

Elettroni in un potenziale periodico Teorema di Bloch

Ripasso lezione precedente

Il **numero di stati quantici** all'interno di un range di energie ($E, E+dE$)

$$E_n = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad n_{1,2,3} = 1, 2, 3, \dots$$

$$dN = \frac{4\pi V (2m^3)^{1/2}}{\hbar^3} E^{1/2} dE \quad \text{con } V = L^3$$

Concentrazione di elettroni

$$dn = \frac{2dN}{V} = \frac{8\pi (2m^3)^{1/2}}{\hbar^3} E^{1/2} dE \quad \text{con } V = L^3$$

Ripasso lezione precedente

Densità elettronica

$$g(E) = \frac{dn}{dE} = \frac{8\pi(2m^3)^{1/2}}{\hbar^3} E^{1/2}$$

L'integrale di $g(E)$ rappresenta il numero (per unità di volume) di elettroni che possono essere sistemati sui diversi stati energetici a partire dallo stato di energia 0 fino allo stato di energia E .

$$n = \int_0^E g(E)dE \Rightarrow n_0 = \int_0^{E_F} g(E)dE$$

$$n_0 = \frac{8\pi}{\hbar^3} (2m^3)^{1/2} \frac{2}{3} E_F^{3/2}$$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{2/3}$$

Energia di Fermi

Distribuzione di Fermi-Dirac

$$p(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)}$$

- Per $T=0$ la (83) riproduce la (81)
- Per $(E - E_F) \gg k_B T$ la (83) assume la forma classica di Boltzmann (73)

Ripasso lezione precedente

Qual è la differenza tra la distribuzione di Boltzmann e quella di Fermi-Dirac?

Consideriamo due elettroni A e B che in seguito ad un urto passano da un'energia iniziale E_{Ai} e E_{Bi} ad una finale E_{Af} e E_{Bf}

Per la statistica di Boltzmann gli elettroni si possono accomodare su qualsiasi stato energetico

In altre parole a me interessa SOLO la probabilità che quell'elettrone abbia inizialmente un'energia E_{Ai}

In sostanza la probabilità che l'elettrone A salti in uno stato finale ad energia E_{Af} è uguale a 1 (non ho vincoli)

$$p_{E_i \rightarrow f} = p(E_1^i) p(E_2^i)$$

Ripasso lezione precedente

Qual è la differenza tra la distribuzione di Boltzmann e quella di Fermi-Dirac?

La statistica di Fermi-Dirac tiene anche conto del principio di esclusione di Pauli.

Due elettroni non possono stare nello stato quantico (come minimo devono avere spin differente)

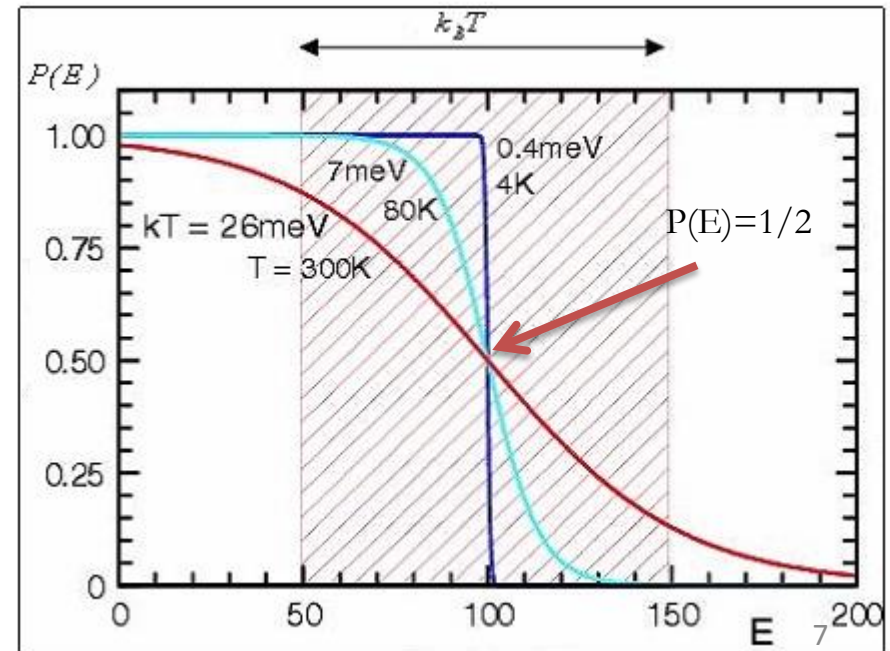
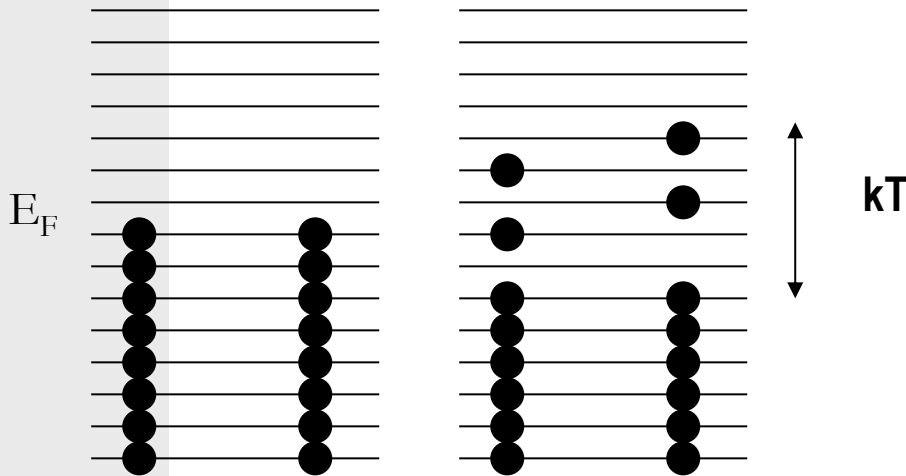
In altre parole la probabilità che l'elettrone A salti in uno stato finale ad energia E_{Af} dipende sia dalla probabilità che inizialmente l'elettrone abbia energia E_{Af} che dalla probabilità che lo stato finale sia libero

$$p(1 - p(E_{Af}))$$

$$P_{i \rightarrow f} = p(E^i_1) p(E^i_2) (1 - p(E^f_1)) (1 - p(E^f_2))$$

Il livello di Fermi

- A T finita è possibile eccitare termicamente gli elettroni (permettergli di fare transizioni a livelli energetici superiori)
- La curva per $T > 0$ è significativamente differente da quella per $T = 0$ solo in un intervallo di energie pari a $k_B T$
- Solo gli elettroni che distano dall'energia di Fermi per una quantità minore di $k_B T$ possono essere interessati a questi processi di transizione



Elettroni in un potenziale periodico

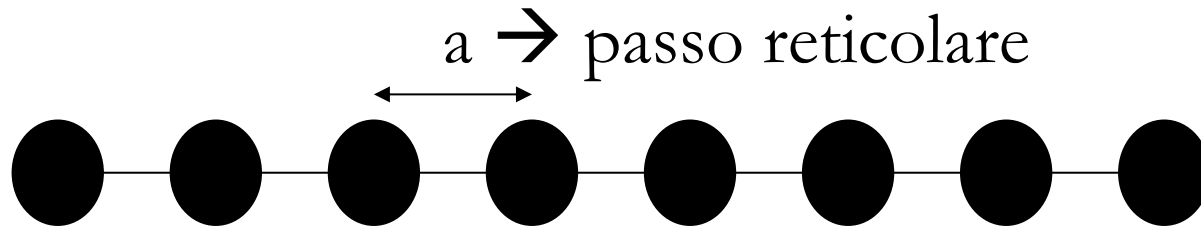
Gli atomi nei solidi di interesse elettronico non sono disposti a casaccio, ma seguono un preciso ordine che si ripete uguale in tutto il volume del solido.

Per ciascun atomo, gli elettroni che circondano il nucleo sono divisi in due “gruppi”:

- quelli che occupano le orbite più interne (basso n , alta energia di legame col nucleo)
- quelli che occupano le orbite più esterne (alto n , bassa energia di legame col nucleo).

Si può parlare di “**ioni cristallini**” intendendo con ione l’insieme del nucleo e degli elettroni più interni (sono ioni nel senso che la carica positiva del nucleo prevale sulla carica negativa degli elettroni più legati).

Elettroni in un potenziale periodico



$$U(x + a) = U(x)$$

Gli elettroni “vedono” un potenziale periodico dovuto agli ioni cristallini

Se questo è vero possiamo dimostrare che la funzione d'onda associata agli elettroni che si muovono all'interno del reticolo cristallino è data da

Teorema di Bloch

$$\psi(x) = e^{ikx} u(x)$$

$$u(x) = u(x + a)$$

Dove $u(x)$ è una funzione, incognita, periodica di periodo pari al passo reticolare

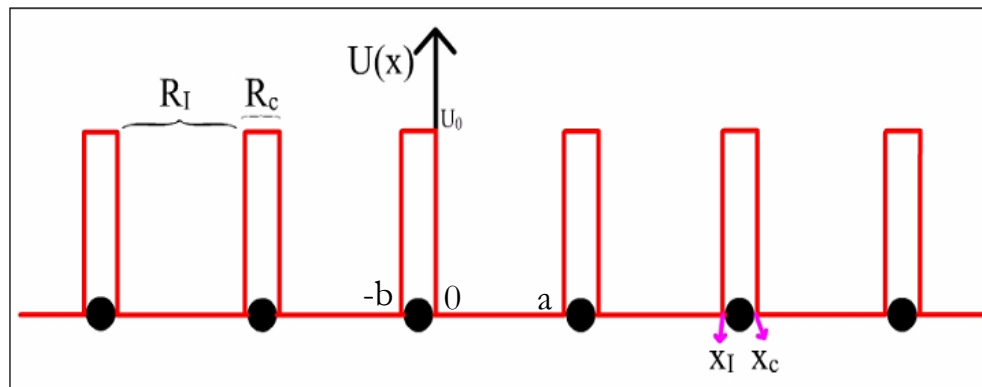
La funzione d'onda di un elettrone di valenza che si muove in un potenziale periodico è pari a:

- Un'onda piana (ovvero la funzione d'onda di un elettrone libero)
- Moltiplicata per una funzione periodica di periodicità pari a quella del potenziale

Teorema di Bloch

Per risolvere completamente il problema, occorre però specificare la forma del potenziale $U(x)$.

Si usa modellare $U(x)$ in modo semplice con un potenziale detto di Kronig e Penney.



$$U(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < a & R_I \\ U_0 & -b < x < 0 & R_C \end{cases}$$

L'equazione agli autovalori diventa:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \right] \psi(x) = E \psi(x)$$

$$\psi(x) = e^{ikx} u(x)$$

Elettroni in un potenziale periodico

Alla luce di questo modello, l'equazione di Schroedinger è così formulata

$$\left\{ \frac{d^2 u_I(x)}{dx^2} + 2ik \frac{du_I(x)}{dx} + \left[\frac{2mE}{\hbar^2} - k^2 \right] u_I(x) = 0 \quad 0 < x < a \right.$$

$$\left\{ \frac{d^2 u_C(x)}{dx^2} + 2ik \frac{du_C(x)}{dx} - \left[\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2} + k^2 \right] u_C(x) = 0 \quad -b < x < 0 \right.$$

u_I :

$$\lambda^2 + 2ik\lambda + \frac{2mE}{\hbar^2} - k^2 \Rightarrow \lambda_{1,2} = -ik \pm \sqrt{-k^2 - \frac{2mE}{\hbar^2} + k^2} = i \left(-k \pm \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \right)$$

$$u_I(x) = Ae^{i\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} - k\right)x} + Be^{-i\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} + k\right)x} \quad 0 < x < a$$

Elettroni in un potenziale periodico

$$\left\{ \frac{d^2 u_C(x)}{dx^2} + 2ik \frac{du_C(x)}{dx} - \left[\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2} + k^2 \right] u_C(x) = 0 \quad -b < x < 0 \right.$$

u_k

da cui :

$$\lambda^2 + 2ik - \left(\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2} + k^2 \right) = 0$$

$$\lambda_{1,2} = -ik \pm \sqrt{-k^2 + \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2} + k^2} = -ik \pm \sqrt{\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}}$$

$$u_C(x) = Ce^{\left(\sqrt{\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}} - ik\right)x} + De^{-\left(\sqrt{\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}} + ik\right)x} \quad -b < x < 0$$

Elettroni in un potenziale periodico

Imponiamo la continuità delle funzioni e delle loro derivate

$$u_I(0) = u_C(0); \quad u_I(a) = u_C(-b)$$

$$\left. \frac{du_I(x)}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{du_C(x)}{dx} \right|_{x=0}; \quad \left. \frac{du_I(x)}{dx} \right|_{x=a} = \left. \frac{du_C(x)}{dx} \right|_{x=-b}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

$$\beta = \sqrt{\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}} \quad \text{si ha :}$$

$$u_I(x) = Ae^{i(\alpha-k)x} + Be^{-i(\alpha+k)x} \quad 0 < x < a$$

$$u_C(x) = Ce^{(\beta-ik)x} + De^{-(\beta+ik)x} \quad -b < x < 0$$

$$\frac{du_I(x)}{dx} = i(\alpha-k)Ae^{i(\alpha-k)x} - i(\alpha+k)Be^{-i(\alpha+k)x} \quad 0 < x < a$$

$$\frac{du_C(x)}{dx} = (\beta-ik)Ce^{(\beta-ik)x} - (\beta+ik)De^{-(\beta+ik)x} \quad -b < x < 0$$

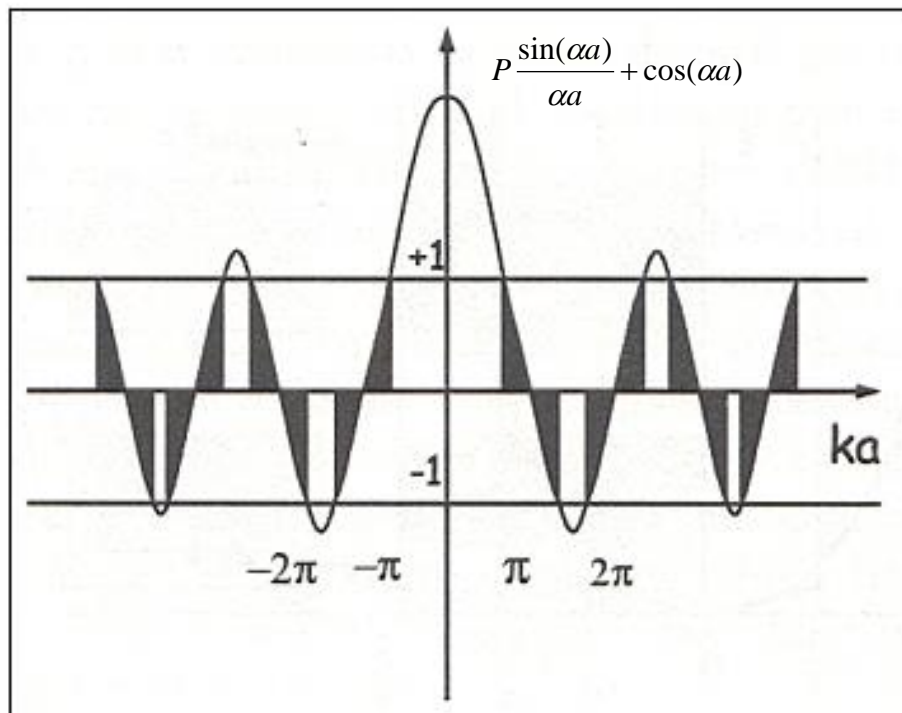
Teorema di Bloch

Dopo alcuni passaggi si arriva alla seguente equazione risolutiva

$$\left(\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \right) \sinh(\beta b) \sin(\alpha a) + \cosh(\beta b) \cos(\alpha a) = \cos k(a + b)$$

$$P \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} + \cos(\alpha a) = \cos(ka)$$

$$P = \frac{m_0 U_0 ab}{\hbar^2}$$



Non tutti i valori sono ammessi!!

Nell'intorno dei valori

$$ka = \pm n\pi$$

ci sono degli intervalli proibiti.

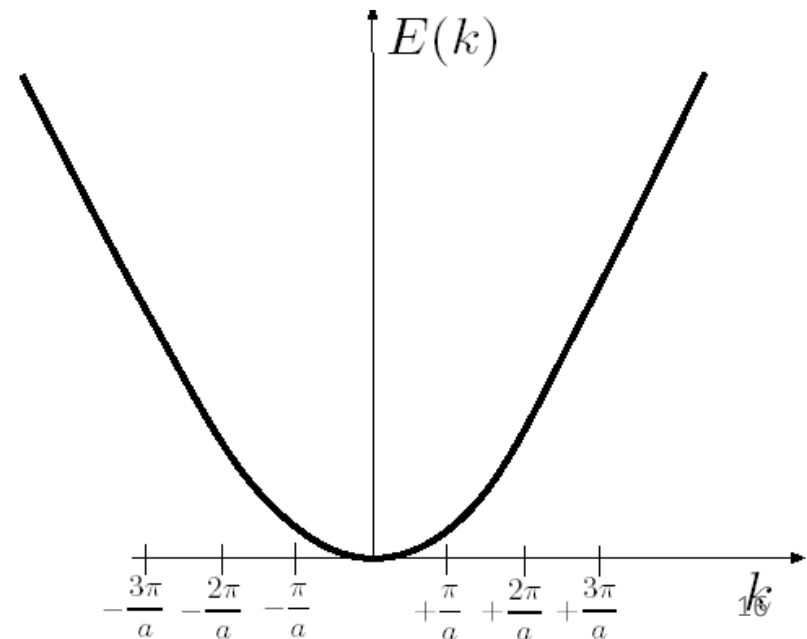
Teorema di Bloch

Ma k per definizione è proporzionale all'energia dell'elettrone, per cui una limitazione su k implica una limitazione su E .

Questa limitazione ha un'interessante conseguenza sulla relazione tra E e k , detta Relazione di Dispersione, che per un elettrone libero corrisponde ad una parabola, descritta dall'equazione:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

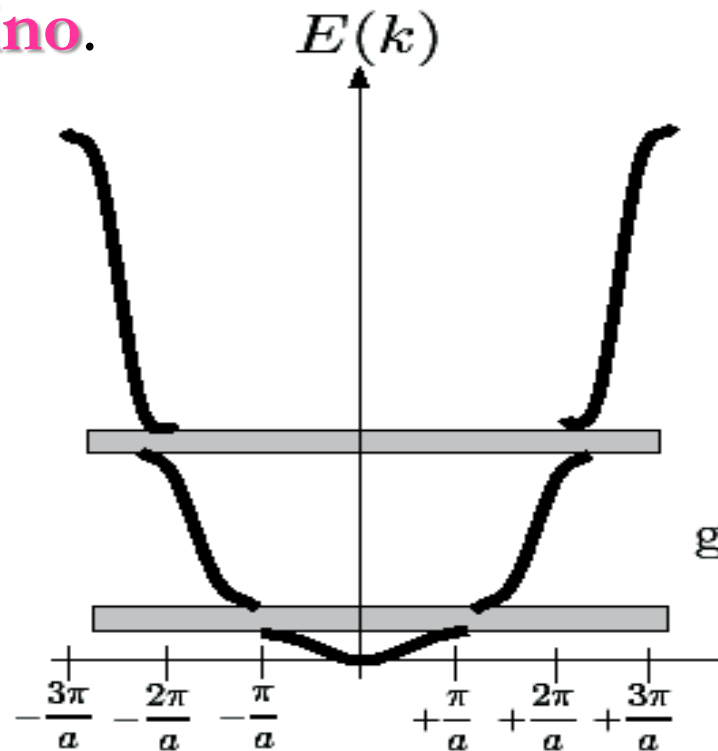
$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \rightarrow k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$



Teorema di Bloch

Per un elettrone in un potenziale periodico lo spettro dell'energia è costituito da intervalli di **energie permesse** e da intervalli di **energie proibite**, detti gap.

Questo risultato è la base concettuale del **modello a bande per gli elettroni che appartengono ad un solido cristallino**.



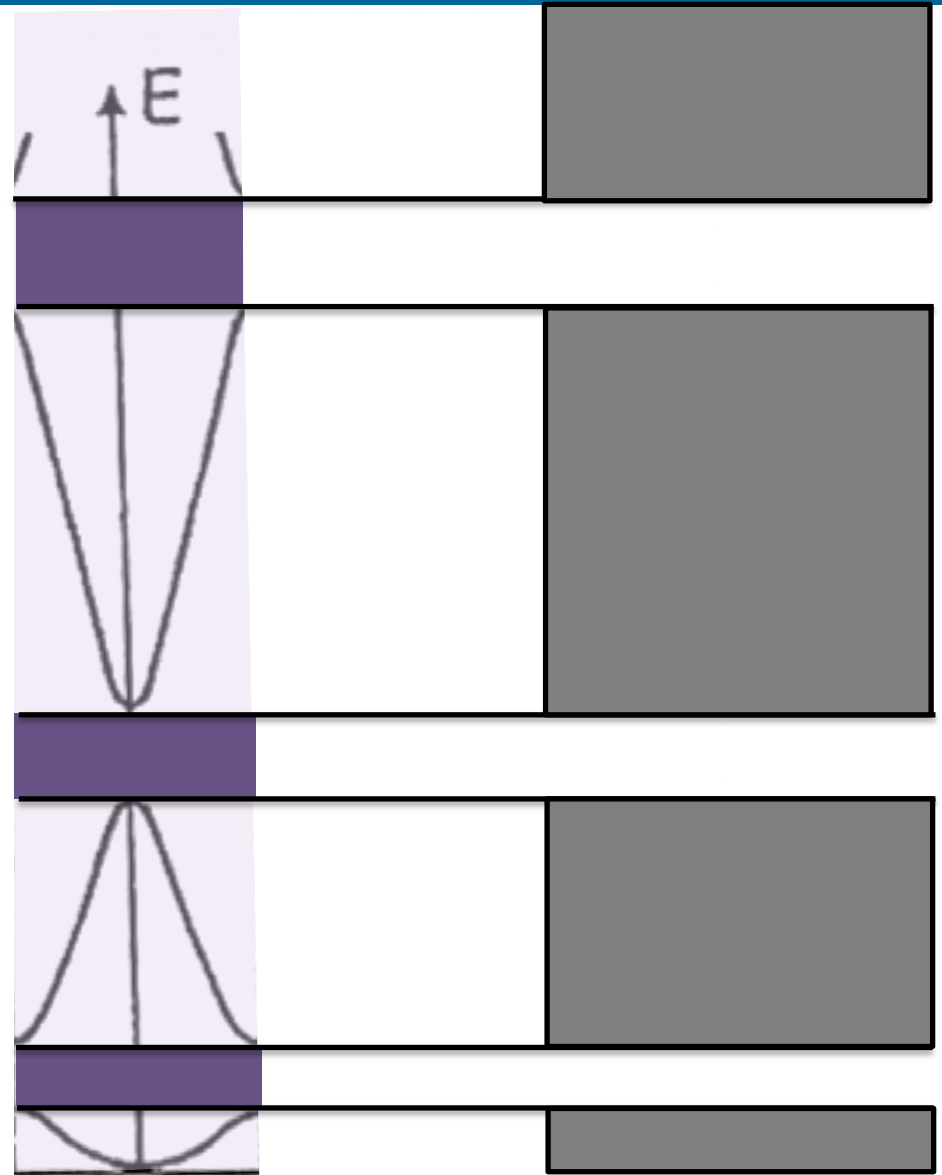
Teorema di Bloch

- Esistono delle bande energetiche non ammesse
- La larghezza delle bande permesse aumenta all'aumentare di αa (energia elettrone)
- P cresce, le bande permesse si restringono
- $P = \infty \rightarrow$ spettro a righe (elettrone in una buca)
- $P = 0 \rightarrow$ no bande proibite \rightarrow elettrone libero
- L'energia è una funzione periodica di k , ci si concentra solo sulla prima regione, zona di Brillouin
 $-\pi/a < k < +\pi/a$

Teorema di Bloch

Prima zona
di Brillouin

$-\pi/a$ $k=0$ π/a



Energy
Bands

Metalli, Isolanti e Semiconduttori

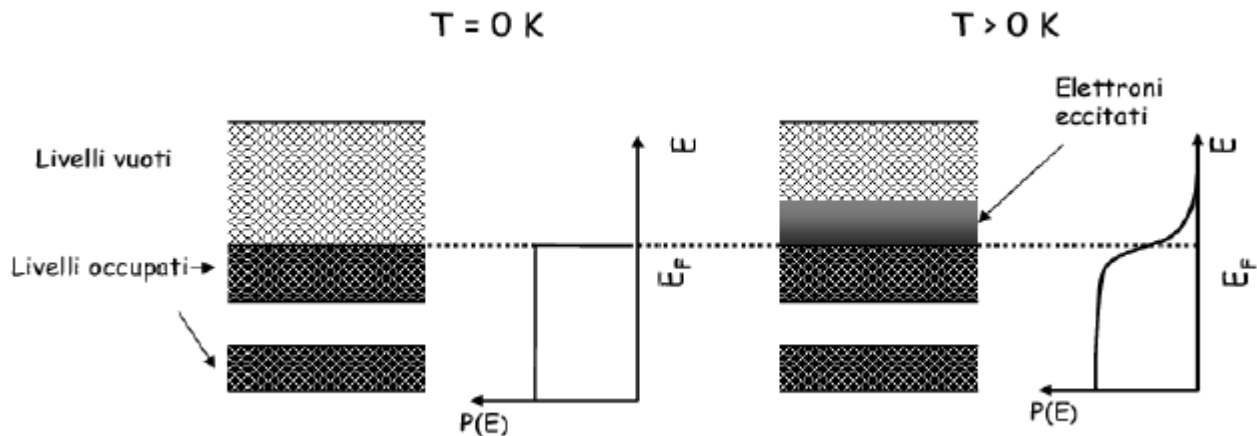
Una volta individuata la distribuzione dei livelli rispetto a k

La configurazione elettronica di un cristallo allo zero assoluto si costruisce **riempiendo i livelli ciascuno con 2 elettroni** fino al livello a più alta energia

Questa energia costituisce il **livello di Fermi del sistema.**

In base a dove si trova il livello di Fermi, i cristalli possono essere classificati in metalli, isolanti e, come vedremo, in semiconduttori.

Energia di Fermi nei cristalli: metalli



In figura è mostrata la configurazione elettronica di un metallo.

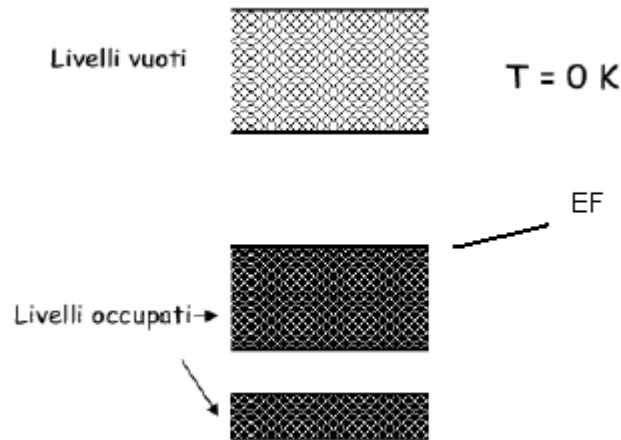
Il livello di Fermi cade all'interno di una banda.

Questo significa che aumentando la temperatura oltre lo zero assoluto, gli elettroni degli strati più elevati possono essere promossi in uno degli stati a più alta energia appartenenti alla stessa banda e quindi possono muoversi all'interno del metallo.

Ma possono verificarsi altre situazioni:



Energia di Fermi nei cristalli: isolanti



| Isolanti | E_G (eV) |
|-------------------|------------|
| Diamante | 5.35 |
| Ossido di Zinco | 3.2 |
| Solfuro di Cadmio | 2.42 |

In questo caso, l'energia di Fermi coincide con l'estremo superiore di una banda e il gap energetico al di sopra di essa è molto superiore a kT (0.026 eV per $T=300$ K), l'energia che l'elettrone può acquisire con la temperatura.

In questo modo, anche aumentando T , l'elettrone non può cambiare stato e quindi non può partecipare alla conduzione.

I materiali che si comportano in questo modo si chiamano ISOLANTI.

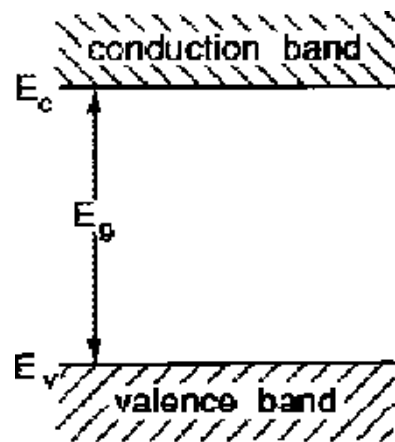
Energia di Fermi nei cristalli: semiconduttori

Una terza situazione è possibile:

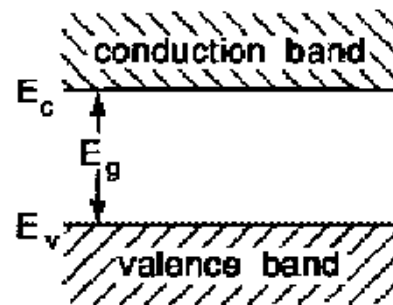
Il gap non è troppo elevato.

Si tratta del caso dei Semiconduttori, che, a rigore, sono degli isolanti a piccola gap.

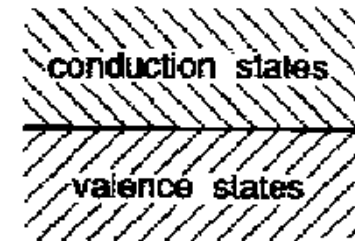
L'ultima banda completa è detta **BANDA DI VALENZA**, mentre la banda vuota al di sopra della gap si chiama **BANDA DI CONDUZIONE**.



insulator



semiconductor



metal

La massa efficace dell'elettrone

Un'altra conseguenza importante del modello a bande nei cristalli è la definizione di **massa efficace dell'elettrone**.

Secondo la definizione, l' Energia dell'elettrone libero è:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Dove m è la massa reale dell'elettrone. Dalla formula si evince che **m può essere ricavato da E tramite la relazione:**

$$m = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1} \quad (91)$$

La massa efficace dell'elettrone

Secondo la relazione di dispersione nei cristalli, m varia.

Si introduce perciò il concetto di MASSA EFFICACE dell'elettrone

La massa efficace tiene conto:

- della massa vera dell'elettrone
- dell'inerzia che l'elettrone acquisisce a seguito della sua interazione con il cristallo

La massa efficace dell'elettrone

Pertanto, **se si vuole valutare l'effetto di una forza esterna sull'elettrone, basterà rapportarla alla sua massa efficace**, in modo da ottenere, con la legge di Newton, l'accelerazione impressa all'elettrone da questa forza.

L'effetto del cristallo è già automaticamente “incorporato” nella massa efficace.

$$\frac{F}{m_e^*} = a = \frac{dv_g}{dt} \quad (92)$$

V_g = Velocità di Gruppo

velocità con cui si propaga il gruppo di onde sovrapposte che rappresenta la funzione d'onda dell'elettrone.

Tipologie di legami

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**.

Si instaura generalmente tra atomi dello stesso elemento, o **tra atomi che hanno configurazioni esterne simili**.

È il caso del **silicio**, che ha 4 elettroni nella sua shell più 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.

Tipologie di legami

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*.

È un legame forte, tipico degli isolanti (poichè è difficile strappare un elettrone a due atomi legati con un legame ionico)

Tipologie di legami

Legame metallico: si forma **tra elementi elettropositivi** quindi con valenza inferiore a 4 (di solito tra atomi in cui il solo livello s esterno è pieno oppure il livello p con al massimo 2 elettroni).

Come conseguenza, **la shell esterna può accogliere un gran numero di elettroni** (coinvolgendo nel legame molti atomi).

La densità elettronica è corrispondentemente inferiore alla massima densità possibile per il **principio di Pauli** e quindi **gli elettroni, debolmente legati al nucleo, sono liberi di muoversi** tra atomi diversi senza variare la loro energia.

Tipico dei buoni conduttori

Tipologie di legami

Legame molecolare: tipico dei gas inerti (che hanno la shell esterna completa).

È un legame debole, di natura dipolare (interazione dipolo-dipolo indotto), **tipico dei cattivi conduttori.**

1) Proprietà fisiche dei semiconduttori

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

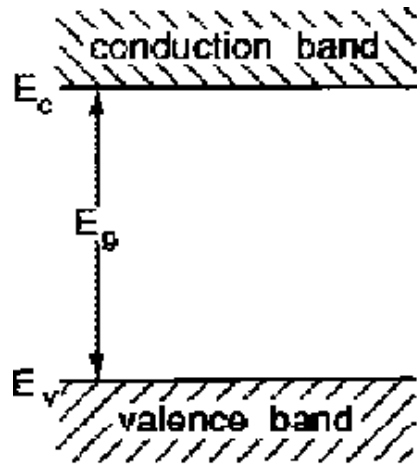
I semiconduttori

- Possiamo definire i semiconduttori come *degli isolanti a piccoli gap* (in genere dell'ordine di 1 eV)
- Ultima banda energetica completa (banda di valenza) divisa da un piccolo valore di energia E_g dalla banda di energia successiva e completamente vuota (banda di conduzione)
- La conducibilità elettrica di un semiconduttore risulterà crescere con la temperatura, in quanto il passaggio di elettroni da una banda di valenza ad una di conduzione è favorito dall'agitazione termica.

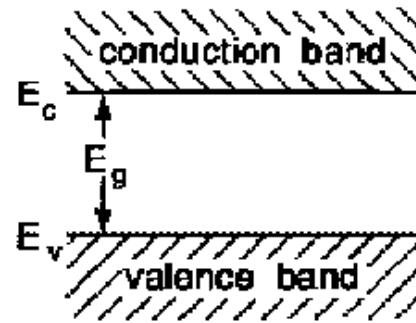
Dividiamo la nostra trattazione nel considerare due tipologie di semiconduttori:

- semiconduttori intrinseci (ideali, senza difetti reticolari)
- semiconduttori estrinseci (non ideali)

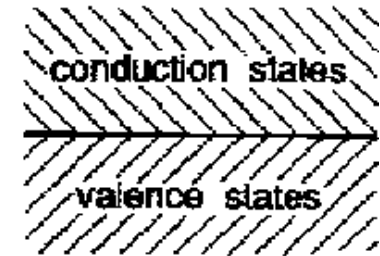
I semiconduttori



insulator



semiconductor



metal

$$E_G(T) = E_G(0) - \frac{aT^2}{b+T} \quad (93)$$

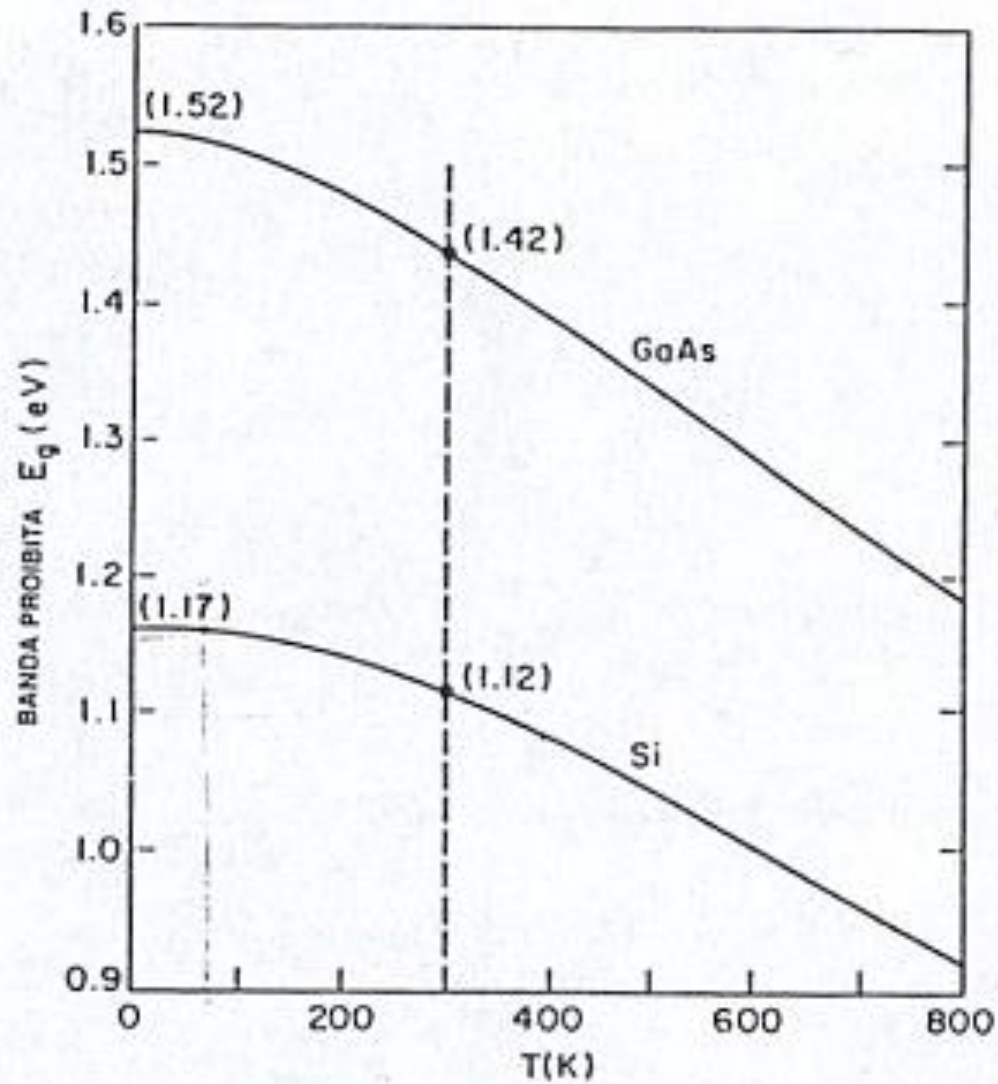
$$E_G(T) = 1,17 - \frac{(4,73 \cdot 10^{-4})T^2}{636 + T}$$

Silicio

$$E_G(T) = 1,52 - \frac{(5,4 \cdot 10^{-4})T^2}{204 + T}$$

GaAs

I semiconduttori



Ampiezza della banda proibita del Si e del GaAs in funzione della temperatura.

I semiconduttori intrinseci

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. Tale probabilità è **molto bassa** e perciò i semiconduttori sono di per se dei conduttori molto scarsi.

Quando un elettrone è promosso, per esempio 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.**

I semiconduttori intrinseci

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)

Complessivamente si avrà una densità di corrente calcolabile come:

$$\underline{j} = (-e)n_e \underline{v}_e + e n_h \underline{v}_h \quad (94)$$

con

$$\underline{v} = \mu \underline{E} \quad (95)$$

In presenza di un campo elettrico, la velocità dell'elettrone/lacuna è pari al campo moltiplicato per un parametro detto mobilità

I semiconduttori intrinseci

La mobilità rappresenta la facilità con cui la particella risponde al campo applicato.

Se n è la concentrazione degli elettroni, pari per definizione a quella delle lacune, la densità di corrente totale è:

$$\vec{j} = (-e)n_e \vec{v}_e + en_h \vec{v}_h = \quad (96)$$

$$\begin{aligned} &= en\mu_e \vec{E} + en\mu_h \vec{E} = \\ &= en(\mu_e + \mu_h) \vec{E} \end{aligned} \quad (97)$$

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

$$\sigma = \frac{\vec{j}}{\vec{E}} = en(\mu_e + \mu_h) \quad (98)$$

I semiconduttori intrinseci

Ma i semiconduttori non avrebbero la diffusione che hanno se non godessero di altre importanti proprietà:

Possibilità di manipolarli chimicamente in modo da variare a piacimento la loro conducibilità.

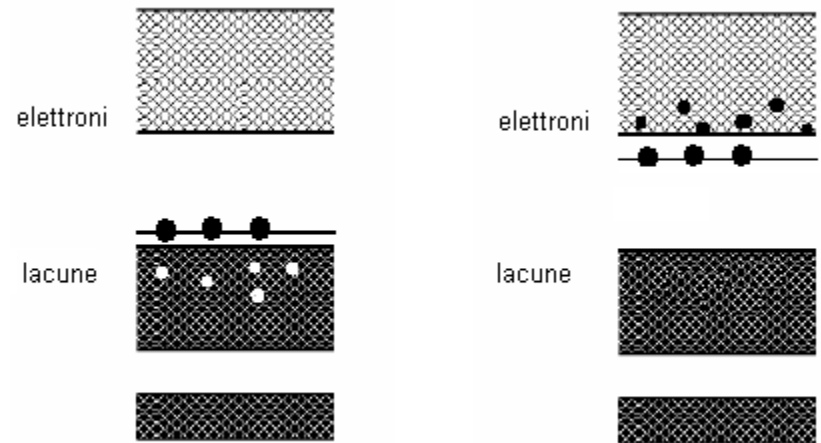
Questa manipolazione si chiama in termine tecnico **DROGAGGIO** (doping)

Inserimento controllato di atomi di specie chimiche differenti nel reticolo del semiconduttore che si vuole drogare.

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

Drogaggio nei semiconduttori

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



In termini di diagramma a bande, aggiungere una impurità al cristallo significa introdurre dei nuovi livelli energetici.

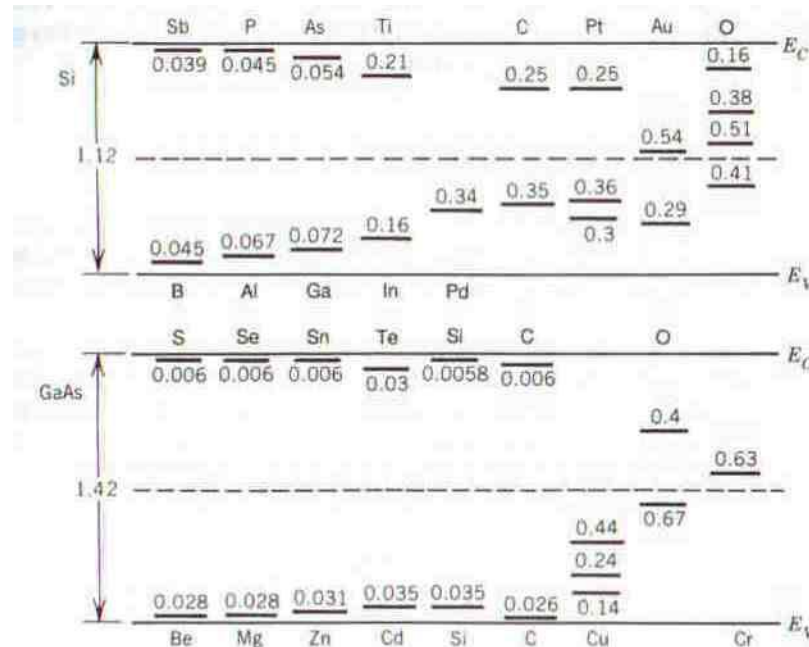
Questi sono collocati dentro il gap ad una distanza variabile dai bordi delle bande, a seconda della specie chimica.

Drogaggio nei 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**.



Drogaggio nei semiconduttori

Il silicio è un semiconduttore tetravalente a legame covalente, ovvero, sono 4 gli elettroni di legame.

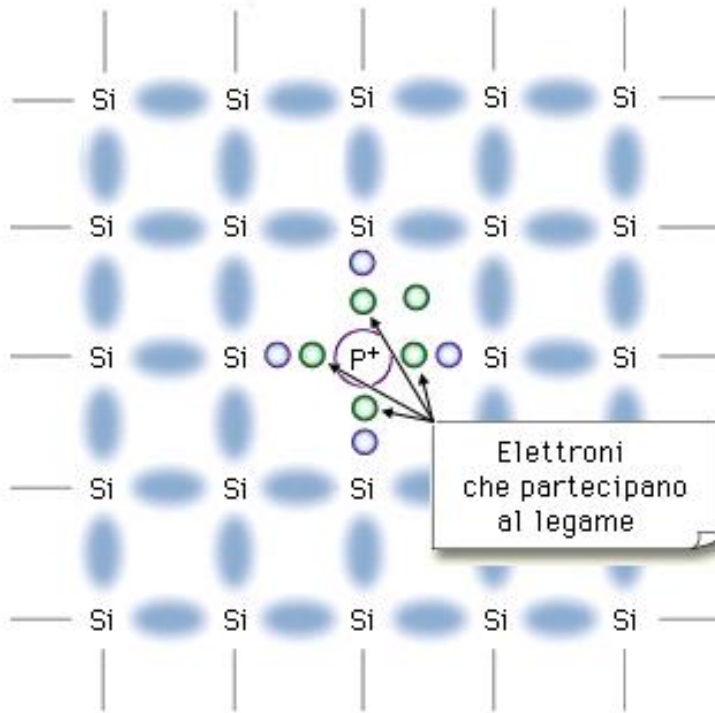
Se si sostituisce ad un atomo di Silicio del cristallo un atomo di un'impurità trivalente, ad esempio **Boro**, in uno dei 4 orbitali di uno dei 4 atomi di silicio vicini resta un posto vuoto, ovvero **una lacuna**.

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.

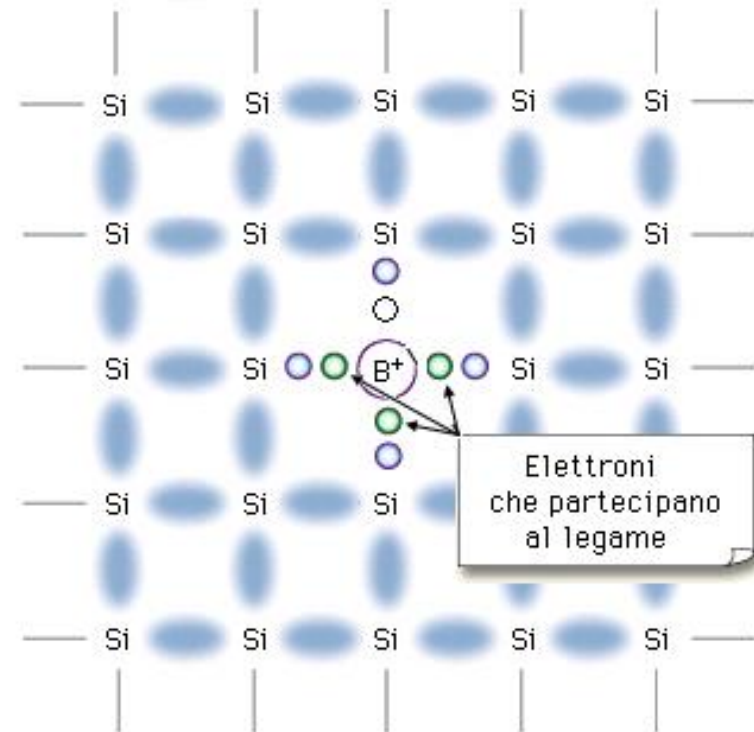
In questo modo si produce un *elettrone in più*, localizzato in un livello a *bassa energia di legame, facile da liberare*.

Perciò l'atomo pentavalente si ionizza facilmente e l'elettrone spaiato diventa libero.

Drogaggio nei semiconduttori

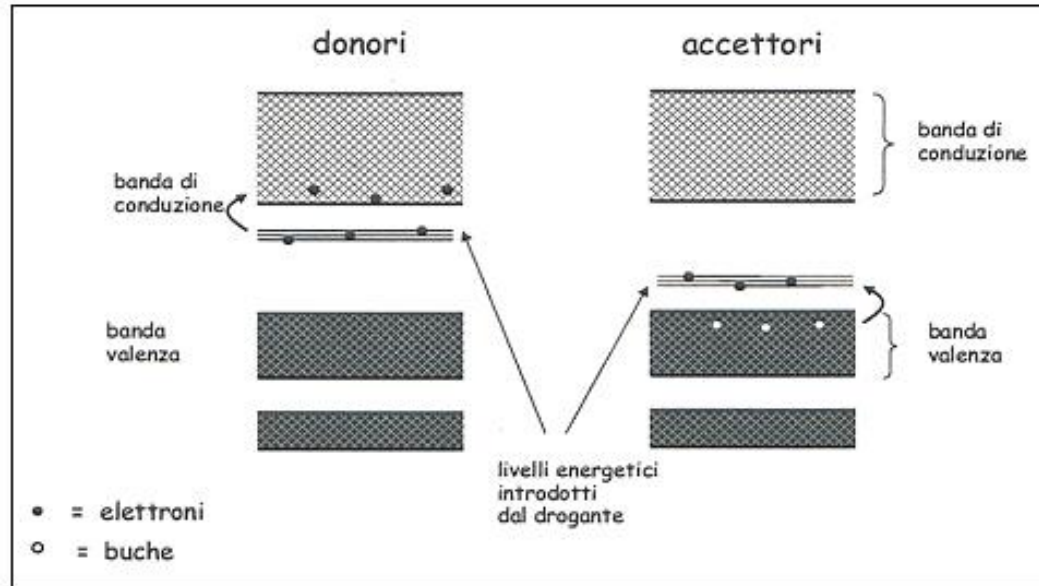


Drogaggio di tipo n
con Fosforo pentavalente



Drogaggio di tipo p
con Boro trivalente

Drogaggio nei semiconduttori



- Introducendo dei donori di elettroni si creano dei livelli energetici nuovi nella gap proibita, proprio sotto al bottom della banda di conduzione → ad una temperatura non nulla, gli elettroni che popolano questi nuovi livelli passano nella banda di conduzione (eccesso di elettroni)
- Se invece si introducono degli accettori, i nuovi livelli energetici (vuoti) si creano nella gap sopra al top della banda di valenza, per cui l'aumento della temperatura sino ad un valore non nullo provoca il passaggio di elettroni dalla banda di valenza ai nuovi livelli (eccesso di buche)

Drogaggio nei semiconduttori

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**.

È importante sottolineare come sia possibile, a livello tecnologico, controllare perfettamente la concentrazione delle impurità. In questo modo la conducibilità del semiconduttore si può scrivere come:

$$\begin{aligned}\vec{j}_t &= \vec{j}_e + \vec{j}_h = -en_e\mu_e\vec{E} + en_h\mu_h\vec{E} = eN\mu\vec{E} \\ \sigma &= \frac{\vec{j}_t}{\vec{E}} = eN\mu\end{aligned}\tag{99}$$

N è la concentrazione dei droganti

Drogaggio nei semiconduttori

Da notare che la concentrazione intrinseca di portatori è piuttosto bassa (10^{10} nel silicio, da confrontare con la sua densità, pari a 10^{22}), mentre valori tipici delle concentrazioni dei droganti sono dell'ordine di 10^{14} - 10^{18})

Per esempio, una concentrazione di atomi di Boro pari a N_A induce una conducibilità pari a:

$$\sigma = \frac{\vec{j}_t}{E} = en_i(\mu_e + \mu_h) \approx eN_A\mu_h \quad (100)$$

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

$$\sigma = \frac{\vec{j}_t}{E} = en_i(\mu_e + \mu_h) \approx eN_D\mu_e \quad (101)$$

Drogaggio nei semiconduttori

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!

Densità di elettroni e lacune (intrinseci)

Come calcolare la concentrazione intrinseca dei portatori?

Occorre integrare la densità degli stati moltiplicata per la loro probabilità di occupazione (funzione di Fermi) rispettivamente sulla banda di conduzione per gli elettroni, sulla banda di valenza per le lacune:

$$n = \int_{E_C}^{\infty} g(E) f(E) dE \quad (102)$$

Ricordiamo che $g(E)$ è la densità elettronica definita nella (77)

$$g(E) = \frac{dn}{dE} = \frac{8\pi(2m^3)^{1/2}}{\hbar^3} E^{1/2}$$

Densità di elettroni e lacune (intrinseci)

$f(E)$ non è altro che la funzione di Fermi definita nella (83)

$$p(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)}$$

Che vale $f(E) \cong -e^{-(E - E_F)/kT}$ per $(E - E_F) > 3kT$

Integrando si ottiene

$$n = \int_{E_C}^{\infty} g(E) f(E) dE \Rightarrow n = N_C \exp\left[-\frac{E_C - E_F}{kT}\right] \quad (103)$$

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_e kT}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (104)$$

N_C densità efficace degli stati in banda di conduzione

$$N_C(T=300K) = 2,8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3} \text{ (Si)}$$

Densità di elettroni e lacune (intrinseci)

Analogamente, per le lacune si può considerare:

$$p = \int_{-\infty}^{E_V} g(E)[1 - f(E)]dE \Rightarrow p = N_V \exp\left[\frac{E_V - E_F}{kT}\right] \quad (105)$$

$$N_V = 2\left(\frac{2\pi m_h kT}{\hbar^2}\right)^{3/2} \quad (106)$$

Con N_V densità efficace degli stati in banda di valenza

$$N_V(T=300K) = 1,04 \times 10^{19} \text{cm}^{-3} \text{ (Si)}$$

In un semiconduttore intrinseco, per definizione $n=p=n_i$ concentrazione di portatori intrinseci

Uguagliando la (103) con la (105) si ottiene:

$$E_F = E_i = \frac{E_V + E_C}{2} + \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{N_V}{N_C}\right) \quad (107)$$

Densità di elettroni e lacune (intrinseci)

E_i rappresenta il livello di fermi in un semiconduttore intrinseco!

La concentrazione dei portatori può essere determinata molto semplicemente come segue:

$$p(T)n(T) = n_i^2 = N_C \exp\left[-\frac{E_C - E_F}{kT}\right] N_V \exp\left[\frac{E_V - E_F}{kT}\right] =$$
$$n_i^2 = N_C N_V \exp\left[-\frac{E_G}{kT}\right] \quad (108)$$

Legge di azione di massa

N.B. abbiamo considerato $E_G = E_C - E_V$

A temperatura ambiente, per il silicio, n_i vale $1.45 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$

Il caso dei semiconduttori estrinseci

Densità di elettroni e lacune (estrici)

Nei semiconduttori estrinseci **la concentrazione dei portatori dipende dalla concentrazione delle impurità 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.

$$n = n_i + n_D$$

In cui **n_D** è una **frazione di N_D** e corrisponde alle **impurità** che si sono **ionizzate**, ovvero che hanno realmente ceduto un elettrone

Densità di elettroni e lacune (estrinseci)

Temperature basse

- Non tutti i donori sono ionizzati, perciò alcuni livelli donore sono vuoti e altri pieni.
- Ne segue che il livello di Fermi sarà compreso tra il livello dei donori e la banda di conduzione.
- Concentrazione di elettroni che dalla banda di valenza passano alla banda di conduzione è trascurabile
- La concentrazione di donori vuoti sarà uguale alla concentrazione di elettroni liberi in banda di conduzione

Densità di elettroni e lacune (estrinseci)

La concentrazione n si trova uguagliando la concentrazione di donori vuoti con la concentrazione di elettroni in banda di conduzione (103).

$$[1 - f(E_D, T)]N_D = N_C \exp\left[-\frac{E_C - E_F}{kT}\right] \quad (108)$$

Se E_D e E_F sono sufficientemente distanti, la funzione di Fermi, può essere approssimata e si ottiene:

$$N_D \exp\left[\frac{E_D - E_F}{kT}\right] = N_C \exp\left[-\frac{E_C - E_F}{kT}\right] \quad (109)$$

Densità di elettroni e lacune (estrinseci)

Da cui:

$$E_F = \frac{E_D + E_C}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_D}{N_C} \quad (110)$$

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:

$$n(T) = \sqrt{N_C N_D} \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right] \quad (111)$$

Densità di elettroni e lacune (estrici)

Temperature intermedie

- Se la T diventa più elevata, ma non troppo, tutti i droganti si ionizzano, per cui $n_D = N_D$
- La concentrazione dei portatori intrinseci è ancora trascurabile
- Il livello di Fermi si trova uguagliando la concentrazione dei droganti con la (103)

→ →

N.B. n_D sono elettroni, ovvero cariche mobili, N_D sono donori, ioni fissi

Densità di elettroni e lacune (estrinseci)

$$N_D = N_C \exp\left[-\frac{E_C - E_F}{kT}\right] \quad (112)$$

$$E_F = E_C - kT \ln \frac{N_C}{N_D} \quad (113)$$

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

Analogamente, per le lacune, se consideriamo accettori completamente ionizzati otteniamo

$$N_A = N_V \exp\left[-\frac{E_F - E_V}{kT}\right]$$
$$E_F = E_V + kT \ln \frac{N_V}{N_A} \quad (114)$$

Densità di elettroni e lacune (estrinseci)

Temperature elevate

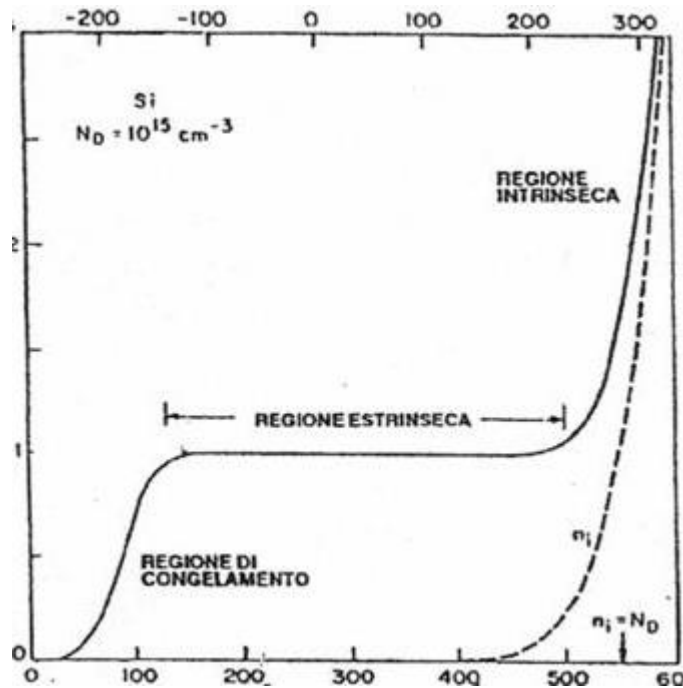
- Se T aumenta ancora, tutti i droganti sono ionizzati, per cui $n_D = N_D$
- Ma aumenta in maniera considerevole anche la concentrazione di portatori intrinseci, che diventa confrontabile con n_D
- Se T aumenta ancora $n_i \gg N_D$

$$n = n_i(T) + N_D \approx n_i$$

$$p = n_i$$

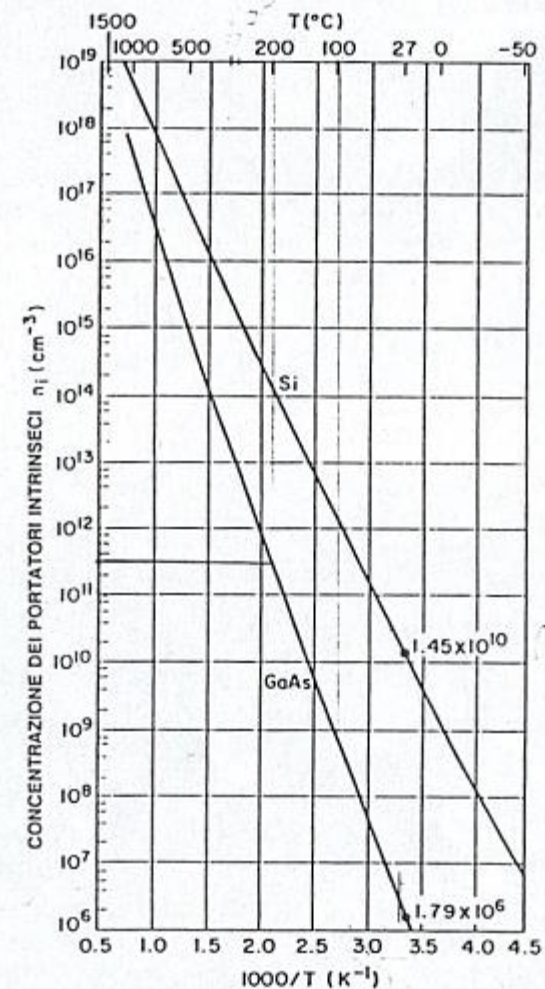
- Il livello di Fermi si sposta nuovamente verso il centro del Band Gap

Densità di elettroni e lacune (estrici)



Andamento della concentrazione degli elettroni rispetto a T in silicio drogato

con $N_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$



Concentrazione dei portatori intrinseci nel Si e nel GaAs in funzione del reciproco della temperatura.⁴

Densità di elettroni e lacune (estrinseci)

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 è generalizzabile anche ai semiconduttori estrinseci:

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

Legge di azione di massa

Densità di elettroni e lacune (estrinseci)

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

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

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

$$n(T) = n_i \exp\left[\frac{E_F - E_i}{kT}\right] \quad (114)$$

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

$$p(T) = n_i \exp\left[\frac{E_i - E_F}{kT}\right] \quad (115)$$

Mobilità dei portatori al variare della temperatura

La mobilità dei semiconduttori

Abbiamo già visto cosa si intende per mobilità nei semiconduttori.

Occorre però precisare che vanno definiti due valori di mobilità, uno per ogni tipologia di portatori.

Determiniamo la mobilità uguagliando l'impulso (forza x tempo) alla quantità di moto del portatore durante l'intervallo che intercorre tra due urti:

$$e\vec{E}\tau_{e,h} = m_{e,h}\vec{v}_{e,h} \quad (116)$$

$$\vec{v}_{e,h} = \mu_{e,h}\vec{E} \quad \sigma = ne\mu_n + pe\mu_p$$

$$\mu_{n,p} = \frac{e\tau_{n,p}}{m_{n,p}^*} \quad (117)$$

La mobilità dei semiconduttori

Poichè la mobilità dipende dal tempo di **rilassamento**, ovvero dagli urti → entra in gioco la dipendenza della loro frequenza dalla Temperatura.

Che tipologie di urti può subire un portatore?

- contro il reticolo
- contro le impurità droganti
- contro difetti (non le consideriamo)

Queste collisioni **limitano la velocità** che il portatore può acquisire a causa del campo elettrico.

La mobilità dei semiconduttori

A seconda del tipo di collisione

si definiscono due tempi caratteristici, uno riguardante gli urti con il reticolo e uno gli urti con le impurità.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{imp}} + \frac{1}{\tau_{vibr}} \quad (118)$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{imp}} + \frac{1}{\mu_{vibr}} \quad (119)$$

La mobilità dei semiconduttori

Lo scattering dovuto agli urti con il reticolo è dovuto alle **vibrazioni termiche (fononi)**, presenti per qualsiasi T superiore allo zero assoluto.

- L'entità di tali vibrazioni aumenta all'aumentare della T
- la mobilità decresce all'aumentare di T

Tale fenomeno è predominante a T elevate

$$\mu_{vibr} \propto T^{-\frac{3}{2}}$$

La mobilità dei semiconduttori

Scattering da impurità

Le impurità possono essere neutre o **cariche**.

In quest'ultimo caso influiscono sulla mobilità (**scattering**)

D'altra parte lo stato di ionizzazione dei droganti dipende dalla temperatura.

Perciò **a temperature non troppo elevate, può accadere** (dipende anche ovviamente dalla concentrazione dei droganti!) **che domini questo effetto**.

La mobilità dei semiconduttori

Al crescere della temperatura,

- la velocità termica degli elettroni aumenta
- il tempo trascorso nelle vicinanze degli ioni droganti diminuisce

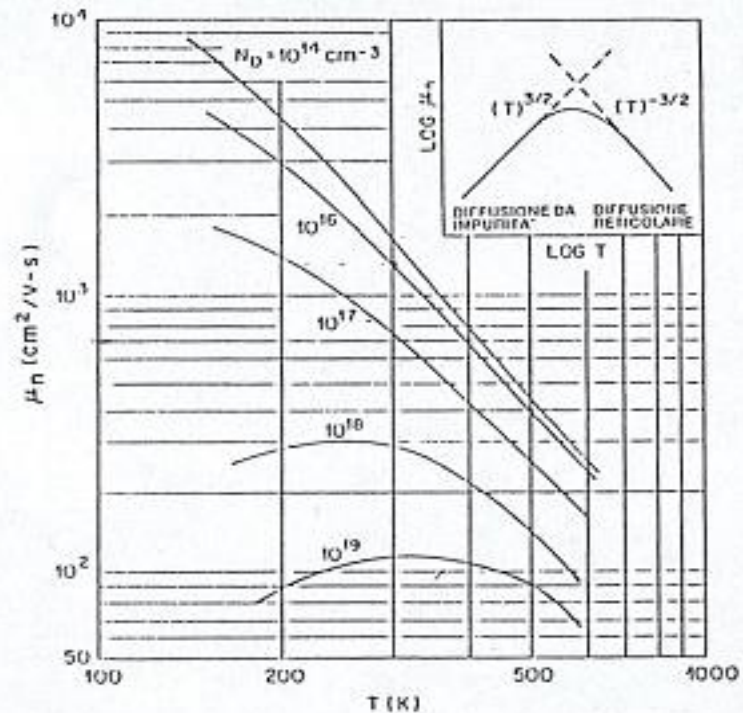
Per questo motivo, **quando domina lo scattering da impurità, la mobilità cresce al crescere della temperatura.**

La mobilità dei semiconduttori

- A T ambiente e superiori, domina l'effetto delle vibrazioni reticolari (fononi) (mobilità decresce all'aumentare di T)
- A basse temperature lo scattering da impurità, mobilità cresce all'aumentare di T

$$\mu_{imp} \propto T^{\frac{3}{2}} N_t \quad (120)$$

$$\mu_{vibr} \propto T^{-\frac{3}{2}}$$

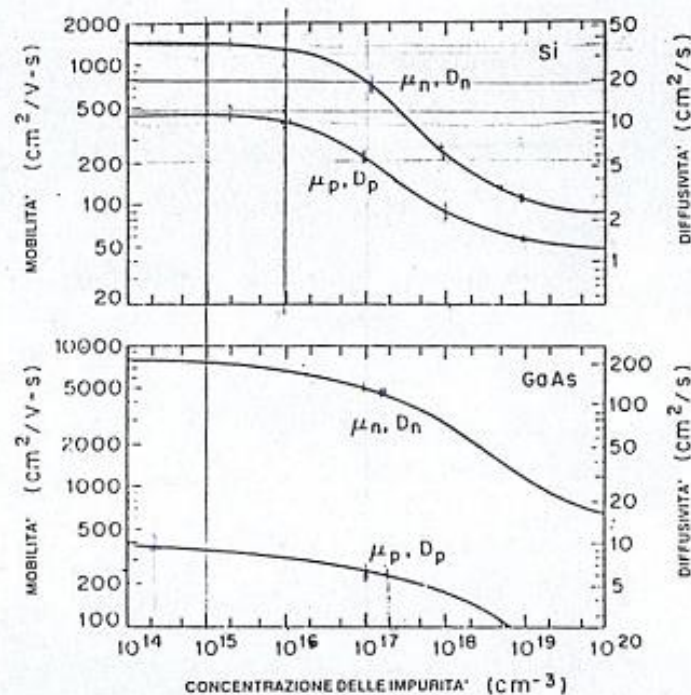


Mobilità degli elettroni nel silicio in funzione della temperatura per diverse concentrazioni di donatori. L'insero mostra la dipendenza teorica dalla temperatura della mobilità degli elettroni.⁴

Effetto di campi elettrici elevati

In generale, fissata la temperatura si può osservare che la mobilità dei portatori decresce all'aumentare della concentrazione delle impurità (maggiore scattering)

Si osservi inoltre che in media la mobilità degli elettroni è sempre maggiore di quella delle lacune (la massa efficace degli elettroni è minore!)

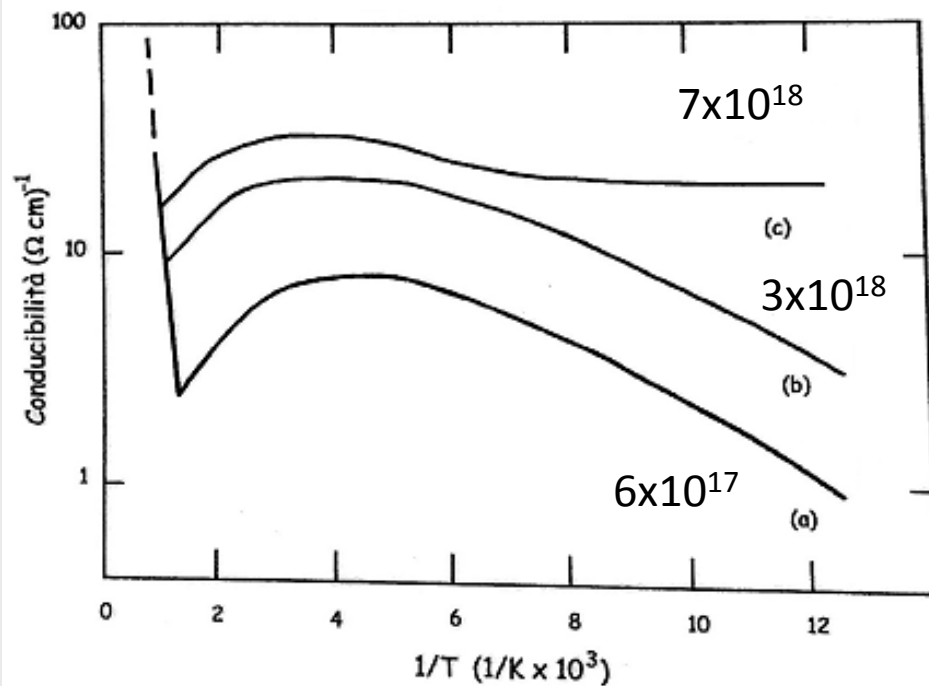


Mobilità e diffusività nel Si e nel GaAs a 300 K in funzione della concentrazione delle impurità.^{4,5}

Effetto di campi elettrici elevati

La conducibilità è proporzionale sia alla concentrazione che alla mobilità, vince chi dei due domina

$$\sigma = ne\mu_n + pe\mu_p$$



A temperature elevate la conducibilità decresce fortemente al decrescere della T, perché domina l'effetto della riduzione dei portatori intrinseci.

Quando n_i si riduce, cresce leggermente perché aumenta la mobilità

Per basse T decresce

Scattering con le impurità

Aumenta e μ diminuisce

Effetto di campi elettrici elevati

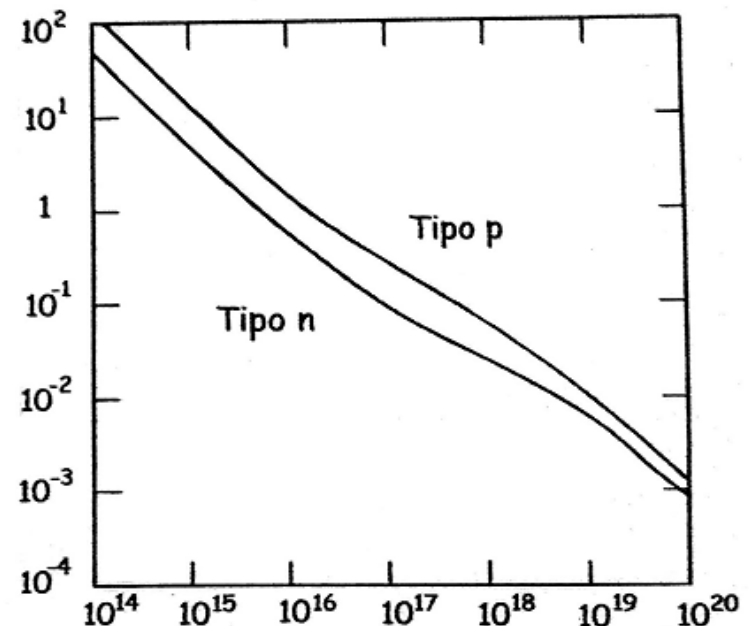
Resistività in funzione della concentrazione dei droganti

La mobilità diminuisce all'aumentare della concentrazione dei droganti, ma non di ordini di grandezza

In sostanza domina l'aumento della concentrazione, per cui la resistività diminuisce

$$\rho_n = \frac{1}{ne\mu_n}$$

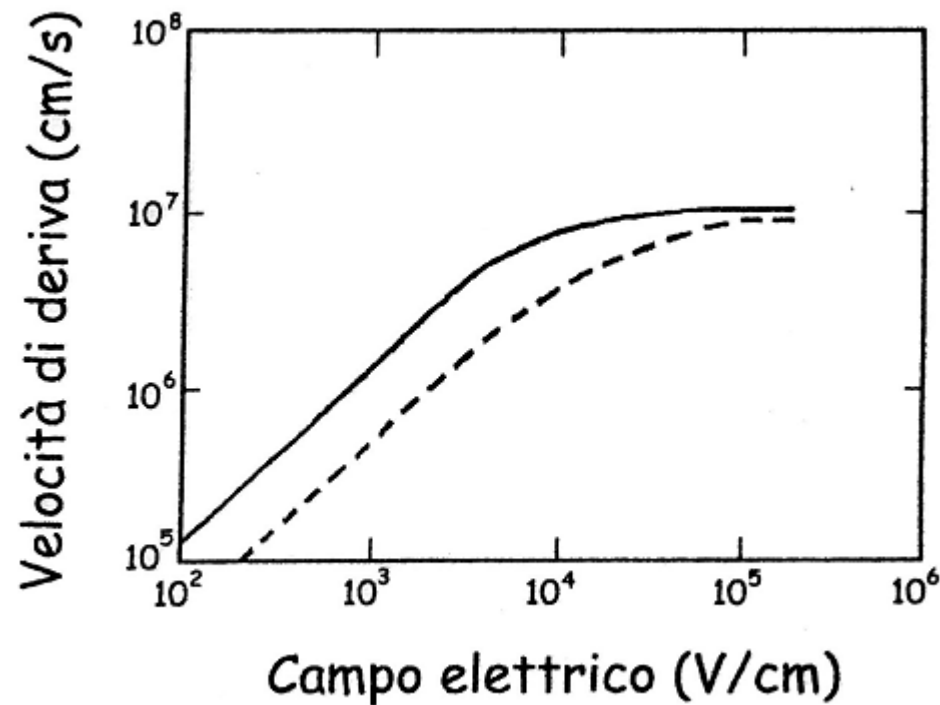
$$\rho_p = \frac{1}{pe\mu_p}$$



Effetto di campi elettrici elevati

Quanto detto finora si riferisce ad una situazione in cui l'intensità del campo elettrico applicato al sistema non è troppo elevata.

Si osserva invece che all'aumentare dell'intensità del campo elettrico, la velocità dei portatori tende dapprima a crescere e poi a saturare.



Effetto di campi elettrici elevati

Nella trattazione svolta finora si è *supposto che i tempi liberi medi tra un urto e l'altro siano indipendenti dall'intensità del campo elettrico.*

Questo è vero finché la velocità dovuta al campo (v_d) è piccola rispetto alla velocità termica (v_{th}) posseduta dai portatori in assenza del campo (i due effetti si sovrappongono).

Quando la velocità impressa dal campo aumenta, la frequenza degli urti dipende da quest'ultima e aumenta.

Quindi i portatori raggiungono una velocità limite che è per l'appunto la velocità di saturazione.

Effetto di campi elettrici elevati

Un altro effetto dovuto agli alti campi è la **moltiplicazione a valanga**.

In questo caso, **se il campo è sufficientemente alto, i portatori, tra un urto e il successivo, possono acquisire a causa del campo, un'energia cinetica molto elevata, che durante l'urto viene trasferita al reticolo.**

Se questa energia è molto alta, **si può produrre una ionizzazione di un atomo del reticolo con la conseguente creazione di una coppia elettrone-lacuna**