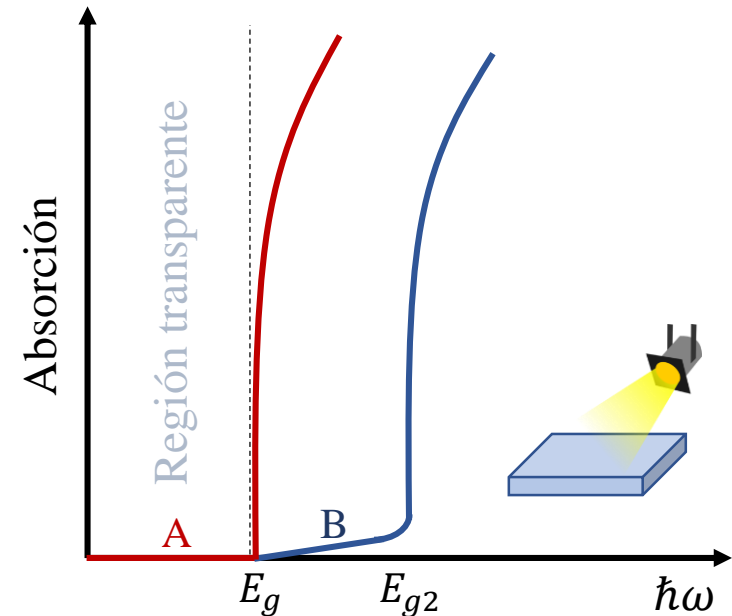
$\lambda \sim 10^3 - 10^4 \text{ \AA}$

→ La transición es (casi) vertical



$$\bar{k}_{\text{fotón}} = \bar{k}_c + \bar{k}_{\text{fonón}} \approx 0$$

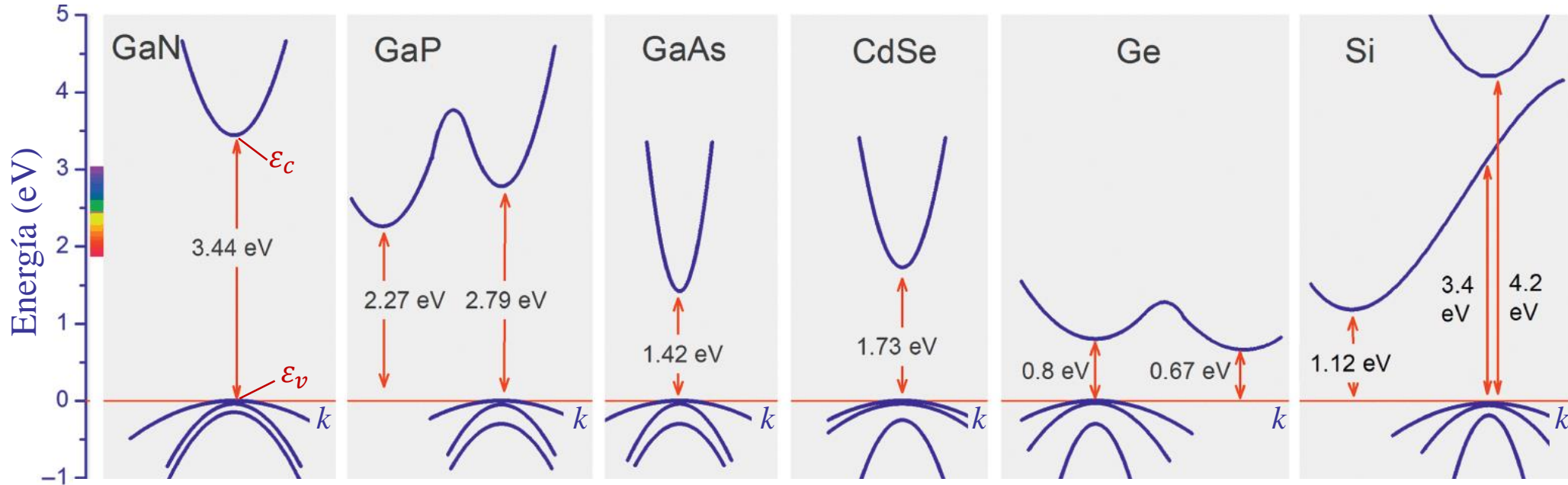
$\hbar\Omega \sim 10^{-2} \text{ eV} \rightarrow E_g \approx \hbar\omega$
Un fonón es una “fuente de momento” de baja energía.



Si las energías del rango visible (1.6 - 3.2 eV; 380 - 750 nm) son menores a la del gap, entonces el material es transparente!

Semiconductores

Diagrama de bandas de algunos semiconductores



Aproximación para $\varepsilon(\bar{k})$

Real y simétrico

$$[\vec{M}^{-1}]_{ij} = \pm \frac{\partial^2 \varepsilon(\bar{k})}{\partial k_i \partial k_j}$$

+ (Fondo BC: e⁻)
- (Tope BV: h⁺)

En torno a ε_c y ε_v

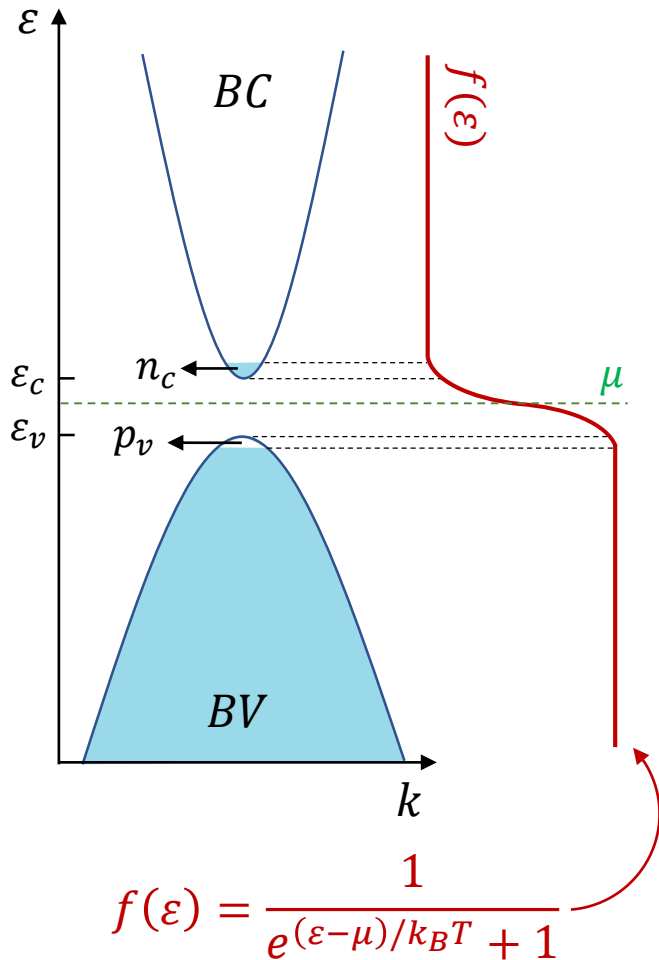
$$\begin{cases} \varepsilon(\bar{k}) = \varepsilon_c + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{ij} k_i [\vec{M}^{-1}]_{ij} k_j = \varepsilon_c + \hbar^2 \left(\frac{k_1^2}{2m_1} + \frac{k_2^2}{2m_2} + \frac{k_3^2}{2m_3} \right) \\ \varepsilon(\bar{k}) = \varepsilon_v - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{ij} k_i [\vec{M}^{-1}]_{ij} k_j = \varepsilon_v - \hbar^2 \left(\frac{k_1^2}{2m_1} + \frac{k_2^2}{2m_2} + \frac{k_3^2}{2m_3} \right) \end{cases}$$

Tomando ejes principales ortogonales

Semiconductores

Densidad de portadores en equilibrio térmico

Queremos calcular $n_c(T)$ (N° de e^- en la BC por unidad de V) y $p_v(T)$ (N° de h^+ en la BV por unidad de V).



$$\begin{cases} n_c(T) = \int_{\epsilon_c}^{\infty} f(\epsilon) g_c(\epsilon) d\epsilon = \int_{\epsilon_c}^{\infty} \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1} g_c(\epsilon) d\epsilon \\ p_v(T) = \int_{-\infty}^{\epsilon_v} (1 - f(\epsilon)) g_v(\epsilon) d\epsilon = \int_{-\infty}^{\epsilon_v} \frac{1}{e^{(\mu-\epsilon)/k_B T} + 1} g_v(\epsilon) d\epsilon \end{cases}$$

$$\begin{cases} \epsilon_c - \mu \gg k_B T \\ \mu - \epsilon_v \gg k_B T \end{cases} \longrightarrow \begin{cases} \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1} \approx e^{-\frac{\epsilon-\mu}{k_B T}}, & \epsilon > \epsilon_c \\ \frac{1}{e^{(\mu-\epsilon)/k_B T} + 1} \approx e^{-\frac{\mu-\epsilon}{k_B T}}, & \epsilon < \epsilon_v \end{cases}$$

(Condición de no-degeneración)

$$\begin{cases} n_c(T) = \left[\int_{\epsilon_c}^{\infty} e^{-\frac{\epsilon-\epsilon_c}{k_B T}} g_c(\epsilon) d\epsilon \right] e^{-\frac{\epsilon_c-\mu}{k_B T}} = \boxed{N_c(T) e^{-\frac{\epsilon_c-\mu}{k_B T}}} \\ p_v(T) = \left[\int_{-\infty}^{\epsilon_v} e^{-\frac{\epsilon_v-\epsilon}{k_B T}} g_v(\epsilon) d\epsilon \right] e^{-\frac{\mu-\epsilon_v}{k_B T}} = \boxed{P_v(T) e^{-\frac{\mu-\epsilon_v}{k_B T}}} \end{cases}$$

Semiconductores

Densidad de portadores en equilibrio térmico

$$\begin{cases} n_c(T) = N_c(T) e^{-\frac{\epsilon_c - \mu}{k_B T}} \\ p_v(T) = P_v(T) e^{-\frac{\mu - \epsilon_v}{k_B T}} \end{cases} \quad \begin{cases} N_c(T) = \int_{\epsilon_c}^{\infty} e^{-\frac{\epsilon - \epsilon_c}{k_B T}} g_c(\epsilon) d\epsilon = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_c k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \\ P_v(T) = \int_{-\infty}^{\epsilon_v} e^{-\frac{\epsilon_v - \epsilon}{k_B T}} g_v(\epsilon) d\epsilon = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_v k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \end{cases}$$

$\left(g_{c,v}(\epsilon) = \frac{m_{c,v}^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2|\epsilon - \epsilon_{c,v}|} \right)$
 \downarrow
 Aprox. cuadrática para $\epsilon(\bar{k})$

Ley de acción de masas

$$n_c p_v = N_c P_v e^{-\frac{\epsilon_c - \epsilon_v}{k_B T}} = N_c P_v e^{-\frac{E_g}{k_B T}} \xrightarrow{n_i = \sqrt{n_c p_v}} n_i(T) = [N_c P_v]^{1/2} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} = \frac{1}{4} \left(\frac{2k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (m_c m_v)^{3/4} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}$$

$= n_c = p_v$ (semiconductor puro)
 \downarrow
 Intrínseco
 $= E_g + 2\epsilon_v$

$$n_c = p_v \rightarrow N_c e^{-\frac{\epsilon_c - \mu}{k_B T}} = P_v e^{-\frac{\mu - \epsilon_v}{k_B T}} \rightarrow \ln N_c - \frac{\epsilon_c - \mu}{k_B T} = \ln P_v - \frac{\mu - \epsilon_v}{k_B T} \rightarrow \frac{2\mu - (\epsilon_v + \epsilon_c)}{k_B T} = \ln \left(\frac{P_v}{N_c} \right)$$

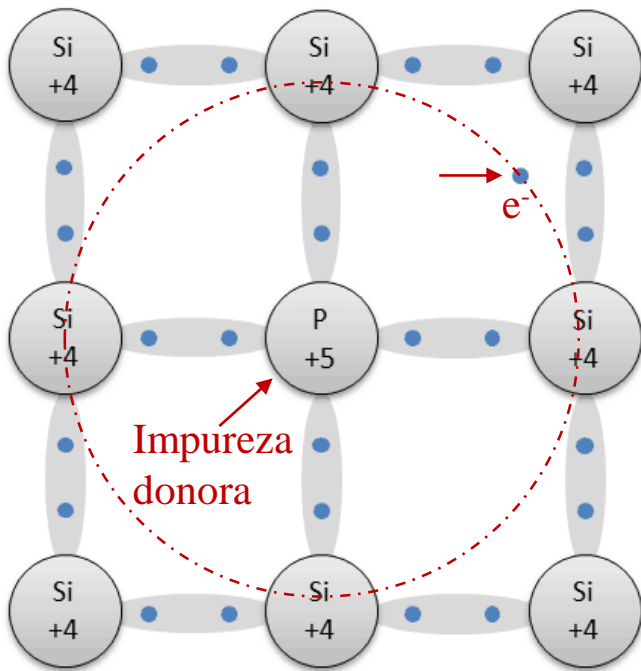
$$\rightarrow 2\mu - E_g - 2\epsilon_v = k_B T \ln \left(\frac{P_v}{N_c} \right) \rightarrow \mu = \mu_i = \epsilon_v + \frac{E_g}{2} + \frac{1}{2} k_B T \ln \left(\frac{P_v}{N_c} \right) = \epsilon_v + \frac{E_g}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \left(\frac{m_v}{m_c} \right)$$

A $T = 0$ el potencial químico queda en el medio del gap, y si $m_v = m_c$ resulta independiente de T .

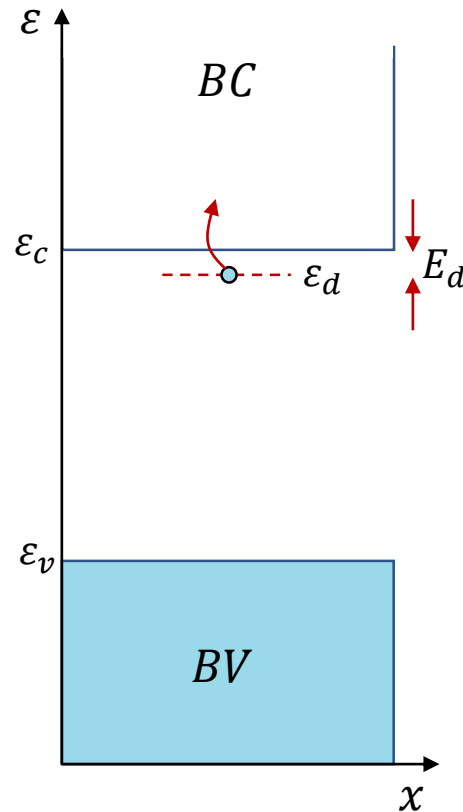
Semiconductor extrínseco

Semiconductor extrínseco

Dopamos al semiconductor con una baja concentración de impurezas para controlar sus propiedades eléctricas y ópticas.



Dopamos al Si(IV) con P(V), lo que resulta en un exceso de carga $+e$ en el núcleo, y un electrón adicional.



¿A dónde va el e^- adicional?

Tratamos al problema en analogía con el átomo de H, en donde tenemos la interacción entre un e^- y un protón (carga $+e$), con la diferencia de que aquí el entorno no es el vacío, sino silicio sólido.

$$V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}; \quad m_e \rightarrow V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r}; \quad m_c$$

E. de ligadura del e^- Cte. dieléctrica del Si

$$\boxed{E_H} = \frac{m_e e^2}{8\epsilon_0^2 h^2} = 13.6 \text{ eV} \rightarrow E_d = \frac{m_c}{m_e} \frac{E_H}{\epsilon_r^2} \sim 10^{-2} \text{ eV}$$

Radio de la órbita del e^-

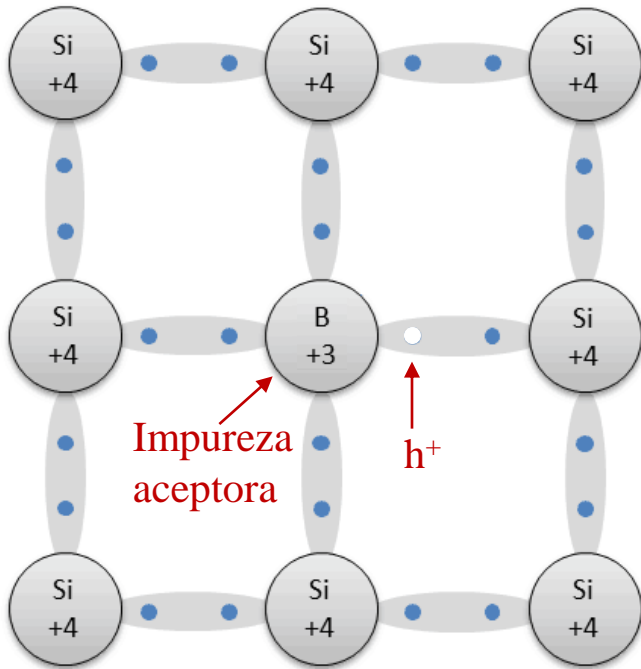
$$\boxed{a_0} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m_e} = 0.5 \text{ \AA} \rightarrow a_d = \frac{m_e}{m_c} \epsilon_r a_0 \sim 10^2 \text{ \AA}$$

El e^- queda muy débilmente ligado, y a T_a tiene alta probabilidad de ser “donado” a la BC. Hablamos entonces de estados donores de e^- .

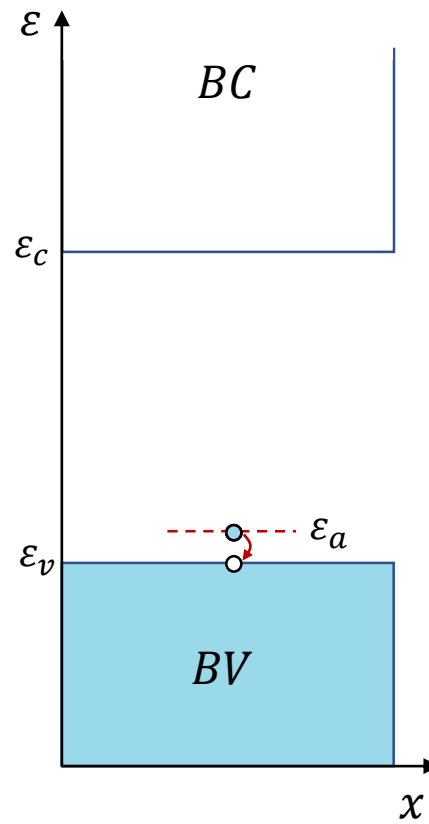
Semiconductor extrínseco

Semiconductor extrínseco

Dopamos al semiconductor con una baja concentración de impurezas para controlar sus propiedades eléctricas y ópticas.



Dopamos al Si(IV) con B(III), lo que resulta en una disminución de carga $-e$ en el núcleo, y un electrón menos.



¿A dónde va el hueco h^+ ?

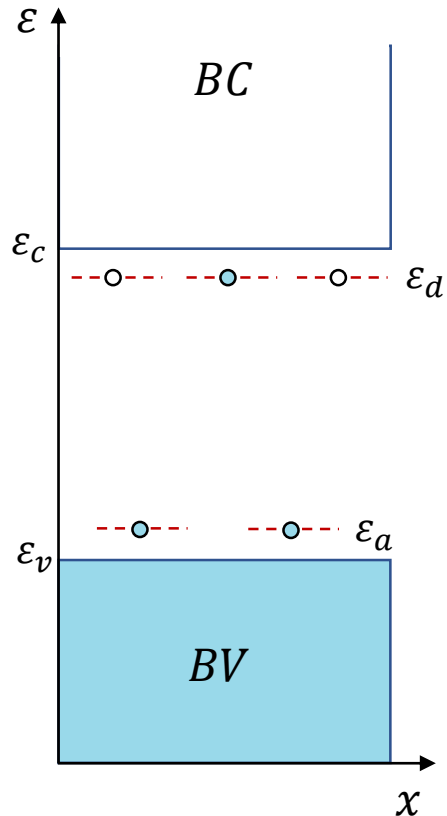
El h^+ queda muy débilmente ligado, y a T_a tiene alta probabilidad de aceptar un e^- de la BV. Hablamos entonces de estados aceptores de e^- .

Algunas generalidades

- Cuando dopamos con impureza donora, hablamos de dopaje tipo n (por negativo), y cuando es con impureza aceptora, dopaje tipo p (por positivo).
- Una dopaje tan bajo como 1 en 10^5 , puede disminuir la resistividad en 3 órdenes de magnitud.
- Si el dopaje es muy alto, las impurezas “se ven” y se forman bandas de impurezas.
- Si tenemos ambos tipos de impurezas, hablamos de un semiconductor compensado.

Semiconductor extrínseco

Población de niveles de impureza



A $T = 0$, los e^- del nivel donador “caen” al nivel aceptor.

Ocupación media de e^- en un sistema en equilibrio térmico: $\langle n \rangle = \frac{\sum_j N_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}{\sum_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}$ (E_j y N_j son la energía y el N° de e^- en el estado j)

Impureza donora: $n_d = \left(\frac{0 + 2e^{-\beta(\epsilon_d - \mu)}}{1 + 2e^{-\beta(\epsilon_d - \mu)}} \right) N_d = \frac{N_d}{\frac{1}{2} e^{\beta(\epsilon_d - \mu)} + 1}$

Degeneración de espín
 Concentración de impurezas donoras
 N° de e^- en un nivel donador por unidad de volumen.

Análogamente, para una impureza aceptoras: $p_a = \frac{N_a}{\frac{1}{2} e^{\beta(\mu - \epsilon_a)} + 1}$

N° de h^+ en un nivel aceptor por unidad de volumen.

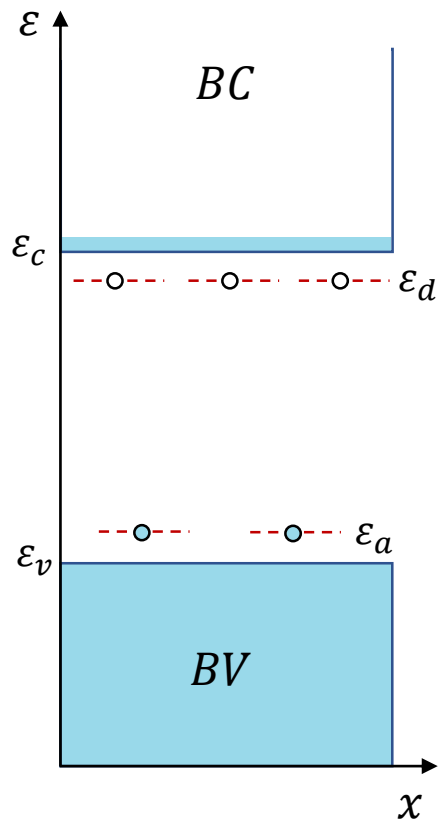
Balance de carga: $n_c + n_d = N_d - N_a + p_v + p_a$

Semiconductor extrínseco

Densidad de portadores en equilibrio térmico

$$\begin{cases} n_c p_v = n_i^2 \\ n_c - p_v = \Delta n \end{cases} \rightarrow n_c(n_c - \Delta n) = n_i^2 \rightarrow n_c^2 - n_c \Delta n - n_i^2 = 0 \rightarrow n_c = \frac{1}{2} \Delta n + \frac{1}{2} [(\Delta n)^2 + 4n_i^2]^{1/2}$$

$$\rightarrow p_v = -\frac{1}{2} \Delta n + \frac{1}{2} [(\Delta n)^2 + 4n_i^2]^{1/2}$$



$$\begin{cases} n_c = e^{\beta(\mu - \mu_i)} n_i \\ p_v = e^{-\beta(\mu - \mu_i)} n_i \end{cases} \rightarrow \Delta n = n_i (e^{\beta(\mu - \mu_i)} - e^{-\beta(\mu - \mu_i)}) \rightarrow \frac{\Delta n}{n_i} = 2 \sinh(\beta(\mu - \mu_i))$$

$$\begin{cases} \varepsilon_d - \mu \gg k_B T \\ \mu - \varepsilon_a \gg k_B T \end{cases} \rightarrow \begin{cases} n_d = \frac{N_d}{\frac{1}{2} e^{\beta(\varepsilon_d - \mu)} + 1} \approx 0 \\ p_a = \frac{N_a}{\frac{1}{2} e^{\beta(\mu - \varepsilon_a)} + 1} \approx 0 \end{cases} \rightarrow \Delta n = n_c - p_v = N_d - N_a$$

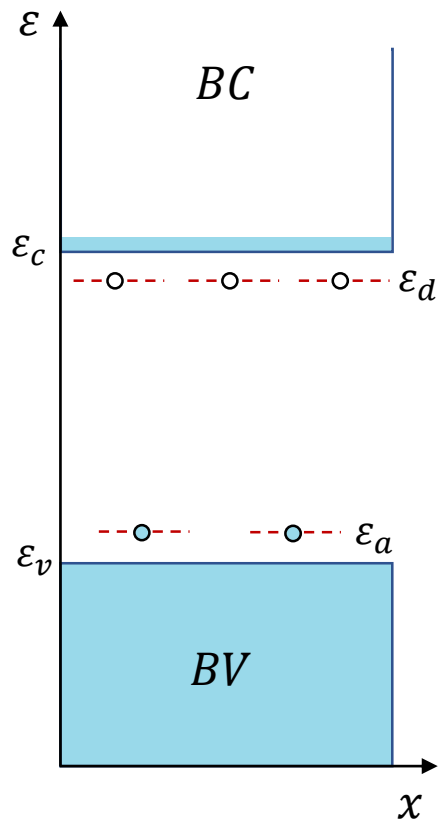
Impurezas totalmente ionizadas

$$\rightarrow \begin{cases} n_c \\ p_v \end{cases} = \pm \frac{1}{2} (N_d - N_a) + \frac{1}{2} [(N_d - N_a)^2 + 4n_i^2]^{1/2}; \quad \frac{N_d - N_a}{n_i} = 2 \sinh(\beta(\mu - \mu_i))$$

Semiconductor extrínseco

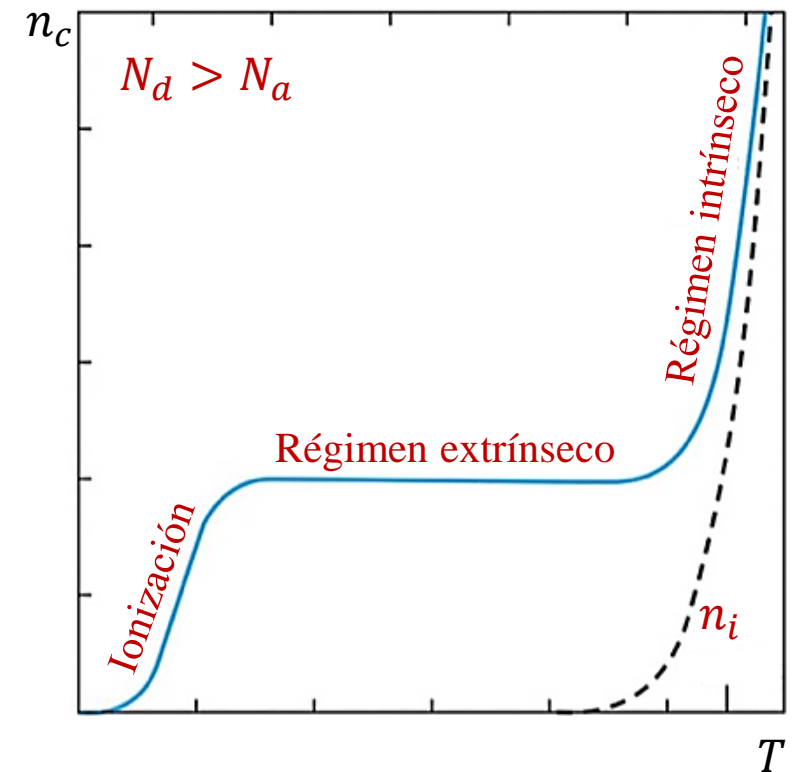
Densidad de portadores en equilibrio térmico

$$\begin{cases} n_c \\ p_v \end{cases} = \pm \frac{1}{2} (N_d - N_a) + \frac{1}{2} [(N_d - N_a)^2 + 4n_i^2]^{\frac{1}{2}} \xrightarrow{n_i \gg |N_d - N_a|} \begin{cases} n_c \\ p_v \end{cases} \approx \pm \frac{1}{2} (N_d - N_a) + n_i$$



$$\begin{aligned} & n_i \ll |N_d - N_a| \\ & \begin{cases} \varepsilon_d - \mu \gg k_B T \\ \mu - \varepsilon_a \gg k_B T \end{cases} \end{aligned}$$

$$\begin{cases} N_d > N_a \\ N_a > N_d \end{cases} \begin{cases} n_c \approx N_d - N_a \\ p_v \approx \frac{n_i^2}{N_d - N_a} \\ n_c \approx \frac{n_i^2}{N_a - N_d} \\ p_v \approx N_a - N_d \end{cases}$$



Resumen

- Semiconductor y aislante
- Semiconductor intrínseco
- Densidad de portadores en equilibrio térmico
- Semiconductor extrínseco y niveles de impureza
- Dependencia en T de la concentración de portadores mayoritarios

