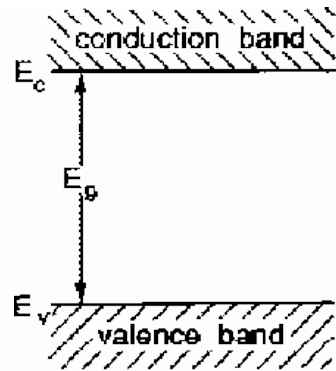


# Programma della I parte

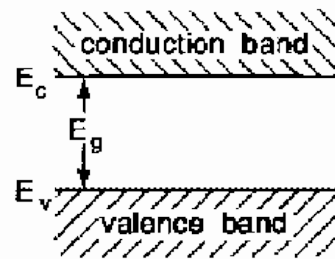
---

- ◆ Cenni alla meccanica quantistica: il modello dell' atomo
- ◆ Dall' atomo ai cristalli: statistica di Fermi-Dirac, il modello a bande di energia, popolazione delle bande, livello di Fermi nei cristalli
- ◆ Classificazione dei materiali in base alla loro conducibilita' : metalli, semiconduttori, isolanti
- ◆ Semiconduttori intrinseci ed estrinseci; mobilita' , legge dell' azione di massa
- ◆ Diffusione, Legge di Einstein

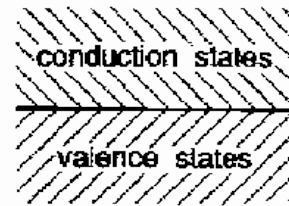
# Semiconduttori



insulator



semiconductor



metal

$$E_G(T) = E_G(0) - \frac{aT^2}{b + T}$$

Semiconduttori	$E_G$ (eV)
Silicio	1.12
Germanio	0.67
Arseniuro di Gallio	1.24

# Semiconduttori

---

Nei materiali a piccola gap, c'è una probabilità piccola ma non nulla che degli elettroni siano promossi in banda di conduzione e possano perciò condurre corrente nel materiale. Però tale probabilità è molto bassa e perciò i semiconduttori sono di per se dei conduttori molto scarsi.

È interessante notare che, allorché un elettrone è promosso per effetto termico in banda di conduzione, in banda di valenza rimane un “buco”, in termine tecnico, una LACUNA (ingl. **hole**, simbolo  $h$ ). Questa mancanza di elettrone può essere vista come una particella che ha carica opposta a quella dell'elettrone. Inoltre, siccome ha un'energia differente (o meglio una relazione  $E(k)$  differente), ha pure una massa efficace differente. Se applichiamo un campo elettrico ad un semiconduttore, gli elettroni scorreranno in un verso, le lacune in verso opposto (e, in generale, con velocità differenti)

# Semiconduttori

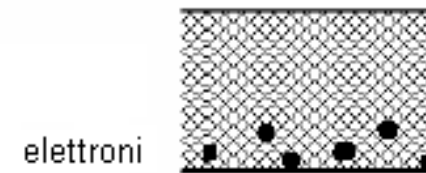
Complessivamente si avra' una densita' di corrente calcolabile come:

$$\mathbf{j} = (-e)\mathbf{n}_e\mathbf{v}_e + e\mathbf{n}_h\mathbf{v}_h$$

con

$$\underline{\mathbf{v}} = \underline{\mu}\underline{\mathbf{E}}$$

Cioe' in presenza di un campo elettrico, la velocita' dell'elettrone/lacuna e' pari al campo per un parametro detto mobilita' che rappresenta la facilita' con cui la particella risponde al campo applicato.  $n$  e' la concentrazione degli elettroni, pari per definizione a quella delle lacune. Percio':



$$\begin{aligned}\underline{\mathbf{j}} &= (-e)\mathbf{n}_e\underline{\mathbf{v}}_e + e\mathbf{n}_h\underline{\mathbf{v}}_h = \\ &= e\mathbf{n}\underline{\mu}_e\underline{\mathbf{E}} + e\mathbf{n}\underline{\mu}_h\underline{\mathbf{E}} = \\ &= e\mathbf{n}(\underline{\mu}_e + \underline{\mu}_h)\underline{\mathbf{E}}\end{aligned}$$

# Semiconduttori

---

Definiamo la conducibilita' del semiconduttore come il rapporto tra  $j$  ed  $E$  (legge di Ohm microscopica)

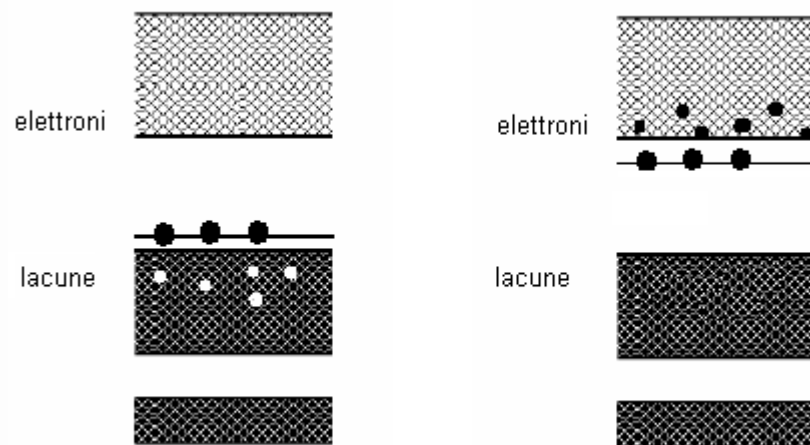
$$\underline{\sigma} = \frac{j}{E} = en(\mu_e + \mu_h)$$

Ma i semiconduttori non avrebbero la diffusione che hanno se non godessero di altre importanti proprieta': in particolare se non ci fosse la possibilita' di manipolarli chimicamente in modo da variare a piacimento la loro conducibilita'. Questa manipolazione si chiama in termine tecnico DROGAGGIO (doping) e consiste nell'inserimento controllato di atomi di specie chimiche differenti nel reticolo del semiconduttore che si vuole drogare.

# Semiconduttori

Questo inserimento controllato di atomi (detti impurita') droganti comporta la creazione nel semiconduttore di un eccesso di elettroni oppure di lacune.

Si puo' vedere questa situazione in due modi: o trattandola in termini di livelli energetici nel diagramma a bande oppure in termini di legami tra atomi vicini.

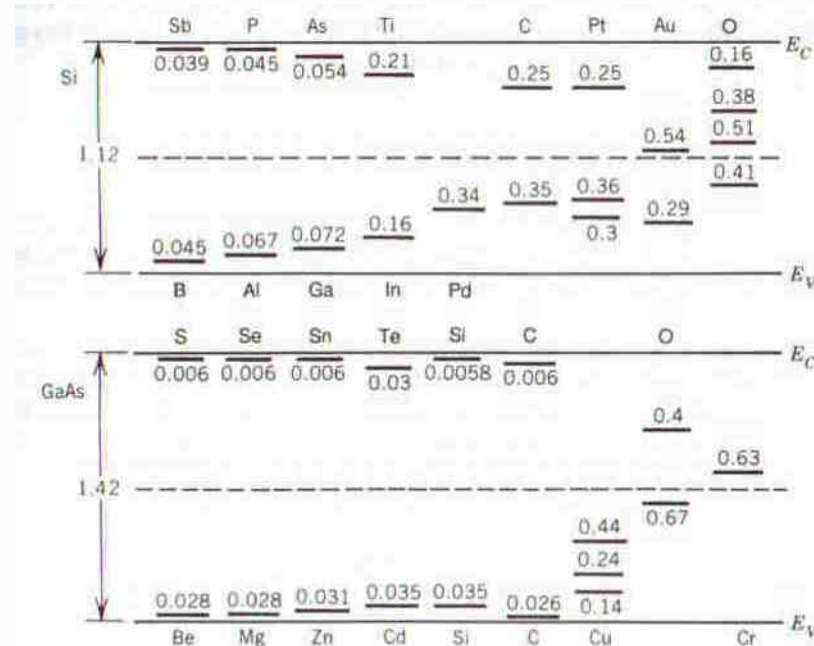


In termini di diagramma a bande, aggiungere una impurita' al cristallo significa introdurre dei nuovi livelli energetici. Questi sono collocati dentro il gap ad una distanza variabile dai bordi delle bande, a seconda della specie chimica.

# Semiconduttori

Livelli vicini alla banda di valenza (entro  $kT$ ) possono accettare elettroni dalla banda di valenza, creando così un eccesso di lacune. Similmente livelli vicini alla banda di conduzione possono donare elettroni alla banda di conduzione creando così un eccesso di elettroni.

Nel primo caso le impurità sono dette ACCETTORI, nel secondo DONORI.



# Legami atomici nei semiconduttori

---

Gli atomi di un cristallo sono legati tra loro tramite legami di natura diversa. Vediamone una sintesi:

**Legame covalente:** gli atomi mettono in comune gli elettroni della banda di valenza con altrettanti atomi, si formano degli orbitali comuni che contengono ciascuno 2 elettroni. E' il caso del silicio, che ha 4 elettroni nella sua shell piu' esterna (3s 3p) e tende a formare con i 4 suoi vicini un legame covalente (che porti a 8 il numero di elettroni nella shell esterna). Il silicio cristallizza nella configurazione diamante.

**Legame ionico:** si forma tra due atomi di cui uno elettropositivo (valenza inferiore a 4) e uno elettronegativo (valenza superiore a 4). In questo modo nel legame risultante il baricentro della carica positiva non coincide con quello della carica negativa e tra i due atomi si sviluppa un'interazione elettrostatica. E' un legame forte, tipico degli isolanti (poiche' e' difficile strappare un elettrone a due atomi legati con un legame ionico)



# Legami atomici nei semiconduttori

---

**Legame metallico:** si forma tra elementi elettropositivi quindi con valenza inferiore a 4 (di solito tra atomi in cui il solo livello s esterno e' pieno oppure il livello p con al massimo 2 elettroni). Come conseguenza, la shell esterna puo' accogliere un gran numero di elettroni (coinvolgendo nel legame molti atomi). La densita' elettronica e' corrispondentemente inferiore alla massima densita' possibile per il principio di Pauli e quindi gli elettroni, debolmente legati al nucleo, sono liberi di muoversi liberamente tra atomi diversi senza variare la loro energia. Tipico dei buoni conduttori

**Legame molecolare:** tipico dei gas inerti (che hanno la shell esterna completa). E' un legame debole, di natura dipolare (interazione dipolo-dipolo indotto), tipico dei cattivi conduttori.

# Drogaggio dei semiconduttori covalenti

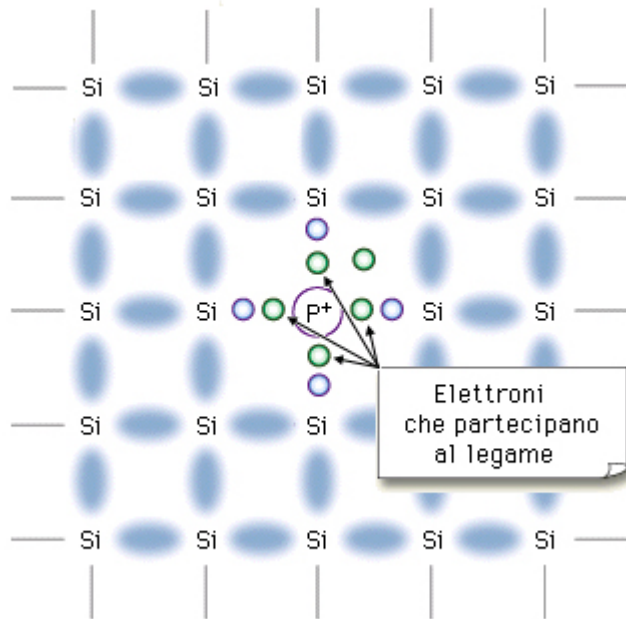
---

Adesso torniamo al concetto di drogaggio, riferito ad un semiconduttore a legame covalente, come il Silicio.

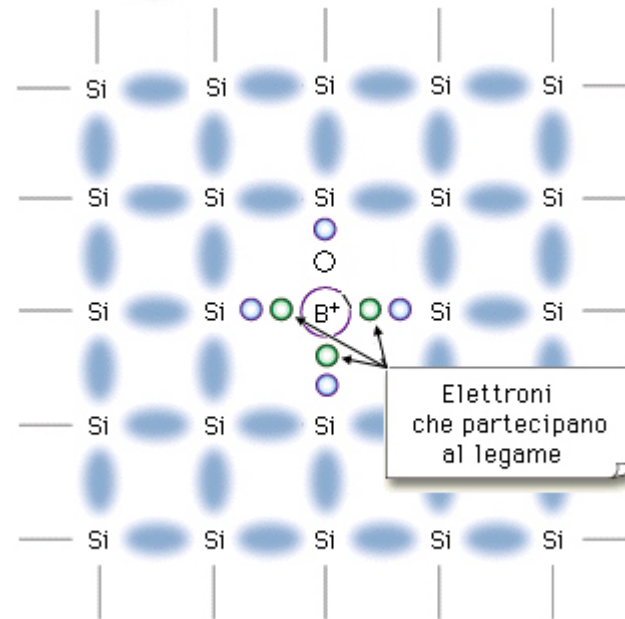
Nel silicio, che è tetravalente, sono 4 gli elettroni di legame con i primi vicini. Se si sostituisce ad un atomo di Silicio del cristallo un atomo di un'impurità trivalente, ad esempio Boro, in uno dei 4 orbitali di uno dei 4 atomi di silicio vicini resta un posto vuoto, ovvero una lacuna.

Al contrario, se sostituiamo un Silicio con un atomo pentavalente (ad esempio Fosforo), una volta saturati 4 dei 5 orbitali dell'impurità, resta un elettrone in più che non può essere messo in comune con altri atomi. In questo modo si produce un elettrone in più, localizzato in un livello a bassa energia di legame, facile da liberare. Perciò l'atomo pentavalente si ionizza facilmente e l'elettrone spaiato diventa libero.

# Drogaggio dei semiconduttori covalenti



Drogaggio di tipo n  
con Fosforo pentavalente



Drogaggio di tipo p  
con Boro trivalente

# Drogaggio dei semiconduttori covalenti

---

In questo modo si produce nel semiconduttore (detto SC estrinseco) un eccesso nella concentrazione di uno dei due portatori, che porta ad un aumento notevole della sua conducibilità'.

E' importante sottolineare come sia possibile, a livello tecnologico, controllare perfettamente la concentrazione delle impurita'. In questo modo la conducibilità' del semiconduttore si puo' scrivere come:

$$\underline{\sigma} = \frac{\mathbf{j}}{\mathbf{E}} = en_e\mu_e + en_h\mu_h \approx eN\mu$$

Dove N e' la concentrazione complessiva di atomi droganti di un tipo o dell'altro . Da notare che la concentrazione intrinseca di portatori e' piuttosto bassa ( $10^{10}$  nel silicio, da confrontare con la sua densita', pari a  $10^{22}$ ), mentre valori tipici delle concentrazioni dei droganti sono dell'ordine di  $10^{14}$ - $10^{18}$ )

# Drogaggio dei semiconduttori covalenti

Quindi, per esempio, una concentrazione di atomi di Boro pari a  $N_A$  induce una conducibilità pari a:

$$\underline{\sigma} = \frac{j}{E} = en_e\mu_e + en_h\mu_h \approx eN_A\mu_h$$

Similmente, una concentrazione di atomi di Fosforo pari a  $N_D$  induce una conducibilità pari a:

$$\underline{\sigma} = \frac{j}{E} = en_e\mu_e + en_h\mu_h \approx eN_D\mu_e$$

Da notare che produrre una concentrazione di droganti pari ad esempio a  $10^{14}$  significa sostituire un atomo di Silicio ogni 100 milioni! E questo provoca una variazione di conducibilità di diversi ordini di grandezza! D'altra parte, il livello di controllo tecnologico del processo deve essere davvero elevato!

# Densita' di elettroni e lacune nei semiconduttori intrinseci

Come calcolare la concentrazione intrinseca dei portatori?

Occorre integrare la densita' degli stati moltiplicata per la loro probabilita' di occupazione rispettivamente sulla banda di conduzione per gli elettroni, sulla banda di valenza per le lacune

$$n = \int_{E_V}^{E_C} g(E) f(E) dE$$

$$p = \int_{-\infty} g(E) [1 - f(E)] dE$$

che da come risultato:

$$n = N_C \exp\left[-\frac{E_C - E_F}{kT}\right]$$
$$p = N_V \exp\left[\frac{E_V - E_F}{kT}\right]$$

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

# Densita' di elettroni e lacune nei semiconduttori intrinseci

Nei semiconduttori intrinseci, per definizione,  $p(T)=n(T)$

$$N_C \exp\left[-\frac{E_C - E_F}{kT}\right] = N_V \exp\left[\frac{E_V - E_F}{kT}\right]$$

$$\frac{N_C}{N_V} = \exp\left[\frac{E_V - E_F + E_C - E_F}{kT}\right]$$

$$\ln\left[\frac{N_C}{N_V}\right] = \frac{E_V + E_C - 2E_F}{kT}$$

$$E_F = -kT \ln\left[\frac{N_C}{N_V}\right] + \frac{E_V + E_C}{2}$$

Si dimostra che il primo addendo del secondo membro e' trascurabile (nonche' dipendente da T), per cui in un semiconduttore intrinseco, si puo' affermare che:

$$E_F = \frac{E_V + E_C}{2} = + \frac{E_G}{2} \quad \text{al di sopra di } E_V$$

# Densita' di elettroni e lacune nei semiconduttori intrinseci

---

Da notare inoltre che:

$$\begin{aligned} p(\mathbf{T})n(\mathbf{T}) &= n_i^2 = N_C \exp\left[-\frac{E_C - E_F}{kT}\right] N_V \exp\left[\frac{E_V - E_F}{kT}\right] = \\ &= N_C N_V \exp\left[-\frac{E_G}{kT}\right] \end{aligned}$$



# Densita' di elettroni e lacune nei semiconduttori estrinseci

---

Nei semiconduttori estrinseci la concentrazione dei portatori dipende dalla concentrazione delle impurita' droganti e dalla temperatura.

Consideriamo ad esempio un semiconduttore drogato con  $N_D$  atomi donori, il cui livello elettronico giace a distanza  $E_D$  dal bordo della banda di conduzione.

$n = n_i + n_D$       Con  $n_D =$  frazione di  $N_D$ , corrispondente alle impurita' che si sono ionizzate (e hanno ceduto 1 elettrone)

Se  $T$  e' bassa, non tutti i donori sono ionizzati, percio' alcuni livelli donore sono vuoti e altri pieni. Il livello di Fermi sara' compreso tra il livello intrinseco e il livello dei donori. La concentrazione  $n$  si trova uguagliando la concentrazione di donori vuoti con la concentrazione di elettroni in banda di conduzione.

# Densità di elettroni e lacune nei semiconduttori estrinseci

---

$$[1 - f(E_D, T)]N_D = N_C \exp\left[-\frac{E_C - E_F}{kT}\right]$$

La funzione di Fermi, per Energie superiori all'energia di Fermi, può essere approssimata dalla distribuzione di Boltzmann:

$$N_D \exp\left[\frac{E_D - E_F}{kT}\right] = N_C \exp\left[-\frac{E_C - E_F}{kT}\right]$$

da cui:

$$E_F = \frac{E_D + E_C}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_D}{N_C}$$

Perciò, essendo  $N_C \gg N_D$ , per basse  $T$ , il livello di Fermi sta circa a metà tra  $E_D$  ed  $E_C$ . Corrispondentemente:

$$n(T) = \sqrt{N_C N_D} \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right]$$

# Densita' di elettroni e lacune nei semiconduttori estrinseci

Man mano che la T si alza, tutti i droganti si ionizzano, percio':

$$n \approx N_D$$

$$N_D = N_C \exp\left[-\frac{E_C - E_F}{kT}\right]$$

da cui:

$$E_F = E_C - kT \ln \frac{N_C}{N_D}$$

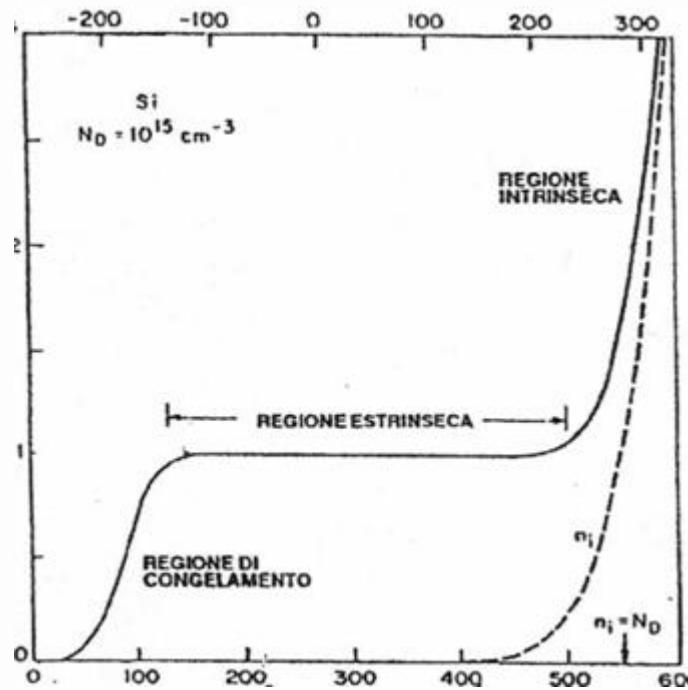
$E_F$  e' vicino a  $E_C$ ; se il drogaggio fosse di tipo p, sarebbe vicino a  $E_V$ .

A T ancora piu' alte, anche la concentrazione intrinseca sale e diventa comparabile con quella dei droganti:

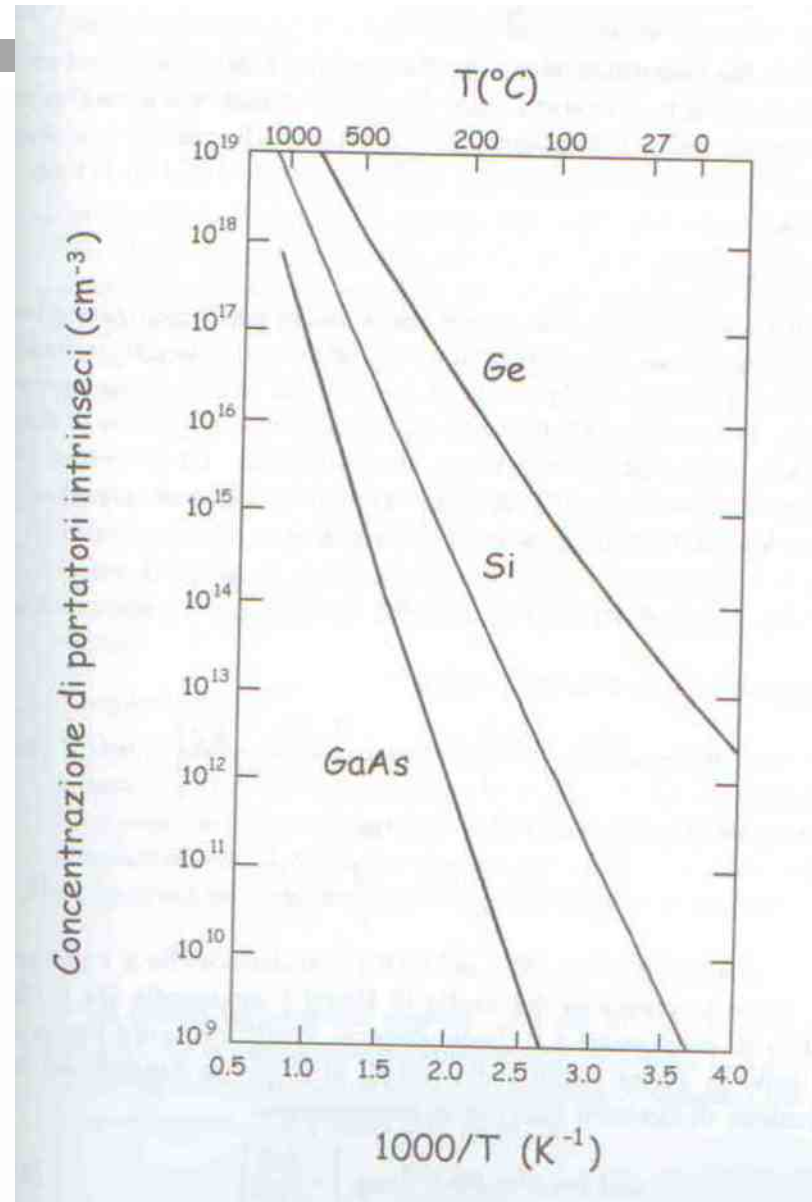
$$\begin{aligned} n &= n_i(T) + N_D \approx n_i \\ p &= n_i \end{aligned}$$

Percio'  $E_F$  torna verso il centro del gap, che pero' a sua volta diminuisce con la T

# Densita' di elettroni e lacune nei semiconduttori estrinseci



Andamento della concentrazione degli elettroni rispetto a  $T$  in silicio drogato con  $N_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$



# Legge di azione di massa

Considerando adesso le espressioni di  $n(T)$  e di  $p(T)$  in funzione delle concentrazioni dei livelli energetici in banda di conduzione e in banda di valenza, si nota che il loro prodotto dipende solo da  $T$  e dall'energy gap, ma non dalla posizione del livello di Fermi.

Questo ha una importantissima conseguenza, visto che e' generalizzabile anche ai semiconduttori estrinseci:

$$p(T)n(T) = N_C \exp\left[-\frac{E_C - E_F}{kT}\right] N_V \exp\left[\frac{E_V - E_F}{kT}\right] =$$

$$= N_C N_V \exp\left[-\frac{E_G}{kT}\right] = n_i^2$$

$p(T)n(T) = n_i^2$  Questa relazione e' detta LEGGE DI AZIONE DI MASSA

## Relazioni riguardanti n e p

$$p(T)n(T) = n_i^2 \Rightarrow p(T) = \frac{n_i^2}{n(T)}$$

A seconda del drogaggio, con Nd (o Na), i portatori di maggioranza saranno elettroni (o lacune) e quelli di minoranza lacune (o elettroni)

$$\begin{aligned} n(T) &= N_C \exp\left[-\frac{E_C - E_F}{kT}\right] = N_C \exp\left[-\frac{E_C - E_i}{kT}\right] \exp\left[\frac{E_F - E_i}{kT}\right] = \\ &= n_i \exp\left[\frac{E_F - E_i}{kT}\right] \end{aligned}$$

E analogamente:

$$\begin{aligned} p(T) &= N_V \exp\left[-\frac{E_F - E_V}{kT}\right] = N_V \exp\left[-\frac{E_i - E_V}{kT}\right] \exp\left[\frac{E_i - E_F}{kT}\right] = \\ &= n_i \exp\left[\frac{E_i - E_F}{kT}\right] \end{aligned}$$