

Semiconductores

Fenomenología: conductividad eléctrica intermedia entre un aislador y un metal. La conductividad aumenta con la temperatura, a diferencia de los metales. Sus propiedades de conducción son muy sensibles al "dopaje" con pequeñas concentraciones de impurezas de manera controlada.

Aplicaciones: transistores, LED, diodos, celdas solares, etc.

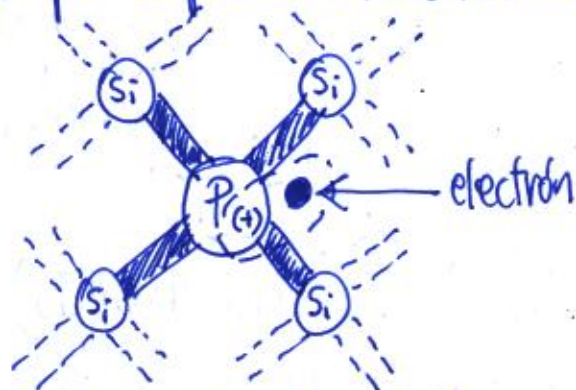
Algunos ejemplos de semiconductores:

- Elementos: Si, Ge
- Binarios: GaAs, SiC
- Ternarios: GaMnAs, CdMnTe, PbSnTe
- Compuestos orgánicos: polianilina, quinacridona

Según el tipo de dopaje los semiconductores "extrínsecos" se clasifican en:

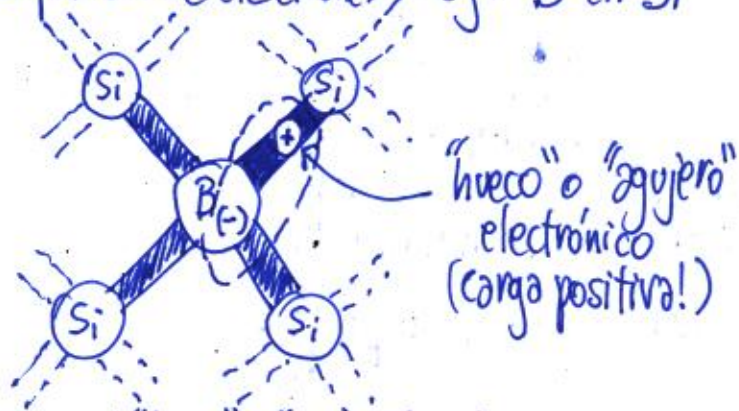
tipo n: dopados con elementos donantes de electrones, ej: P en Si^(IV)

tipo p: dopados con elementos aceptores de electrones, ej: B en Si^(IV)



1 electrón extra, ligado al núcleo de P que tiene una carga extra +1

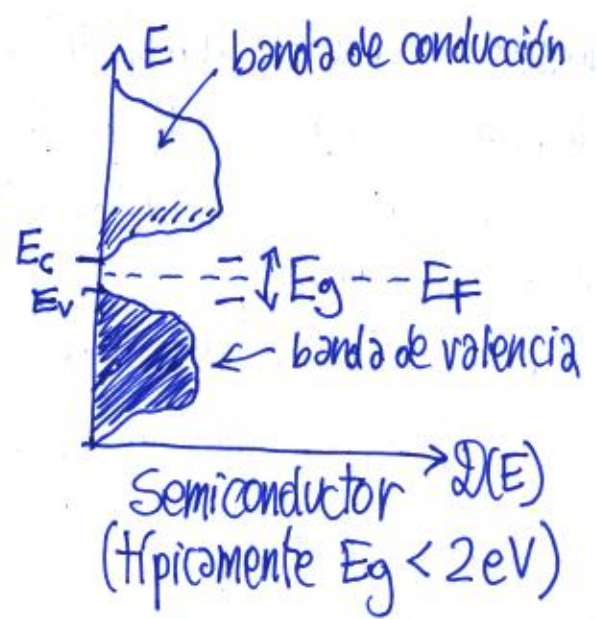
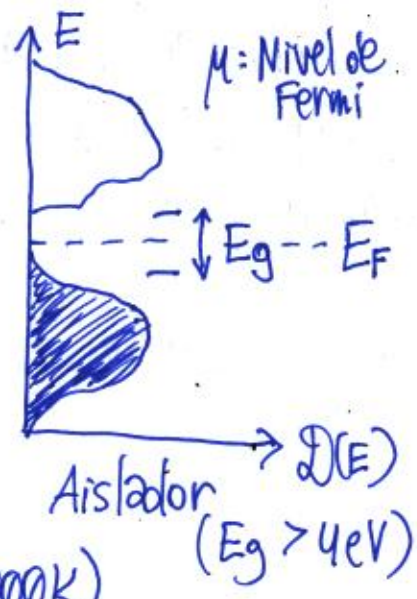
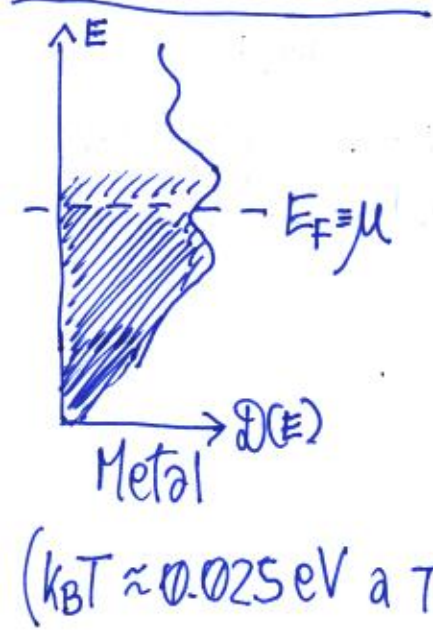
Nivel(es) adicional(es) ^{cercado} en la banda de conducción



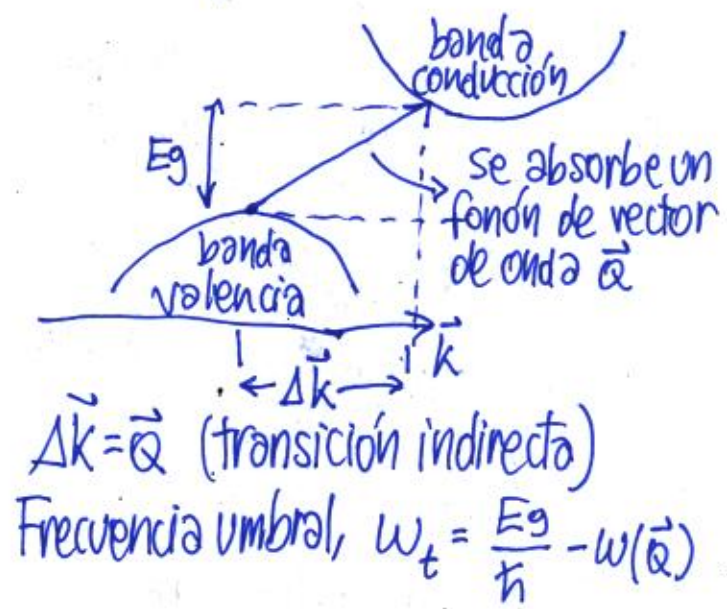
1 "hueco" o "agujero" extra, ligado a la carga negativa extra en el núcleo de B.

Nivel(es) adicional(es) cerca de la banda de valencia

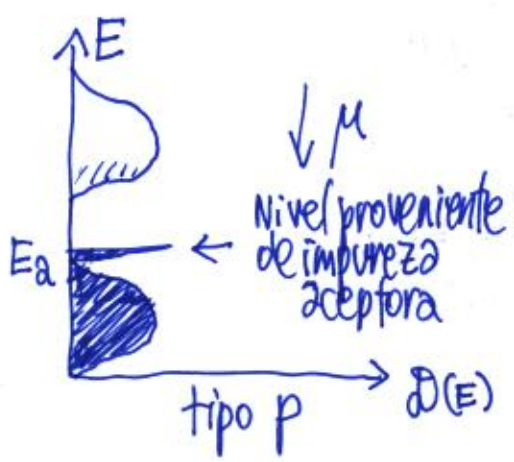
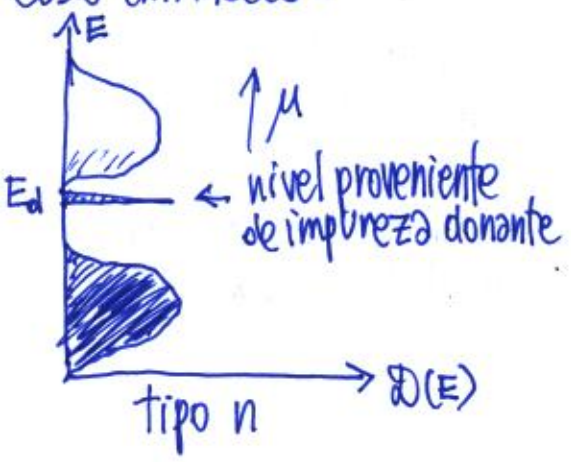
Densidad de estados



En un aislador las fluctuaciones térmicas no alcanzan a excitar electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción (cruzando el "gap" E_g). En cambio en un semiconductor esto sí es posible, con probabilidad no despreciable.



Caso "extrínseco":



¿Cuál es la concentración de electrones y agujeros a una cierta T ?

Sabemos que para fermiones es válida la estadística de Fermi-Dirac:

$$f(E; \mu) = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} \quad ; \text{ con } \beta = \frac{1}{k_B T}$$

Para energías suficientemente alejadas de μ , es decir $E - \mu \gg k_B T$,

$$f(E; \mu) \approx e^{\beta(\mu-E)} \ll 1$$

que es una distribución de Maxwell-Boltzmann.

(1) Banda de conducción: La energía puede aproximarse (cerca del borde) como

$$E(\vec{k}) \approx E_c + \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \vec{k}^2 \quad ; \quad m_e^* : \text{ masa efectiva del electrón en la banda}$$

Y la densidad de estados a esa energía E está dada por

$$\mathcal{D}(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2}$$

(en general, $\mathcal{D}(E) \propto E^{(3N-2)/2}$ con N número de partículas en 3D)

Luego la concentración de electrones en la banda de conducción a una temperatura T será

$$\langle n \rangle = \int_{E_c}^{\infty} dE \mathcal{D}(E) f(E; \mu) \approx \int_{E_c}^{\infty} dE \cdot \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} e^{\beta(\mu-E)}$$

Cambiando variables $\tilde{E} \equiv E - E_c$, $\langle n \rangle \approx \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} d\tilde{E} \cdot \tilde{E}^{1/2} e^{-\beta\tilde{E}} \cdot [e^{\beta\mu - \beta E_c}]$

$\int_0^{\infty} \tilde{E}^{1/2} e^{-\beta\tilde{E}} d\tilde{E} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} (k_B T)^{3/2}$

Finalmente, $\langle n \rangle \approx 2 \left(\frac{m_e^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{(\mu - E_c)/k_B T} \quad (1)$

(2) Banda de valencia: para los agujeros,

$$f_h(E; \mu) = 1 - f(E; \mu) \approx e^{\beta(E - \mu)}$$

y la densidad de estados (nuevamente usando $E(\vec{k}) = E_v - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_h^*}$) queda:
 m_h^* : masa efectiva de los agujeros

$$D_h(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2}$$

Luego $\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{E_v} dE D_h(E) f_h(E; \mu) \approx \int_{-\infty}^{E_v} dE \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2} e^{\beta(E - \mu)}$

que finalmente queda

$$\langle p \rangle \approx 2 \left(\frac{m_h^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{(E_v - \mu)/k_B T} \quad (2)$$

Notemos que si multiplicamos $\langle n \rangle$ por $\langle p \rangle$, el producto es independiente de μ :

$$\langle n \rangle \langle p \rangle = 4 (m_e^* m_h^*)^{3/2} \left(\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^3 e^{(\mu - E_c + E_v - \mu)/k_B T}$$

$$\langle n \rangle \langle p \rangle = 4 (m_e^* m_h^*)^{3/2} \left(\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^3 e^{-E_g/k_B T}; \quad E_g = E_c - E_v$$

Esta expresión es válida para semiconductores intrínsecos y extrínsecos (dopados).

Para el caso intrínseco, $\langle n \rangle = \langle p \rangle$ y se tiene

$$\langle n \rangle = \langle p \rangle = 2 (m_e^* m_h^*)^{3/4} \left(\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-E_g/2k_B T}$$

Si igualamos (1) y (2) tenemos

$$2 \left(\frac{m_e^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{(\mu - E_c)/k_B T} = 2 \left(\frac{m_h^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{(E_v - \mu)/k_B T}$$

$$\left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right)^{3/2} = e^{(\mu - E_c - E_v + \mu)/k_B T} \quad / \ln$$

$$\mu = \left(\frac{E_v + E_c}{2} \right) + \frac{3}{4} k_B T \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right); \quad \frac{E_v + E_c}{2}: \text{ punto medio entre banda de valencia y banda conducción}$$

Es decir, si $T \rightarrow 0$ ó $m_e^* \approx m_n^*$, $\mu \rightarrow \frac{E_v + E_c}{2}$ (centro del "gap").

Con los $\langle n \rangle$ y $\langle p \rangle$ calculados podemos obtener la conductividad eléctrica, en un modelo tipo Drude:

$$|\vec{v}_d| = |\vec{E}| \frac{e\tau}{m}; \quad \begin{array}{l} e: \text{carga del portador} \\ m: \text{masa del portador} \end{array}$$

τ : tiempo medio entre colisiones

\vec{v}_d : velocidad de deriva ("drift velocity")

\vec{E} : campo eléctrico aplicado

y la conductividad está dada por $\sigma = n \frac{e^2\tau}{m}$; n : densidad de portadores

En nuestro caso, $\sigma = \sigma_e + \sigma_h = e^2 \left\{ \frac{\langle n \rangle \tau_e}{m_e^*} + \frac{\langle p \rangle \tau_h}{m_h^*} \right\}$

Como (τ/m^*) varía sólo ligeramente con T , la dependencia $\sigma(T)$ estará dominada principalmente por el factor (presente tanto en $\langle n \rangle$ como en $\langle p \rangle$), $e^{-E_g/2k_B T}$ que crece con T .

Concentración de electrones y agujeros en el caso extrínseco en función de T

- Impurezas donantes (tipo n) introducen niveles adicionales bajo el mínimo de la banda de conducción, estos niveles pueden tener ocupación 0 ó 1 (pero no 2, repulsión de Coulomb hace que esto sea costoso en energía).

- Impurezas aceptoras (tipo p) introducen niveles sobre el máximo de la banda de valencia, que pueden tener ocupación 1 ó 2 (pero no 0, habrían 2 "agujeros" localizados cerca de la impureza y eso de nuevo es costoso por la repulsión de Coulomb).

Sabiendo esto y usando mecánica estadística, para el caso de donadores (n),

$$\langle n \rangle = \sum_j P_j N_j \quad \text{con} \quad P_j = \frac{e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}{\sum_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}} \quad \text{y} \quad \begin{array}{lll} N_1 = 0 & N_2 = N_3 = 1 & N_4 = 2 \\ E_1 = U & E_2 = E_3 = E_d + U & E_4 \rightarrow \infty \end{array}$$

$$\langle n \rangle = \frac{2e^{-\beta(E_d - \mu)}}{1 + 2e^{-\beta(E_d - \mu)}} = \frac{1}{\frac{1}{2}e^{-\beta(\mu - E_d)} + 1} \Rightarrow n_d = \frac{N_d}{\frac{1}{2}e^{-\beta(\mu - E_d)} + 1}$$

N_d : electrones donados por las impurezas

$$n_d \approx 2N_d e^{-\beta(E_d - \mu)}$$

Para el caso de aceptores (p), $N_1=0$ $N_2=N_3=1$ $N_4=2$
 $E_1 \rightarrow \infty$ $E_2=E_3=U$ $E_4=E_a+U$

$$\langle n \rangle = \frac{2e^{-\beta(U - \mu)} + 2e^{-\beta(E_d + U - 2\mu)}}{2e^{-\beta(U - \mu)} + e^{-\beta(E_d + U - 2\mu)}} = \dots = \frac{1 + e^{-\beta(E_a - \mu)}}{1 + \frac{1}{2}e^{-\beta(E_d - \mu)}}$$

pero $\langle p \rangle = 2 - \langle n \rangle = \frac{1}{1 + \frac{1}{2}e^{-\beta(E_a - \mu)}}$

$$\Rightarrow p_a = \frac{N_a}{1 + \frac{1}{2}e^{-\beta(E_a - \mu)}} \approx 2N_a e^{-\beta(\mu - E_a)}$$

N_a : agujeros donados por las impurezas.

Efectos termoelectricos ← gradiente de T

Efecto Peltier: flujo de calor asociado al paso de una corriente \neq efecto Joule

$$J_U = \Pi \cdot J_Q$$

↑ coef. Peltier

En un semiconductor, el flujo de corriente (suponemos electrones como los únicos portadores) es

$$J_Q = n(-e) \cdot (-\mu_e) |\vec{E}| = n \cdot e \cdot \mu_e |\vec{E}| ; \mu_e = \frac{|\vec{v}_d|}{|\vec{E}|} = \frac{e\tau}{m_e^*}$$

Drude

"movilidad" de los electrones

La energía promedio (potencial + cinética) respecto al nivel de Fermi μ es $(E_c - \mu) + \frac{3}{2}k_B T$ para un electrón, luego el flujo de electrones lleva asociado un flujo de energía

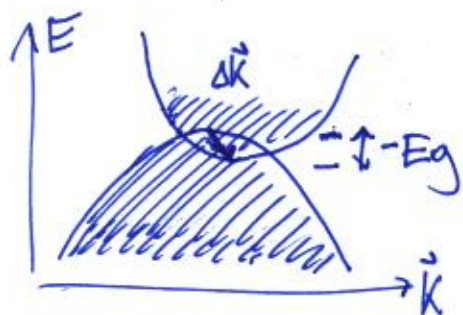
$$J_U = nE \cdot (-\mu_e) |\vec{E}| = n \left([E_c - \mu] + \frac{3}{2}k_B T \right) (-\mu_e) |\vec{E}|$$

$$= \underbrace{\frac{(E_c - \mu) + \frac{3}{2}k_B T}{e}}_{\substack{= \Pi \\ \text{flujo de energía va en sentido opuesto} \\ \text{al flujo de carga}}} \cdot J_Q$$

Para los agujeros $e \rightarrow -e$ y $E_c - \mu \rightarrow \mu - E_v$: $\Pi = \frac{\mu - E_v + \frac{3}{2}k_B T}{e}$

Este coeficiente Π está relacionado con la potencia termoelectrica Q : $|\vec{E}| = Q|\nabla T|$
 $\Pi = QT$. Como Π cambia de signo dependiendo del tipo de portadores, esta es una manera de determinar éste para un semiconductor : aplicar un gradiente de T y medir el signo del voltaje entre los extremos del gradiente (eq. dirección de \vec{E})

Semimetales



Pueden pensarse como semiconductores de gap indirecto, pero con valor negativo del gap E_g = hay solapamiento de las bandas de valencia y conducción

Aquí la conducción ocurre tanto por electrones como por agujeros.

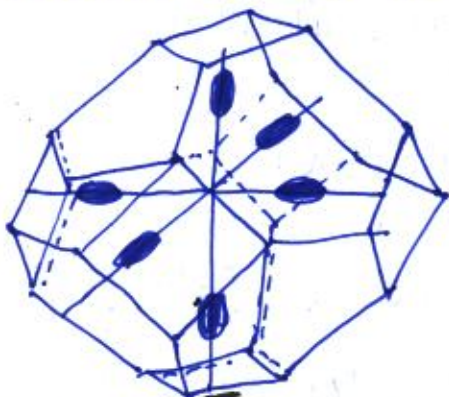
E_g es muy pequeño, prácticamente cero (ej. grafeno intrínseco) y las masas efectivas de agujeros y electrones son muy pequeñas (bandas muy "planas" o lineales en sus extremos). Grafeno dopado (ej. con K) reduce la movilidad electrónica en un factor ≈ 20 .

Otros ejemplos de semimetales: As, Bi, Sb, α -Sn, grafito.

Silicio:

Estructura cristalina es tipo diamante \rightarrow primera zona Brillouin tipo FCC
~~red recíproca es BCC~~

- Existen 6 mínimos de la banda de conducción (relacionados por simetrías) en las direcciones $\langle 100 \rangle$ (son elipsoides)



$$m_e^{*(L)} \approx 1 m_e$$
$$m_e^{*(T)} \approx 0.2 m_e$$

$$E_g = 1.17 \text{ eV (0 K)}$$
$$1.11 \text{ eV (300 K)}$$

- Existen dos máximos de la banda de valencia (elipsoide puede usarse como aprox),

$$\text{con } m_h^{*(L)} \approx 0.49 m_e \text{ y } m_h^{*(T)} \approx 0.16 m_e$$