



Pontificia Universidad Católica de Chile
Escuela de Ingeniería / Facultad de Física
IEE1133/FIZ1433 Materiales Eléctricos
Profesor: Roberto Rodríguez

Ayudantía 6: Semiconductores extrínsecos.

Joaquín Arancibia: jiaranci@puc.cl
Fabián Cádiz: facadiz@puc.cl

1. Semiconductores extrínsecos

La concentración de átomos en un cristal de Si por ejemplo, es del orden de 10^{22} cm^{-3} . La densidad de electrones libres en la banda de conducción debido a la ionización térmica banda a banda es más o menos igual a 10^{10} cm^{-3} (ver Ayudantía 5). Es un proceso muy ineficaz que solo es capaz de generar corrientes ridículamente pequeñas e inutilizables. Por otro lado, veremos que si uno introduce impurezas de un cierto tipo en un semiconductor, cada una de ellas introduce un nivel de energía justo debajo de la banda de conducción, por ejemplo. A baja temperatura, este nivel estará ocupado por un electrón, pero si se aumenta la temperatura, este electrón pasa a la banda de conducción y ahora el nivel estará vacío. Este efecto de ionización es mucho más eficaz que la ionización intrínseca ya que la energía correspondiente es habitualmente mucho más pequeña que el gap. Se puede así aumentar apreciablemente y controlar la densidad de portadores libres en las bandas de valencia y de conducción, lo que es muy importante para las aplicaciones de estos materiales. Un semiconductor en el cual se han introducido ciertas impurezas es un semiconductor extrínseco o dopado.

1.1. Donores y aceptores

Consideremos un cristal de Si en el cual un átomo de fósforo ha substituído un átomo de Si: el fósforo es una impureza. El Si tiene cuatro electrones de valencia, mientras que el fósforo tiene 5. En este caso, cuatro electrones del fósforo se combinan con un electrón de cada uno de los cuatro átomos de Si vecinos para formar cuatro ligazones (figura 1).

Estos cuatro electrones participan en la banda de valencia en el lugar de los cuatro electrones del átomo de Si que ha sido removido. El quinto electrón de fósforo no participa en ninguna ligazón covalente y está menos ligado al sólido. A partir de una cierta temperatura, este átomo se ioniza y el quinto electrón puede entonces desplazarse en el cristal. En términos de estructuras de bandas, ionizar un electrón que participa en una ligazón Si-Si consiste a excitarlo desde la banda de valencia a la banda de conducción. Ionizar un electrón de un átomo de fósforo que no participa a una ligazón P-Si, es claramente mucho más fácil y la energía necesaria para liberarlo del átomo y llevarlo a la banda de conducción debe ser inferior a E_g . Se puede, en consecuencia, considerar que al átomo de P se le asocia un nivel de energía E_D situada en el gap cuya ionización será mucho más fácil en la medida en que esta energía se acerca al mínimo de la banda de conducción. Este tipo de impurezas, capaz de aumentar el número o la densidad

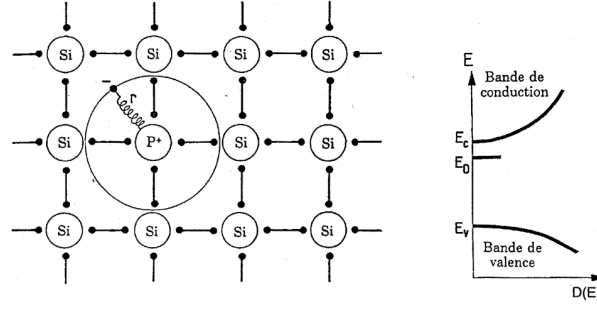


Figura 1: Átomo de fósforo en una red de Si (cada punto negro representa un electrón). En la estructura de bandas el nivel donador está situado justo debajo de la banda de conducción.

de electrones libres en la banda de conducción, es tradicionalmente llamado un **donor**. Esto se aplica también a otros átomos, como el antimonio y el arsénio, que pertenecen a la quinta columna de la tabla periódica.

En esta situación, podemos considerar que en el cristal de Si se forma un átomo de fósforo constituido por un ion P^+ y por el quinto electrón a una distancia r (ver figura 1). Este sistema es entonces análogo a un átomo de hidrógeno. Se puede mostrar que la fuerza atractiva que se ejerce sobre el electrón es $-e^2/(4\pi\epsilon_r\epsilon_0r^2)$, donde ϵ_r es la constante dieléctrica relativa del silicio. Un modelo teórico razonable muestra que el hamiltoniano de este sistema hidrogenoide se puede escribir:

$$H = \frac{p^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}$$

donde en el caso del Si, la masa efectiva de los electrones libres en la banda de conducción es $m_e = m_{d,c}$. Se obtiene así una serie de niveles de energía cuya energía de ligazón E_n medida respecto al mínimo de la banda de conducción, está dada por:

$$E_n = -\frac{e^4 m_c}{2\hbar^2 n^2 (4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

y el radio de Bohr asociado a cada una:

$$a_n = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r \hbar^2 n^2}{m_c e^2}$$

La energía de ligazón correspondiente al nivel fundamental se escribe (en eV):

$$E_1 = -\frac{e^4 m_0}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m_c}{m_0} \frac{1}{\epsilon_r^2} = \frac{-13,6}{\epsilon_r^2} \frac{m_c}{m_0} \quad (1)$$

Y el radio de Bohr correspondiente (en Å):

$$a_1 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_0 e^2} \frac{m_0}{m_c} \epsilon_r = 0,52 \epsilon_r \frac{m_0}{m_c} \quad (2)$$

En el Si, $m_c = m_{d,c} = 0,33 m_0$ y $\epsilon_r = 12$, de manera que la energía de ionización E_1 y el radio de Bohr a_1 son respectivamente de orden de $30 meV$ y de 20 \AA . El donador corresponde entonces a un nivel que se sitúa a una energía E_D en la banda prohibida (figura 1) y cuya distancia a la banda de conducción, es decir la energía de ionización $E_c - E_D$, es débil en comparación al gap: se dice que es un donador poco profundo. Se puede notar la enorme disminución de la energía

de ligazón de la impureza hidrogenoide respecto a la del átomo de hidrógeno. Esto se debe al hecho de que la impureza no se encuentra en el vacío, sino que en un sólido: se debe tener en cuenta la constante dieléctrica ϵ_r que es grande en los semiconductores y la masa efectiva de los electrones que es generalmente inferior a m_0 . En cuanto al radio de Bohr a_1 , es notoriamente más grande que la distancia interatómica ($2,35 \text{ \AA}$) de manera que la órbita del electrón ligado recorre varios sitios atómicos.

Si se considera ahora una impureza sustitucional de la columna III de la tabla periódica como el boro, el aluminio o el galio, se puede entonces razonar de forma análoga. Estos átomos tienen 3 electrones de valencia y, para realizar una ligazón B-Si por ejemplo, un electrón debe ser tomado de una ligazón Si-Si vecina: es por esto que estas impurezas son llamadas **aceptoras**. El electrón proveniente de la ligazón Si-Si estaba en la banda de valencia donde ha dejado en consecuencia un agujero libre. El átomo de boro y el electrón captado forman una entidad cargada negativamente análoga a un ión B^- que atrae al agujero libre (figure 2). Se puede considerar que este agujero libre se encuentra entonces ligado al ion B^- .

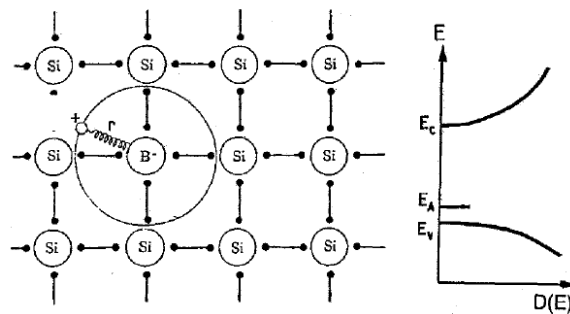


Figura 2: Átomo de boro en una red de Si. El nivel aceptor está situado sobre la banda de valencia.

Como en el caso de los donores, la energía de ligazón de un agujero es débil. Esta energía y el radio de Bohr asociado están dados por las expresiones 1 y 2 donde se debe reemplazar m_c por la masa efectiva de un agujero m_v (que es en la mayoría de los semiconductores la masa de densidad de estados de la banda de valencia ya que hay generalmente una banda de valencia pesada y una banda de valencia ligera degeneradas en $k = 0$). El aceptor, llamado poco profundo, corresponde a un nivel de energía E_A que se encuentra en la banda prohibida y cuya separación a la banda de valencia, que representa la energía de ligazón $E_A - E_v$, es generalmente pequeña respecto al gap.

A baja temperatura, el agujero permanece ligado al ion B^- y el aceptor es neutro: está ocupado por un agujero. Si se aumenta la temperatura, a partir de un cierto valor de T , que depende de las impurezas de los semiconductores considerados, el aceptor estará ionizado y el agujero correspondiente pasará a la banda de valencia.

En el Si, $m_v = m_{d,v} \sim 0,5 m_0$ de manera que la energía de ligazón de un agujero es aproximadamente 45 meV mientras que $a_1 \sim 13 \text{ \AA}$ (nuevamente mayor a la distancia interatómica). La tabla siguiente muestra en meV los valores teóricos y experimentales de la energía de ligazón de diferentes donores (P,As) y aceptores (B,Ga) en el germanio y el silicio:

Los valores experimentales de la energía de ionización más precisos son obtenidos a partir de medidas de absorción óptica en el infrarrojo lejano de la transición $1s - 2p$ de una impureza introducida en el material estudiado. Teniendo en cuenta estos valores, una fracción no despre-

| | | P | As | B | Ga |
|----|-----|----|------|------|------|
| Ge | th | 11 | 11 | 20 | 20 |
| | exp | 12 | 12,7 | 10,4 | 10,8 |
| Si | th | 30 | 30 | 45 | 45 |
| | exp | 44 | 49 | 46 | 65 |

ciable de iones estarán ionizados a 300 K ($k_B T \sim 25\text{ meV}$). Veremos ahora como calcular la densidad de electrones libres en la banda de conducción o de valencia proveniente de donores o de aceptores cuando se introduce en un semiconductor una densidad N_D (cm^{-3}) de donores o N_A (cm^{-3}) de aceptores.

La tabla muestra que el acuerdo entre la experiencia y la teoría no es siempre satisfactorio y que la energía de ligazón de un donador o de un aceptor es la misma sin importar el donador o aceptor considerado. Esto se debe al modelo teórico utilizado que es demasiado simple. Para obtener un mejor acuerdo se debe tener en cuenta la complejidad de la estructura de bandas y también considerar elementos que hemos despreciado como, por ejemplo, el hecho de que la ligazón $P - Si$ es diferente a la ligazón $Si - Si$.

2. Portadores libres al equilibrio termodinámico

2.1. Caso general

Consideremos un semiconductor a dos bandas isotrópicas en la vecindad de sus extremos E_c y E_v situados en $\vec{k} = 0$ y que las concentraciones de donores N_D y de aceptores N_A no son muy elevadas de forma que se puede despreciar toda interacción entre donores o aceptores. Si n y p son respectivamente las densidades de electrones y de huecos libres en la banda de conducción y de valencia, la neutralidad eléctrica impone:

$$n + N_A^- = p + N_D^+ \quad (3)$$

donde N_A^- y N_D^+ son las concentraciones de aceptores y de donores ionizados, es decir los que han perdido un agujero para los aceptores y un electrón para los donores. Al equilibrio termodinámico, las siguientes expresiones vistas en la ayudantía anterior siguen siendo válidas:

$$n = \left(\frac{2m_{dc}kT}{\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{1}{4} e^{-(E_c - E_F)/kT}$$

$$p = \left(\frac{2m_{dv}kT}{\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{1}{4} e^{-(E_F - E_v)/kT}$$

Por otro lado, admitiremos sin demostrar que las probabilidades de ocupación f_D de un donador por un electrón y f_A de un aceptor por un agujero están dadas por:

$$f_D = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} e^{(E_D - E_F)/k_B T}} \quad (4)$$

$$f_A = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} e^{(E_F - E_A)/k_B T}} \quad (5)$$

donde el factor $1/2$ se debe al spin del electrón, y el factor $1/4$ al hecho de que el estado fundamental del agujero es cuatro veces degenerado (degeneración de dos bandas de valencia en $\vec{k} = 0$). De esta forma, el número de donores ionizados será:

$$N_D^+ = N_D (1 - f_D) = \frac{N_D}{1 + 2e^{(E_F - E_D)/k_b T}}$$

y el número de aceptores ionizados es:

$$N_A^- = N_A f_A = \frac{N_A}{1 + \frac{1}{4}e^{(E_F - E_A)/k_B T}}$$

A partir de la relación de neutralidad eléctrica (Eq. 3) es posible obtener el nivel de fermi $E_F(T)$ en función de la temperatura, pero la ecuación a resolver solo puede ser tratada numéricamente. Una vez conocido $E_F(T)$, se puede entonces calcular n, p, N_D^+, N_A^- . Un análisis general de esta situación es muy complejo y nos interesaremos únicamente a ciertos casos relativamente simples e importantes.

2.2. Semiconductor tipo n

Consideremos el caso de un semiconductor de tipo n (figura 3), es decir únicamente dopado con donores en concentración N_D , con $N_A = 0$.

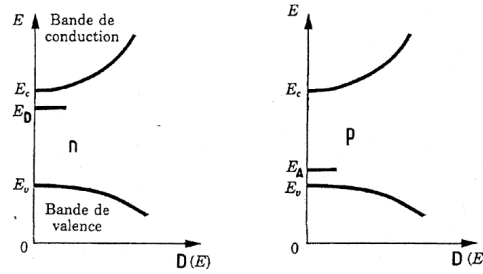


Figura 3: Densidad de estados en un semiconductor dopado con donores (tipo n) o con aceptores (tipo p)

2.2.1. Régimen exponencialmente activado

A baja temperatura, n es pequeño. La mayoría de los donores no están ionizados y son entonces ocupados por un electrón. En este caso $f_D \sim 1$, y E_F se encuentra en consecuencia entre E_c y E_D . Prácticamente cada electrón libre proviene de la ionización de un donor

$$n \approx N_D^+$$

es decir:

$$N_c e^{-(E_c - E_F(T))/k_B T} = \frac{N_D}{1 + 2e^{(E_F(T) - E_D)/k_b T}} \approx \frac{N_D}{2} e^{-(E_F(T) - E_D)/k_b T}$$

Entonces el nivel de Fermi cumple:

$$E_F(T) = \frac{E_c + E_D}{2} - \frac{kT}{2} \ln \frac{2N_c}{N_D}$$

y la concentración de electrones tiene una dependencia exponencial en $1/k_B T$:

$$n = \sqrt{\frac{N_D N_c}{2}} e^{-(E_c - E_D)/2k_B T}$$

2.2.2. Régimen de saturación extrínseca

Cuando la temperatura crece, los donores se ionizan. A partir de un cierto valor de T , todos los donores estarán ionizados y $N_D^+ = N_D$ (Esto significa $E_D - E_F(T) \gg k_B T$). La conservación de la carga (Eq. 3) es en este caso:

$$n = p + N_D$$

donde la densidad de agujeros libres p resulta de la ionización intrínseca mientras que los electrones libres provienen de la banda de valencia y de los donores ionizados. Ya que $np = n_i^2$ (esto vale siempre al equilibrio termodinámico), se obtiene:

$$n = \frac{N_D}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{N_D^2 + 4n_i^2}$$

Para temperaturas tales que la ionización intrínseca sigue siendo un proceso muy ineficaz, $n_i \ll N_D$ y $n \sim N_D$. En esta gama de temperaturas, n es prácticamente constante e independiente de T . Como p es fuertemente inferior a n , los electrones son llamados portadores mayoritarios y los agujeros portadores minoritarios. Se tiene:

$$n = N_c e^{-(E_c - E_F)/k_B T} = N_D$$

y el nivel de Fermi satisface:

$$E_F(T) = E_c - k_B T \ln \frac{N_c}{N_D}$$

La condición $E_D - E_F(T) \gg k_B T$ implica que la temperatura debe ser mayor que T_{degel} , con:

$$T_{degel} = \frac{E_c - E_D}{\ln \frac{N_c}{N_D} - 1}$$

Notar que, en el caso del silicio, nos encontramos en este régimen a 300 K.

2.2.3. Régimen intrínseco

Si se aumenta aun más la temperatura, se llega a una situación en la que la ionización intrínseca deja de ser despreciable. Incluso se puede alcanzar la situación donde $n_i \gg N_D$:

$$n = n_i + \frac{N_D}{2} \approx n_i$$

$$p \approx n_i$$

lo que corresponde al régimen intrínseco. Se tiene en este régimen los resultados encontrados la ayudantía anterior:

$$n = p = n_i = \sqrt{N_c N_v} e^{-E_g/2k_B T}$$

$$E_F(T) = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \frac{N_v}{N_c}$$

Este régimen está caracterizado por temperaturas tales que $T > T_i$, donde T_i se define de forma que $n_i(T_i) = N_D$:

$$k_B T_i = \frac{E_g/2}{\ln(\sqrt{N_c N_v}/N_D)}$$

La forma de la variación de $\ln n$ y del nivel de Fermi en función de la temperatura T está esquematizado en las figuras 4 y 14.

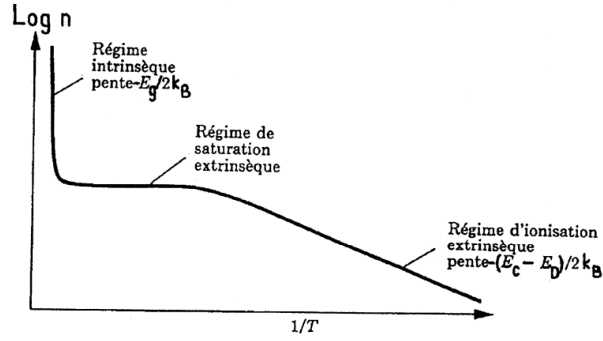


Figura 4: Variación de $\ln n$ en función de $1/T$ en un semiconductor de tipo n .

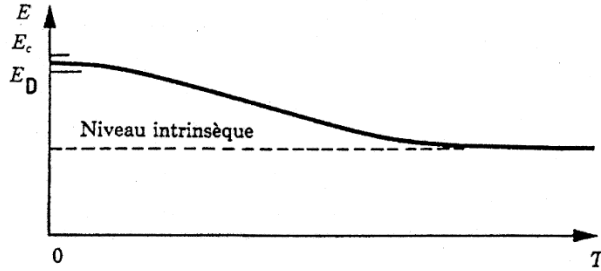


Figura 5: Posición del Nivel de Fermi en función de T en un semiconductor tipo n . La línea en trazos da la posición del Nivel de Fermi para $n = n_i$.

3. Dependencia de la movilidad v/s la temperatura

La movilidad de un electrón está dada por:

$$\mu_e = \frac{e\tau}{m_c}$$

donde τ es el tiempo entre colisiones. Claramente τ es función de la temperatura del cristal, y por lo tanto μ_e también. A bajas temperaturas (tales que las agitaciones de la red cristalina son despreciables), el comportamiento es del tipo:

$$\mu_e \propto \frac{1}{N_{dop}\sqrt{m_c}} T^{3/2}$$

Es decir, a medida que aumenta T , la movilidad es mayor, debido a que a mayor energía térmica, la interacción coulombiana entre electrones y las impurezas se vuelve menos importante. A temperaturas más elevadas, las vibraciones de la red cristalina limitan la movilidad electrónica, y la dependencia de la movilidad toma la siguiente forma:

$$\mu_e \propto \frac{1}{m_c^{5/2} T^{3/2}}$$

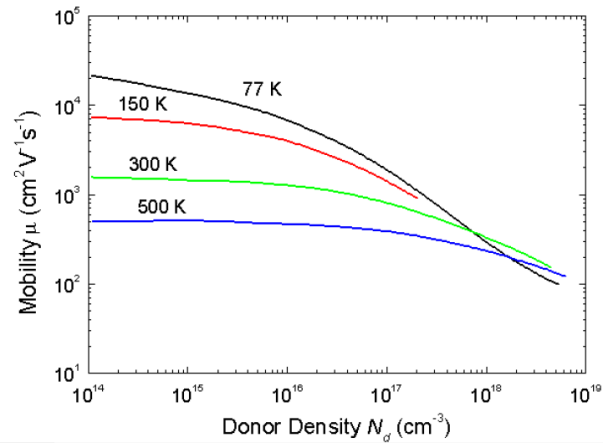


Figura 6: Movilidad en el Si en función del dopaje.

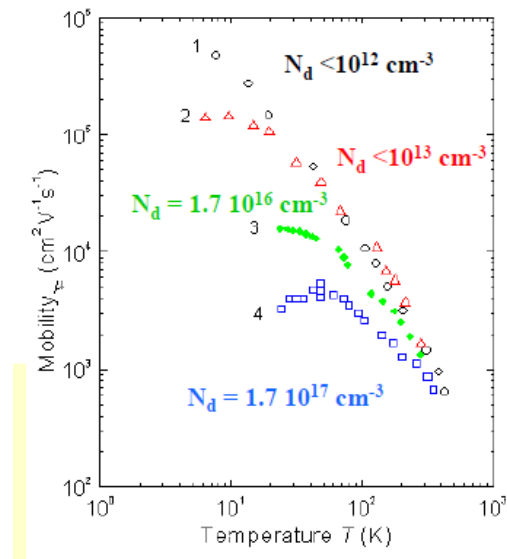


Figura 7: Movilidad en el Si en función de T.

4. Postulados de la mecánica cuántica

Resumen

1. La descripción del estado de una partícula en el espacio se logra por una función de onda $\psi(\vec{x}, t)$ donde su módulo cuadrado da la densidad de probabilidad de presencia en el punto \vec{x} al instante t .
2. La evolución en el tiempo de la función de onda de una partícula colocada en un potencial $V(r)$ se obtiene a partir de la ecuación de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x}, t) = \hat{H} \psi(\vec{x}, t)$$

donde el observable energía \hat{H} , o hamiltoniano del sistema, es:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(r)$$

3. Para un sistema aislado en un potencial independiente del tiempo, los estados estacionarios son los estados propios de la energía, con una función de onda de la forma:

$$\psi(\vec{x}, t) = \psi_\alpha(\vec{x}) e^{-iE_\alpha t/\hbar}$$

donde ψ_α es una solución normada ($\int_{\mathbb{R}^3} d^3x |\psi_\alpha|^2 = 1$) de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H} \psi_\alpha(\vec{x}) = E_\alpha \psi_\alpha(\vec{x})$$

La evolución en el tiempo de toda función de onda $\psi(\vec{x}, t)$ se escribe inmediatamente una vez conocidas las soluciones estacionarias:

$$\psi(\vec{x}, t) = \sum_{\alpha} C_{\alpha} e^{-iE_{\alpha} t/\hbar} \psi_{\alpha}(\vec{x}), \quad \text{con} \quad C_{\alpha} = \int_{\mathbb{R}^3} d^3x \psi_{\alpha}^*(\vec{x}) \psi(\vec{x}, t=0)$$

4. El problema de un electrón en un potencial periódico posee como soluciones estacionarias a las funciones de Bloch:

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{x}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{x}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}$$

donde $u_{n,\vec{k}}(\vec{x})$ tiene la misma periodicidad que el potencial. Para n fijo, al variar \vec{k} se obtiene una función cuasi-contínua $E_n(\vec{k})$, que constituye la n -ésima banda de energía. El espectro entonces está constituido por bandas de energía permitidas y prohibidas para el electrón. Esto determina las propiedades de conducción eléctrica de un cristal.

5. Estadística de los electrones: función de Fermi-Dirac

Se muestra en física estadística que la probabilidad para que un estado de energía E sea ocupado por un electrón (fermión) está dada por la función de Fermi-Dirac $f(E)$:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\beta(E-\mu)}}$$

donde $\beta = 1/k_B T$ y μ es el potencial químico (también llamado e_F). La forma de $f(E)$ se muestra en la figura siguiente:

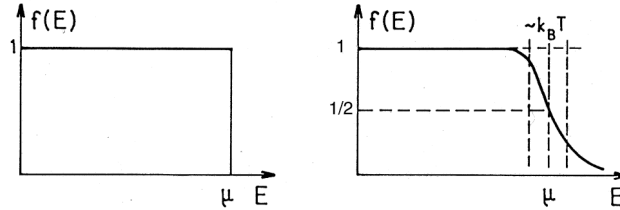


Figura 8: Variación de $f(E)$ para $T = 0$ y $T \neq 0$

El potencial químico es la variación de la energía libre de un sistema cuando se introduce una partícula suplementaria a una temperatura dada. Si dos sistemas pueden intercambiar partículas de la misma naturaleza, al equilibrio termodinámico el potencial químico es idéntico para los dos sistemas. El sistema cuyo potencial químico es mayor cede partículas al otro hasta que se igualan los potenciales químicos. Si se tiene un sistema de partículas sin masa, $\mu = 0$.

6. Densidad de estados

Se define $D(E)$ de forma que $D(E)dE$ es el número de estados cuánticos permitidos en un rango de energía entre E y $E + dE$. Para una partícula con relación de dispersión $E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2$, y considerando la degeneración de spin, se tiene:

$$D(E) = \frac{V\sqrt{2}m^{3/2}}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{E} \quad 3D$$

$$D(E) = \frac{4\pi\Omega m}{h^2} \quad 2D$$

7. Constantes y propiedades eléctricas de distintos materiales.

Resistividad en ohm-metros, medidos a 1 atm y a 20° C:

| Material | Resistividad | Material | Resistividad |
|------------------|-----------------------|-------------------------|----------------------|
| <i>Conductor</i> | | <i>Semi-Conductores</i> | |
| Plata | $1,59 \times 10^{-8}$ | Agua Salada | $4,4 \times 10^{-2}$ |
| Cobre | $1,68 \times 10^{-8}$ | Germanio | $4,6 \times 10^{-1}$ |
| Oro | $2,21 \times 10^{-8}$ | Diamante | 2,7 |
| Aluminio | $2,65 \times 10^{-8}$ | Silicio | $2,5 \times 10^3$ |
| Hierro | $9,61 \times 10^{-8}$ | <i>Aislantes</i> | |
| Mercurio | $9,58 \times 10^{-7}$ | Agua pura | $2,5 \times 10^5$ |
| Nicromo | $1,00 \times 10^{-6}$ | Madera | $10^8 - 10^{11}$ |
| Manganeso | $1,44 \times 10^{-6}$ | Vidrio | $10^{10} - 10^{14}$ |
| Grafito | $1,4 \times 10^{-5}$ | Cuarzo | $\sim 10^{16}$ |

Susceptibilidades magnéticas a 1 atm y 20°C:

| Material | Susceptibilidad | Material | Susceptibilidad |
|---------------------|-----------------------|---------------------------|----------------------|
| <i>Diamagnetico</i> | | <i>Paramagnetico</i> | |
| Bismuto | $-1,6 \times 10^{-4}$ | Oxígeno | $1,9 \times 10^{-6}$ |
| Oro | $-3,4 \times 10^{-5}$ | Sodio | $8,5 \times 10^{-6}$ |
| Plata | $-2,4 \times 10^{-5}$ | Aluminio | $2,1 \times 10^{-5}$ |
| Cobre | $-9,7 \times 10^{-6}$ | Tungsteno | $7,8 \times 10^{-5}$ |
| Agua | $-9,0 \times 10^{-6}$ | Platinio | $2,8 \times 10^{-4}$ |
| CO_2 | $-1,2 \times 10^{-8}$ | Oxígeno líquido (-200 °C) | $3,9 \times 10^{-3}$ |
| Hidrógeno | $-2,2 \times 10^{-9}$ | Gadolinio | $4,8 \times 10^{-1}$ |

Constantes dieléctricas, a 1 atm y 20 °C:

| Material | Constante Dieléctrica | Material | Constante Dieléctrica |
|-----------------------|-----------------------|-------------|-----------------------|
| Vacío | 1 | Benceno | 2,28 |
| Helio | 1,000065 | Diamante | 5,7 |
| Neon | 1,00013 | Sal | 5,9 |
| Hidrógeno | 1,00025 | Silicio | 11,8 |
| Argón | 1,00052 | Metanol | 33 |
| Aire(seco) | 1,00054 | Agua | 80,1 |
| Nitrógeno | 1,00055 | Hielo(30°C) | 99 |
| Vapor de agua (100°C) | 1,00587 | $KTaNbO_3$ | 34 000 |

Gaps de diferentes semiconductores a 300 K.

| Cristal | E_g (eV) | Cristal | E_g (eV) |
|----------|-------------------|---------|------------|
| Diamante | 5,33 | PbS | 0,34 |
| Si | 1,12 (1,17 a 4 K) | PbSe | 0,27 |
| Ge | 0,67 | PbTe | 0,30 |
| InSb | 0,23 | CdS | 2,42 |
| InAs | 0,33 | CdSe | 1,74 |
| InP | 1,25 | CdTe | 1,8 |
| GaAs | 1,43 (1,52 a 4 K) | ZnO | 3,2 |
| AlSb | 1,6 | ZnS | 3,6 |
| GaP | 2,25 | ZnSe | 2,60 |
| SiC | 3 | AgCl | 3,2 |
| Te | 0,33 | AgI | 2,8 |
| ZnSb | 0,56 | Cu_2O | 2,1 |
| GaSb | 0,78 | TiO_2 | 3 |

Masas efectivas de algunos semiconductores.

| | m_c | $m_{c,L}$ | $m_{c,T}$ | $m_{v,l}$ | $m_{v,L}$ |
|------|------------|-----------|-----------|-------------|------------|
| GaAs | $0,07 m_0$ | - | - | $0,082 m_0$ | $0,5 m_0$ |
| Si | - | m_0 | $0,2 m_0$ | $0,16 m_0$ | $0,49 m_0$ |

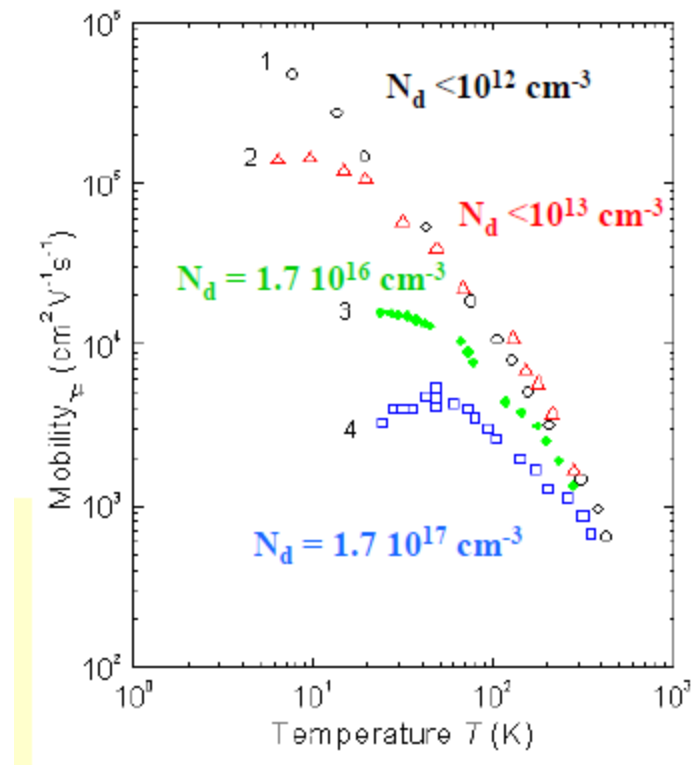


Figura 9: Movilidad en el Si en función de T.

8. Algunas unidades y constantes fundamentales

| Unidades | |
|--------------------------|---------------------------------------------------------|
| Ångstrom | $1\text{Å} = 10^{-10}m$ (\sim tamaño de un átomo) |
| Fermi | $1fm = 10^{-15}m$ (\sim tamaño de un núcleo) |
| ElectronVolt | $1eV = 1,60218 \cdot 10^{-19}J$ |
| Constantes Fundamentales | |
| Constante de Planck | $h = 6,6261 \cdot 10^{-34}Js$ |
| Cte. Planck h-barra | $\hbar = h/2\pi = 1,054 \cdot 10^{-34}Js$ |
| Velocidad de la luz | $c = 299\,792\,458\,m/s$ |
| Permeabilidad del vacío | $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ y $\epsilon_0\mu_0c^2 = 1$ |
| Constante de Boltzmann | $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}JK^{-1}$ |
| Número de Avogadro | $N_A = 6,0221 \cdot 10^{23}$ |
| Carga del electrón | $q_e = -1,602 \cdot 10^{-19}C$ |
| Masa del electrón | $m_e = 9,1094 \cdot 10^{-31}kg$ |
| Masa del protón | $m_p = 1,672 \cdot 10^{-27}kg$ |

8.0.4. Problema 1

1. Considere la conductividad de un semiconductor: $\sigma = en\mu_e + ep\mu_h$. ¿El dopaje siempre contribuirá a aumentar la conductividad?
2. Muestre que el mínimo de la conductividad para el Si se obtiene cuando el dopaje es de tipo-p, tal que la concentración de agujeros es:

$$p_m = n_i \sqrt{\frac{\mu_e}{\mu_h}}$$

Y el valor correspondiente del mínimo de conductividad (i.e. máximo de resistividad) es:

$$\sigma_{min} = 2en_i\sqrt{\mu_e\mu_h}$$

3. Calcule p_m y σ_{min} para el Si y compare con los valores intrínsecos.

8.0.5. Solución

1. El dopaje no necesariamente aumenta la conductividad. Supongamos por ejemplo un semiconductor intrínseco con $n = p$, con una movilidad de deriva de agujeros más pequeña que su equivalente para electrones. Si dopamos el material ligeramente con uno tipo-p, tendremos $p > n$ (siempre se cumple $np = n_i^2$). Sin embargo, esto reduciría la conductividad ya que crearía más agujeros con menor movilidad a expensas de electrones con una movilidad mayor. Claramente se pueden utilizar dopajes mucho más elevados de forma que el número de agujeros sea tan alto que la conductividad supere a la conductividad intrínseca.
2. Para encontrar la mínima conductividad, recordamos la relación:

$$np = n_i^2 \tag{6}$$

Luego: $n = n_i^2/p$. Así, substituyendo:

$$\sigma = en\mu_e + ep\mu_p$$

$$\sigma = \frac{en_i^2\mu_e}{p} + \mu_p e$$

Luego, para minimizar esta función basta derivar e igualar a cero. Se obtiene:

$$p_m = n_i \sqrt{\frac{\mu_e}{\mu_h}}$$

Finalmente, substituyendo en la expresión para la conductividad obtenemos el resultado pedido:

$$\sigma_{min} = 2en_i\sqrt{\mu_e\mu_h}$$

3. Tenemos los siguientes valores: $\mu_e = 1350\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $\mu_h = 450\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $n_i = 1,45 \times 10^{10}\text{cm}^{-3}$.

Substituyendo obtenemos:

$$p_m = 2,51 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$$

$$\sigma_{min} = 3,62 \times 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$$

Y la resistividad correspondiente:

$$\rho_{max} = 1/\sigma_{min} = 2,76 \times 10^5 \Omega\text{cm}$$

El valor intrínseco de p_m es simplemente n_i , luego la razón entre ambos valores de p :

$$\frac{p_m}{p_m^{intr}} = 1,73$$

Y la conductividad intrínseca es:

$$\sigma_{int} = en_i(\mu_e + \mu_h) = 4,18 \times 10^{-6} \Omega^{-1} cm^{-1} \quad (7)$$

Y la razón entre los distintos valores de la conductividad:

$$\frac{\sigma_{min}}{\sigma_{int}} = 0,866$$

Así, un dopaje de tipo-p que aumenta en un 73% la concentración de agujeros, disminuye la conductividad en un 15% a su valor mínimo.

8.0.6. Problema 2

Un wafer de Si ha sido dopado tipo-n con 10^{17} átomos de As por cm^3 . Además $n_i = 1,45 \times 10^{10} cm^{-3}$

1. Calcule la conductividad de la muestra a 27 °C.
2. ¿Dónde está el nivel de fermi de la muestra a 27°C con respecto al nivel de fermi (E_{Fi}) en un Si intrínseco?
3. Calcule la conductividad de la muestra a 127 °C

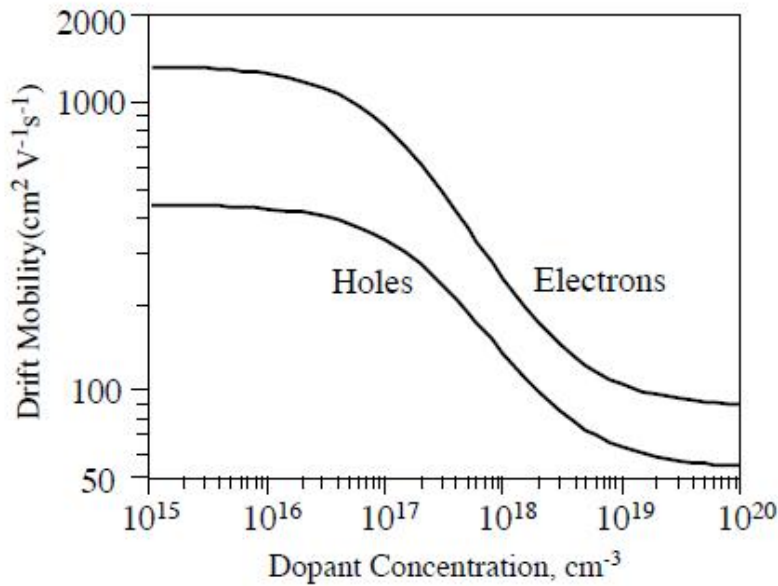


Figura 10: Sistema cúbico simple

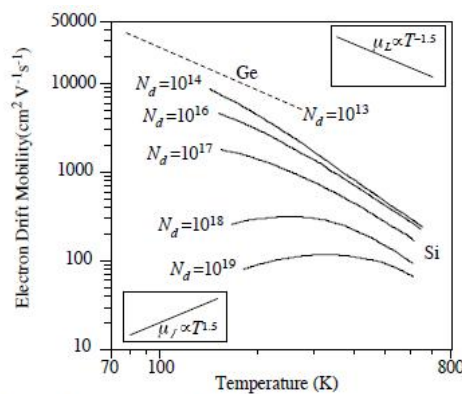


Figure 5Q3-2 Log-log plot for drift mobility versus temperature for *n*-type Ge and *n*-type Si samples. Various donor concentrations for Si are shown, N_d are in cm^{-3} . The upper right insert is the simple theory for lattice limited mobility whereas the lower left insert is the simple theory for impurity scattering limited mobility.

Figura 11: Movilidad vs temperatura

8.0.7. Solución

A $27^\circ\text{C} = 300\text{ K}$, en esta temperatura normalmente los átomos de las impurezas están ionizados, haciendo así que el número de electrones sea mucho mayor al intrínseco $N_d \gg n_i$. Luego p es muy pequeño y aproximaremos $n = N_D$

1. La conductividad de la muestra será:

$$\sigma = eN_d\mu_e \approx 1,602 \times 10^{-19} \text{ C } 10^{17} \text{ cm}^{-3} 800 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1} = 12,8\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$$

2. En el caso intrínseco: $E_F = E_{Fi}$

$$n_i = N_c \exp(-(E_c - E_{Fi})/k_B T)$$

En el dopado: $n = N_d$ $E_F = E_{Fn}$

$$n = N_d = N_c \exp(-(E_c - E_{Fn})/k_B T)$$

Si dividimos las ecuaciones anteriores:

$$\frac{N_d}{n_i} = \exp\left(\frac{E_{Fn} - E_{Fi}}{k_B T}\right)$$

$$\ln \frac{N_d}{n_i} = \left(\frac{E_{Fn} - E_{Fi}}{k_B T}\right)$$

De esta manera:

$$\Delta E_F = E_{Fn} - E_{Fi} = k_B T \ln(N_d/n_i)$$

Luego reemplazando los valores para N_d, n_i y T :

$$\Delta E_F = 0,407 \text{ eV sobre el nivel } E_{Fi}$$

3. A $127^\circ\text{C} = 400\text{ K}$, $\mu_e \approx 450 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (de la figura del enunciado). El semiconductor sigue siendo de tipo-n ($N_d \gg n_i$). Luego:

$$\sigma = eN_d\mu_e \approx 1,602 \times 10^{-19} 10^{17} 450 = 7,21\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$$

8.0.8. Problema 3

Dependencia de la conductividad con la temperatura

Una muestra de Si de tipo n ha sido dopado con átomos de fósforo en una concentración 10^{15} cm^{-3} . La energía de un nivel donador para el fósforo en el Si es $0,0045 \text{ eV}$ bajo el mínimo de la banda de conducción.

1. Calcule la conductividad a temperatura ambiente de la muestra ($\mu_e = 1350 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$).
2. Estime la temperatura sobre la cual la muestra se comporta como intrínseca.
3. Estime la temperatura sobre la cual todos los donores están ionizados.
4. Represente esquemáticamente la dependencia de la concentración de electrones en la banda de conducción en función de la temperatura ($\ln n$ vs $1/T$), y distinga los distintos regímenes térmicos.
5. Represente esquemáticamente la dependencia de la conductividad en función de la temperatura ($\ln \sigma$ vs $1/T$).

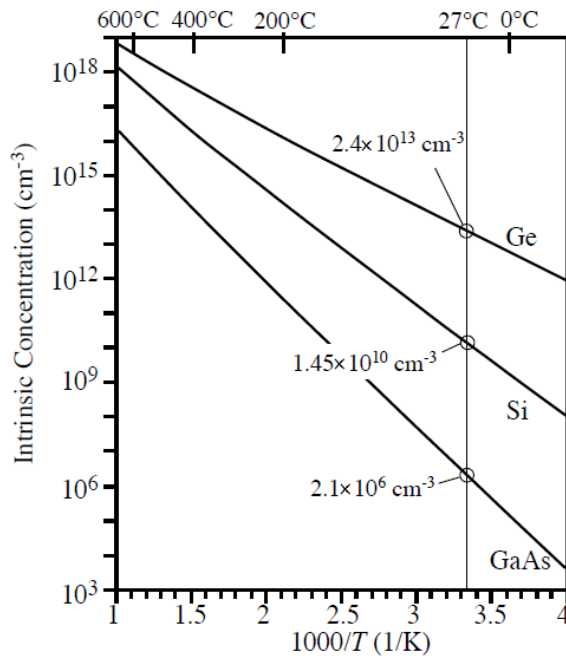


Figura 12: Dependencia en la temperatura de la concentración intrínseca.

8.0.9. Solución

1. A temperatura ambiente, el Si se encuentra en el régimen de saturación extrínseca, luego $n = N_D$. Se tiene entonces:

$$\sigma = eN_D\mu_e$$

A $T = 300 \text{ K}$, la movilidad electrónica es $\mu_e = 1350 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$:

$$\sigma = (1,602 \times 10^{-19} \text{ C}) (1 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}) (1350 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}) = 21,6 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$$

2. A $T = T_i$, la concentración intrínseca iguala a la concentración de átomos donores $n_i = N_D = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. A partir de la figura entregada en el enunciado, se tiene que $n_i = N_D$ para

$$\frac{1000}{T_i} = 1,9 \text{ K}^{-1}$$

Es decir:

$$T_i = \frac{1000}{1,9} = 526 \text{ K} \quad \text{o} \quad 253 \text{ C}$$

3. La ionización de los donores termina a una cierta temperatura $T = T_s$ cuando todos han sido ionizados, es decir cuando $n = N_D$. Hemos visto que la concentración de electrones en el régimen exponencialmente activado es:

$$n = \sqrt{\frac{N_D N_c}{2}} e^{-(E_c - E_D)/2k_B T}$$

Luego T_s es tal que:

$$n(T_s) = N_D = \sqrt{\frac{N_D N_c}{2}} e^{-(E_c - E_D)/2k_B T_s}$$

Despejando:

$$T_s = \frac{E_c - E_D}{k_B \ln\left(\frac{N_c}{2N_D}\right)}$$

Nótese que no es llegar y evaluar! N_c es función de la temperatura, y su valor en $T = T_s$ no es conocido a priori. Sabemos que a 300 K , $N_c = 2,8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (ver ayudantía anterior). Además se sabe $E_c - E_D = 0,045 \text{ eV}$, luego una primera aproximación para T_s es:

$$T_s = \frac{(0,045 \text{ eV})(1,602 \times 10^{-19} \text{ J/eV})}{(1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K}) \ln\left(\frac{2,8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}}{2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}}\right)} = 54,68 \text{ K}$$

Esto corrige el valor de N_c :

$$N'_c = N_c \left(\frac{T_s}{300}\right)^{3/2} = 2,179 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

Enseguida podemos encontrar una mejor aproximación para T_s :

$$T'_s = \frac{(0,045 \text{ eV})(1,602 \times 10^{-19} \text{ J/eV})}{(1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K}) \ln\left(\frac{2,179 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}}{2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}}\right)} = 74,64 \text{ K}$$

y corregimos N_c :

$$N''_c = N_c \left(\frac{T'_s}{300}\right)^{3/2} = 3,475 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

Iteramos una vez más:

$$T''_s = \frac{(0,045 \text{ eV})(1,602 \times 10^{-19} \text{ J/eV})}{(1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K}) \ln\left(\frac{3,475 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}}{2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}}\right)} = 69,97 \text{ K}$$

$$N'''_c = N_c \left(\frac{T''_s}{300}\right)^{3/2} = 3,154 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

Finalmente:

$$T_s''' = \frac{(0,045 \text{ eV})(1,602 \times 10^{-19} \text{ J/eV})}{(1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K}) \ln \left(\frac{3,154 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}}{2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}} \right)} = 70,89 \text{ K}$$

Vemos que el cambio en T_s entre 2 iteraciones ya es suficientemente pequeño, y para efectos prácticos consideremos que el cálculo ha convergido. Luego $T_s = 70,89 \text{ K} = -202,1 \text{ C}$

4. Es sabido que se pueden distinguir 3 regímenes en un semiconductor tipo n . Para $0 < T < T_s$, la concentración de electrones se debe exclusivamente a la ionización de las impurezas, y la dependencia es dominada por una exponencial $n \propto e^{-(E_c - E_D)/2k_B T}$. En $T = T_s$, todos los donores han sido ionizados, y $n \approx N_D$. Para $T_s < T < T_i$, la concentración intrínseca es despreciable frente a N_D , de forma que $n \approx N_D = \text{constante}$ en todo este rango de temperaturas. Es un régimen de saturación extrínseca. Cuando $T = T_i$, la concentración intrínseca $n_i \sim N_D$, y a partir de esta temperatura la concentración intrínseca es dominante y el semiconductor se comporta como si no estuviera dopado, es decir $n \propto e^{-E_g/2k_B T}$.

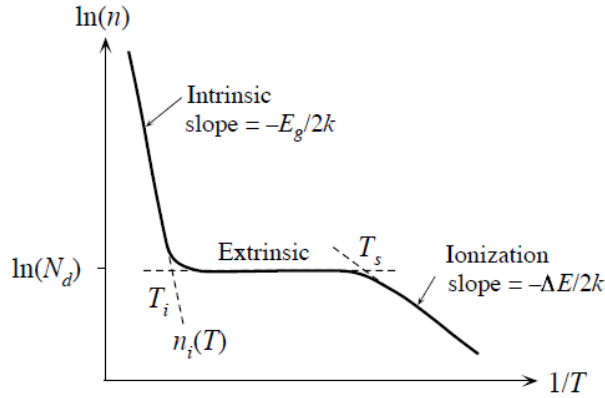


Figura 13: Dependencia de la concentración de electrones v/s la temperatura en un semiconductor tipo n .

5. La conductividad está dada por:

$$\sigma = e(n\mu_e + p\mu_p)$$

Salvo en el régimen intrínseco, $p \ll n$ y

$$\sigma = en\mu_e = \frac{ne^2\tau}{m_c}$$

y en el régimen intrínseco, $p = n = n_i$ y entonces:

$$\sigma = en(\mu_e + \mu_p)$$

generalmente $\mu_e > \mu_p$, luego la dependencia de la conductividad está siempre determinada por el producto $n\mu_e$. La movilidad electrónica a temperaturas bajas crece con la temperatura en la forma $\mu \propto T^{3/2}$ (a mayor energía, menor es el scattering coulombiano de los electrones con las impurezas). A temperaturas altas, la movilidad disminuye debido a la interacción entre los electrones y las vibraciones de la red cristalina, y entonces $\mu \propto T^{-3/2}$. Finalmente, se obtiene una variación de la conductividad con la temperatura cuya forma se muestra en la siguiente figura.

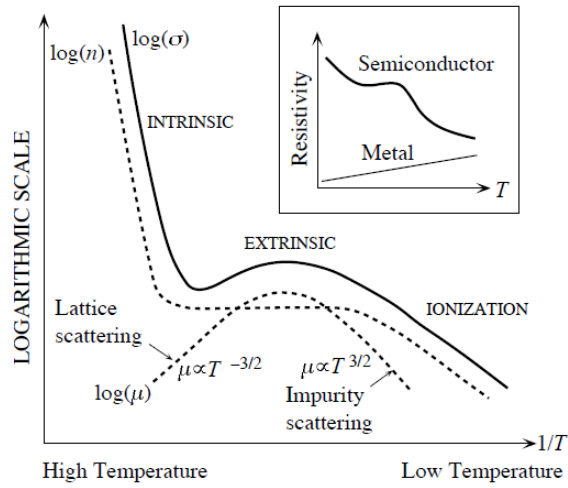


Figura 14: Variación de la conductividad v/s la temperatura en un semiconductor tipo n .