# Introdução à Física do Estado Sólido

## Lucy V. C. Assali



2º Semestre/2018

Um sólido semicondutor é aquele que a T = 0K é um isolante, com a banda de valência totalmente preenchida e a banda de condução vazia. O valor do gap de energia, entre as duas faixas, é da ordem de 1 - 3 eV. Em geral, a forma das curvas que definem as faixas de energia difere bastante da parabólica (elétrons livres ou quase livres), e, assim, métodos simples não são suficientes para descrevê-las.



A energia máxima da faixa de valência é chamada de extremo ou topo da banda de valência (TBV) e a energia mínima da faixa de condução é chamada extremo ou fundo da faixa de comdução (FBC). O TBV e o FBC podem ou não estar no mesmo valor de k da primeira zona de Brillouin. Se estão no mesmo valor, a transição entre estes dois pontos é chamada de transição direta e o material é dito ser de gap direto. Se não estão, a transição entre estes dois pontos é chamada de transição indireta e o material é dito ser de gap indireto.

Os valores dos gap's de energia  $(E_g)$  são obtidos por meio de medidas de absorção óptica. Fótons com frequências variáveis incidem no material. Se o material é de gap direto, quando  $\omega = \omega_g$  o fóton é absorvido, tal que  $E_g = \hbar \omega_g$ , e excita um elétron do TBV para o FBC.



Os valores dos gap's de energia  $(E_g)$  são obtidos por meio de medidas de absorção óptica. Fótons com frequências variáveis incidem no material. Se o material é de gap indireto, a absorção do fóton acontece com a criação de três partículas: um elétron livre, um buraco livre e um fônon:  $\hbar \omega = E_g + \hbar \Omega$  ( $\hbar \Omega \ll E_g$ ). Nesse processo, para que haja conservação do momento, devemos ter a criação de um fônon com vetor de onda de módulo igual ao do elétron na BC e com frequência  $\Omega$ .



Semicondutores puros (sem defeitos  $\Rightarrow$  perfeitos), a medida que a temperatura aumenta ( $T \neq 0$ K), apresentam certa condutividade e são chamados semicondutores intrínsecos (condutividade intrínseca), pois apresentam elétrons termicamente excitados. A energia térmica excita elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Tanto os elétrons na BC quanto os estados vazios deixados na BV (buracos) contribuem para a condutividade elétrica. O número de elétrons na BC é igual ao número de buracos na BV.

O número de portadores de carga em um semicondutor intrínseco depende do valor da energia do gap,  $E_g$ , e da temperatura (veremos isso mais adiante):



Medidas ópticas nos fornecem a informação sobre se o gap é direto ou indireto e a concentração de portadores de carga é obtida de medidas de voltagem Hall.

#### Estrutura de bandas de energia: Semicondutores

- Semicondutores do tipo IV Estrutura cristalina do diamante: Rede CFC + base: (0,0,0) e (1/4,1/4,1/4)a
  - C  $1s^2 \underline{2s^2 2p^2}$
  - Si  $1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2 3p^2}$
  - Ge  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$
- Semicondutores do tipo III-V Estrutura cristalina blenda: Rede CFC + base: (0,0,0) e (1/4,1/4,1/4)a
  - Ga  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$

As 
$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} \underbrace{4s^2 4p^3}_{4s^2 4p^3}$$



#### Tabela Periódica dos Elementos



#### Estrutura de bandas de energia: Semicondutores





Pontos importantes de alta simetria:

Ponto  $\Gamma$ :  $k_x = k_y = k_z = 0$ Ponto X:  $k_x = \frac{2\pi}{a}$ ;  $k_y = k_z = 0$ Ponto L:  $k_x = k_y = k_z = \frac{\pi}{a}$ (a = constante da rede) *Lucy V.C. Assali* 

#### Estrutura de bandas de energia: Semicondutores



Energia do gap versus parâmetro de rede para alguns semicondutores (Redes hexagonais: parâmetro de rede do plano basal)



#### Engenharia de gap



### Semicondutores: Equações de Movimento

O teorema de Bloch nos diz que elétrons na presença de um potencial periódico (rede) são descritos por uma combinação linear de ondas planas ocupando o material como um todo:  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\cdot\vec{r}}$ . Assim, os elétrons se movem em estruturas periódicas sem serem espalhados (colisões), contrariando o modelo de Drude. Queremos emcontrar a equação de movimento de um elétron em uma banda de energia, ou seja, de um pacote de onda em um campo elétrico aplicado. Desde que as funções de onda dos elétrons são funções de Bloch podemos, ao redor de um valor particular de k, escrever um pacote de onda e assim sua velocidade será

$$\vec{\mathbf{v}}_g = \nabla_{\vec{k}} \boldsymbol{\omega}$$

A frequência associada com a função de onda com energia  $\mathcal{E} \neq \omega = \mathcal{E}/\hbar$ :

$$\nabla_{\vec{k}}\omega = \frac{1}{\hbar}\nabla_{\vec{k}}\varepsilon \Longrightarrow \vec{v}_g = \frac{1}{\hbar}\nabla_{\vec{k}}\varepsilon$$

Os efeitos do cristal sobre o movimento do elétron estão contidos na relação de dispersão  $\mathcal{E}(k)$ 

### Semicondutores: Equações de Movimento

O trabalho  $\delta \mathcal{E}$  realizado sobre o elétron pelo campo elétrico  $\vec{E}$  no intervalo de tempo  $\delta t$  é:

$$\begin{split} \delta \mathcal{E} &= -e\vec{E}\cdot\vec{\mathbf{v}}_g\delta t \Longrightarrow \nabla_{\vec{k}}\mathcal{E}\cdot\delta\vec{k} = -e\vec{E}\cdot\vec{\mathbf{v}}_g\delta t \\ & \bullet \hbar\vec{\mathbf{v}}_g\cdot\delta\vec{k} = -e\vec{E}\cdot\vec{\mathbf{v}}_g\delta t \Longrightarrow \hbar\,\delta\vec{k} = -e\vec{E}\delta t \bullet \mathbf{v}_g\delta t \end{split}$$

$$\therefore \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e\vec{E} = \vec{F}_{ext}$$

Análoga à equação de Newton para elétrons livres. Podemos associar a quantidade  $\hbar \vec{k}$  com o momento do elétron no cristal.

A quantidade  $\hbar \vec{k}$  é o momento do elétron no cristal. Esta quantidade contém os efeitos do potencial interno do sólido, sendo chamado de momento do cristal e representa uma simplificação tremenda para descrever o movimento dos elétrons em cristais. Uma vez que a relação  $\mathcal{E} \times k$  é conhecida, podemos, para propósitos práticos, desconsiderar o potencial periódico da rede e tratar os elétrons como se fossem livres e obedecendo uma equação de movimento efetiva de Newton:

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{F}_{ext}$$

O momento cristalino não só responde a forças externas como se fosse o momento efetivo dos elétrons em processos de espalhamento (colisões), mas também obedece as leis de conservação de momento. *Lucy V.C. Assali* 

### Semicondutores: Equações de Movimento

$$\vec{\mathbf{v}}_g = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \mathcal{E}(k)$$

Encontramos  $\vec{v}_g$  sabendo a relação de dispersão  $\mathcal{E}(k) \times k$ , que contém toda informação da existência do cenário periódico da rede (via potencial cristalino)

A equação de movimento fica:  $\frac{d\vec{v}_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left[ \nabla_{\vec{k}} \mathcal{E}(k) \right] = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}}^2 \mathcal{E}(k) \frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}}^2 \mathcal{E}(k) \frac{\vec{F}_{ext}}{\hbar}$   $\therefore \vec{F}_{ext} = \left[ \frac{\hbar^2}{\nabla_{\vec{k}}^2 \mathcal{E}(k)} \right] \frac{d\vec{v}_g}{dt} = m^* \frac{d\vec{v}_g}{dt} \Longrightarrow \underbrace{\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\vec{k}}^2 \mathcal{E}(k)}_{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\vec{k}}^2 \mathcal{E}(k)}_{m^*}$ 

Elétron sujeito à uma força externa, em um potencial periódico, se comporta como se tivesse uma massa efetiva diferente de seu valor no espaço livre, de acordo com a relação de dispersão de  $\mathcal{E}(k) \times k$ 

As propriedades de orbitais vacantes na banda de valência, que era totalmente preenchida antes da excitação do elétron para a banda de condução, são muito importantes na física de semicondutores e na eletrônica de estado sólido. Orbitais vacantes na BV são chamados buracos e respondem a campos elétricos e magnéticos como se possuíssem carga +e. A razão para isto está detalhada nas cinco propriedades descritas a seguir.



Densidade total de portadores: *n* + *p* (*n*=*p*)

1.  $\vec{k}_b = -\vec{k}_e$ 

O vetor de onda total dos elétrons na faixa de valência totalmente preenchida é nulo, pois  $\sum \vec{k} = 0$ , devido à simetria geométrica da 1ª ZB. Entretanto, se um elétron está faltando em um orbital cujo vetor de onda é  $k_e$  então  $\sum \vec{k} = -\vec{k}_e$ , o qual é atribuído ao buraco.



O elétron sai da posição F $(\vec{k}_e)$  e vai para a posição Q. O buraco é criado na posição G com  $\vec{k}_b = -\vec{k}_e$ . O momento total depois da absorção do fóton é  $\vec{k}_e + \vec{k}_b = 0$ 

O buraco é uma descrição alternativa para uma faixa de energia com um elétron faltando: ou diz-se que o buraco tem vetor de onda  $-\vec{k}_e$  ou que a faixa de valência tem vetor de onda total  $-\vec{k}_e$ .

#### $2. \mathcal{E}_b(k_b) = -\mathcal{E}_e(k_e)$

Construímos a banda de energia dos buracos invertendo a BV e localizando o buraco em  $\vec{k}_b = -\vec{k}_e$ , para simular a dinâmica do buraco. Quanto mais baixo se localizar a falta do elétron, em relação ao TBV, maior a energia do sistema, pois o sistema faltando um elétron tem energia maior que o sistema com todos os orbitais ocupados. Assim, a energia do



buraco = energia do sistema com a BV faltando um elétron. A energia e o vetor de onda do buraco, na faixa de energia do buraco, têm valores negativos em relação ao vetor de onda e à energia do elétron que falta na BV.

O elétron faltante no estado  $\vec{k}_e$  tem energia  $\mathcal{E}_e(k_e) e \therefore$  $\mathcal{E}_b(-k_e) = -\mathcal{E}_e(k_e) = \mathcal{E}_b(k_b).$ 

Comparação entre BV, BC e banda de buracos



#### Semicondutores: Propriedades dos Buracos 3. $\vec{v}_h(\vec{k}_h) = \vec{v}_e(\vec{k}_e)$

A velocidade do buraco = velocidade do elétron que falta na BV. Como a velocidade é proporcional ao gradiente de  $\mathcal{E}$ , temos que  $\vec{v}_e = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}_e} \mathcal{E}_e(k_e)$  e  $\vec{v}_b = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}_b} \mathcal{E}_b(k_b)$ . Assim,

$$\vec{\mathbf{v}}_{e} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}_{e}} \mathcal{E}_{e}(\vec{k}_{e}) = \frac{1}{\hbar} \left( -\nabla_{\vec{k}_{b}} \right) \left[ -\mathcal{E}_{b}\left(\vec{k}_{b}\right) \right] = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}_{b}} \mathcal{E}_{b}(\vec{k}_{b}) = \vec{\mathbf{v}}_{b}$$
Prop. 2.

4. Orbitais vacantes na banda de valência (buracos) atuam como se tivessem carga positiva quando são aplicados campos elétricos e magnéticos. A equação de movimento do buraco é a de uma partícula com carga +e. A equação de movimento de um elétron na BV é

$$\hbar \frac{d\vec{k}_{e}}{dt} = -e(\vec{E} + \vec{v}_{e} \times \vec{B}) \Rightarrow \hbar \frac{d(-\vec{k}_{b})}{dt} = -e(\vec{E} + \vec{v}_{b} \times \vec{B}) \Rightarrow$$

$$\hbar \frac{d\vec{k}_{b}}{dt} = e(\vec{E} + \vec{v}_{b} \times \vec{B}) + \text{Equação de movimento de uma partícula com carga positiva}$$

$$\mathcal{Lucy V. C. Assali}$$

Em  $t = t_0$  todos os estados da BV estão ocupados, exceto o estado G no TBV. A velocidade em G é nula pois nessa posição  $d\mathcal{E}/dk_x = 0$ . Aplicando um campo elétrico na direção  $\hat{k}_x$  a força sobre os elétrons está na direção  $-\hat{k}_x$  e todos os elétrons se movem para a esquerda, fazendo com que o estado, associado ao elétron faltante, se mova para a posição F e em  $t = t_2$  para o estado E, e assim sucessivamente. Portanto, o buraco, representado na banda de buracos, move-se para a direita como se estivesse sujeito à uma força aplicada na direção do campo e, portanto possuindo carga positiva. Assim,  $v_e$  na BV é para a esquerda e  $v_b$  é para a direita (dinâmica do buraco deve ser descrita na banda dos buracos).



Obs.: As densidades de corrente dos elétrons na BC e dos buracos na banda de buracos, estão no mesmo sentido (sentido do campo elétrico aplicado) e, portanto, ambos contribuem para a condutividade do material.

 $\vec{J}_e = -e \vec{v}_e$   $\longrightarrow$  corrente, ou densidade de corrente, do elétron na BC (não confundir com o elétron faltante)

> corrente, ou densidade de corrente, do buraco na sua banda



5.  $m_b^* = -m_e^*$  ( $m^* \Rightarrow$  massa efetiva)

 $\vec{j}_b = e \, \vec{\mathrm{v}}_b$ 

Esta última propriedade diz respeito ao conceito de <u>massa efetiva</u>, como vimos na dedução da equação de movimento de elétrons em bandas de energia. Para elétrons, em uma faixa de energia, podem ocorrer regiões com curvaturas acentuadas (ponto  $\Gamma$  e contornos da 1º ZB) e mais suaves (fora desses pontos), as quais são descritas pela relação  $\mathcal{E}(k) \times k$ :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\vec{k}}^2 \mathcal{E}(k)$$

Em geral,  $\mathcal{E}(k)$  não é isotrópico em 3D. Assim, se a superfície de energia considerada for anisotrópica, a massa efetiva será um tensor dependente da direção e, generalizando, temos que

$$\left[\frac{1}{m^*}\right]_{\mu\nu} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \mathcal{E}(k)}{dk_{\mu} dk_{\nu}}$$

Como as curvaturas das bandas de valência e de buracos são contrárias, definimos as massas efetivas do elétron faltante e do buraco como tendo sinais contrários para descrever a curvatura das faixas de energia onde os portadores se encontram  $\therefore m_b^* = -m_e^* \ (m_e^* < 0)$ 



#### Semicondutores: Massa efetiva

A energia de um elétron livre (parábola) mostra que sua massa efetiva é a massa do elétron. Como a relação  $\mathcal{E}(k) \times k$  para um semicondutor é bem diferente da do elétron livre, as massas efetivas são da ordem de 10 a 100 vezes menores que a massa do elétron livre. Podemos, também, pensar que nas excitações os elétrons que passam para a BC deixando um buraco na BV são aqueles próximos ao TBV (transição TBV-FBC) e podemos, quase sem erro, aproximar, nessas regiões, a curva  $\mathcal{E}(k) \times k$  por parábolas. Assim, ao redor dos extremos (mínimos e máximos) temos:

$$\mathcal{E}(k) = \mathcal{E}(k_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_x^2} (k_x - k_{0x})^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_y^2} (k_y - k_{0y})^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_z^2} (k_z - k_{0z})^2 + \cdots$$
  
ou  $\mathcal{E}(k) = \mathcal{E}(k_0) + \frac{1}{2} \nabla_{\vec{k}}^2 \mathcal{E} \left(\vec{k} - \vec{k}_0\right)^2 \rightarrow \text{superficies isoenergéticas esféricas}$ 

No ponto  $\Gamma$  (energia  $E_C$ )  $\Rightarrow k_{0x} = k_{0y} = k_{0z} \Rightarrow FBC \Rightarrow$  ponto de mínimo (massa efetiva do elétron):

$$\mathcal{E}(k) = E_{C} + \frac{1}{2} \frac{\partial^{2} \mathcal{E}}{\partial k_{x}^{2}} k_{x}^{2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^{2} \mathcal{E}}{\partial k_{y}^{2}} k_{y}^{2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^{2} \mathcal{E}}{\partial k_{z}^{2}} k_{z}^{2}$$

$$\frac{\hbar^{2}}{m_{ex}^{*}} \frac{\hbar^{2}}{m_{ey}^{*}} \frac{\hbar^{2}}{m_{ey}^{*}} \frac{\hbar^{2}}{m_{ez}^{*}}$$

#### Semicondutores: Massa efetiva

$$\mathcal{E}(k) = E_C + \frac{\hbar^2}{2} \left[ \frac{k_x^2}{m_{ex}^*} + \frac{k_y^2}{m_{ey}^*} + \frac{k_z^2}{m_{ez}^*} \right]$$

Se as três direções forem equivalentes, então  $m^*_{ex}=m^*_{ey}=m^*_{ez}\,$  e

$$\mathcal{E}(k) = E_C + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*}$$
 massa efetiva do elétron na BC

⇒O elétron na BC se comporta como uma partícula livre com carga -e e massa efetiva  $m_c^*$  (associada à curvatura de  $\mathcal{E} \times k$ ).

Analogamente, para o TBV, no ponto  $\Gamma$  (zero de energia ou energia  $E_V$ ), ponto de máximo (massa efetiva do elétron faltante):



⇒O buraco se comporta como uma partícula livre com carga +e e massa efetiva  $m_v^*$  (associada à curvatura de  $\mathcal{E} \times k$  da banda de buracos).

### Semicondutores: Massa efetiva



Material	$E_g$ (eV)	$m_e^*$	$m^*_{lh}$	$m^*_{hh}$	$m^*_{soh}$	$\Delta$ (eV)
GaAs	1,52	0,066	0,082	0,49	0,17	0,34
InAs	0,42	0,026	0,025	0,41	0,14	0,38
InSb	0,24	0,015	0,021	0,39	0,12	0,81

O extremo da BC é esférico e o elétron possui massa efetiva m<sup>\*</sup><sub>e</sub>:

$$\mathcal{E}_c = E_C + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}$$

A BV é caracterizada por três curvas na vizinhança do extremo. Em geral, duas delas são degeneradas, uma banda de buraco leve (*lh-light hole:* massa efetiva  $m_{lh}^*$ ) e outra de buraco pesado (*hh-heavy hole:* massa efetiva  $m_{hh}^*$ ) e a terceira é a banda de buracos separados (*soh-split-off hole:* massa efetiva  $m_{soh}^*$ ), que se separa das outras duas bandas devido à interação spin-órbita, de energia  $\Delta$ :

$$\mathcal{E}_{v}(lh) = E_{V} - \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{lh}^{*}}$$
$$\mathcal{E}_{v}(hh) = E_{V} - \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{hh}^{*}}$$
$$\mathcal{E}_{v}(soh) = E_{V} - \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{soh}^{*}}$$

#### Estrutura de bandas de energia: Semicondutores



#### Estrutura de bandas de energia: Semicondutores

O mínimo da banda de condução no GaAs é no ponto  $\Gamma$ , totalmente isotrópico, e as superfícies de energia constante são esféricas. Para o Si, o mínimo da banda de condução está situado longe do centro da 1º ZB, na direção  $\Gamma$ -X, e as superfícies de energia constante são, aproximadamente, elipsóides de rotação em torno dos seis eixos  $\Gamma$ -X.



Para determinar o número de portadores de carga, ou sua densidade, em um semicondutor, devemos lembrar que eles são elétrons (-e) na BC e buracos (+e) na BV.

Se  $f(\varepsilon)$  é a probabilidade de um estado estar ocupado por elétrons na FC, então  $1 - f(\varepsilon)$  é a probabilidade de um estado estar vazio de elétrons na FV ou a probabilidade de um estado estar ocupado por buracos. Sendo  $G(\varepsilon)d\varepsilon$  o número de estados permitidos entre  $\varepsilon \in \varepsilon + d\varepsilon$ , então o número de estados ocupados, ou o número de elétrons na BC em uma dada temperatura é  $\infty$ 

$$n_{C}(T) = \int_{E_{C}} \mathcal{G}_{C}(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad \text{com} \quad f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \mu)}}$$

e o número de estados ocupados, ou o número de buracos na BV em uma dada temperatura é

$$p_V(T) = \int_{-\infty}^{L_V} \mathcal{G}_V(\varepsilon) [1 - f(\varepsilon)] d\varepsilon$$

Para elétrons livres tínhamos  $\mathcal{D}(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2}m^{3/2}\varepsilon^{1/2}}{\pi^2\hbar^3}$ .

A relação de dispersão para elétrons na BC é  $\mathcal{E} - E_C = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*}$ .

A relação de dispersão para buracos na BV é  $E_V - \mathcal{E} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_V^*}$ . Então

$$\mathcal{G}_{C}(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2} m_{c}^{*3/2} (\mathcal{E} - E_{C})^{1/2}}{\pi^{2} \hbar^{3}} \quad e \qquad \mathcal{G}_{V}(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2} m_{V}^{*3/2} (E_{V} - \mathcal{E})^{1/2}}{\pi^{2} \hbar^{3}}$$

Temos também que:  $1 - f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon)}}$ 

Obs.: elétrons e buracos contribuem para a corrente elétrica à T  $\neq$  0. Tal corrente, entretanto, em semicondutores intrínsecos, não é utilizável em dispositivos e, em geral, são um aborrecimento, pois os portadores intrínsecos são uma fonte de limitação para operação a altas temperaturas, pois não podem ser controlados. Uma maneira controlada de introduzir portadores é através da dopagem, a qual permite uma variação na concentração de portadores de  $10^{14}$  cm<sup>-3</sup> a  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup>.

1. <u>Elétrons na BC</u>:

$$n_{C}(T) = \frac{\sqrt{2} m_{c}^{*3/2} (k_{B}T)^{3/2}}{\pi^{2} \hbar^{3}} \int_{E_{C}}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{k_{B}T} \left[ \frac{\mathcal{E} - E_{C}}{k_{B}T} \right]^{1/2} \left[ \frac{1}{1 + e^{(\varepsilon - \mu)/k_{B}T}} \right]$$

2. <u>Buracos na BV (banda de buracos)</u>:

$$p_V(T) = \frac{\sqrt{2} m_V^{*3/2} (k_B T)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_{-\infty}^{E_V} \frac{d\varepsilon}{k_B T} \left[ \frac{E_V - \varepsilon}{k_B T} \right]^{1/2} \left[ \frac{1}{1 + e^{(\mu - \varepsilon)/k_B T}} \right]$$

Mudança de variáveis:

Elétrons:	Buracos:		
$\frac{\mathcal{E} - E_C}{k_B T} = \xi_1 \qquad \qquad \mathcal{E} \to \infty \Longrightarrow \xi_1 \to \infty$ $\frac{d\mathcal{E}}{k_B T} = d\xi_1 \qquad \qquad \eta_1 = \frac{\mu - E_C}{k_B T}$ $\mathcal{E} = E_C \Longrightarrow \xi_1 = 0 \qquad \qquad \frac{\mathcal{E} - \mu}{k_B T} = \xi_1 - \eta_1$	$\frac{E_V - \mathcal{E}}{k_B T} = \xi_2$ $-\frac{d\mathcal{E}}{k_B T} = d\xi_2$ $\mathcal{E} = E_V \Longrightarrow \xi_2 = 0$ $\mathcal{E} \to -\infty \Longrightarrow \xi_2 \to \infty$ $\eta_2 = \frac{E_V - \mu}{k_B T}$ $\frac{\mu - \mathcal{E}}{k_B T} = \xi_2 - \eta_2$		

1. <u>Elétrons na BC</u>:

$$n_{\mathcal{C}}(T) = \frac{\sqrt{2} (m_{c}^{*} k_{B} T)^{3/2}}{\pi^{2} \hbar^{3}} \int_{0}^{\infty} d\xi_{1} \xi_{1}^{1/2} \left[ \frac{1}{1 + e^{(\xi_{1} - \eta_{1})}} \right]$$

2. <u>Buracos na BV</u>:

$$p_V(T) = \frac{\sqrt{2} (m_v^* k_B T)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty d\xi_2 \ \xi_2^{1/2} \left[ \frac{1}{1 + e^{(\xi_2 - \eta_2)}} \right]$$

Para temperatura ambiente temos que  $k_BT \approx 0.025 \text{ eV}$ . Como  $E_g \approx 1 - 3 \text{ eV}$ , então  $E_g \gg k_BT$ , o que leva à:  $\mu - E_C \gg k_BT \text{ e } E_V - \mu \gg k_BT$  (limite de semicondutores não degenerados, onde  $n_C(T)$  e  $p_V(T) \leq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ). Utilizando este limite, as integrais em  $n_C(T)$  e  $p_V(T)$  ficam:

$$I_{i} = \int_{0}^{\infty} d\xi_{i} \ \xi_{i}^{1/2} \ e^{-(\xi_{i} - \eta_{i})} = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{\eta_{i}}$$

E temos:

$$n_{C}(T) = \frac{1}{4} \left[ \frac{2m_{c}^{*}k_{B}T}{\pi\hbar^{2}} \right]^{3/2} e^{-\left[ \frac{E_{C} - \mu}{k_{B}T} \right]} = N_{C}(T) e^{-\left[ \frac{E_{C} - \mu}{k_{B}T} \right]}$$

$$p_V(T) = \frac{1}{4} \left[ \frac{2m_V^* k_B T}{\pi \hbar^2} \right]^{3/2} e^{-\left[\frac{\mu - E_V}{k_B T}\right]} = P_V(T) e^{-\left[\frac{\mu - E_V}{k_B T}\right]}$$

Sendo  $m_0$  a massa do elétron livre e  $T_0 = 300$ K, podemos multiplicar as expressões anteriores por  $[m_0/m_0]^{3/2}$  e  $[T_0/T_0]^{3/2}$  e escrever

$$N_C(T) = 2.5 \left[\frac{m_c^*}{m_0}\right]^{3/2} \left[\frac{T}{300 \text{K}}\right]^{3/2} \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$
$$P_V(T) = 2.5 \left[\frac{m_v^*}{m_0}\right]^{3/2} \left[\frac{T}{300 \text{K}}\right]^{3/2} \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

Como o potencial químico  $\mu$  não é conhecido, em geral o que se faz é encontrar o produto  $n_C(T)p_V(T)$ , que é independente de  $\mu$ :

$$n_{C}(T)p_{V}(T) = N_{C}(T)P_{V}(T) e^{-\left[\frac{E_{g}}{k_{B}T}\right]} = 4\left[\frac{k_{B}T}{2\pi\hbar^{2}}\right]^{3} (m_{c}^{*}m_{V}^{*})^{3/2} e^{-\left[\frac{E_{g}}{k_{B}T}\right]} \quad (E_{g} = E_{C} - E_{V})$$

→ "Lei da ação das massas"

(resultado que serve para descrever semicondutores intrínsecos e extrínsecos)

#### Semicondutores intrínsecos: Densidade de portadores de carga

Para um semicondutor <u>intrínseco</u> temos, ainda, que  $n_C(T) = p_V(T)$ . Usando esta igualdade podemos encontrar uma expressão para  $\mu_i(T)$ . Chamando  $n_C(T) = n_i$ ,  $p_V(T) = p_i$  e utilizando a lei da ação das massas temos

$$n_C(T)p_V(T) = n_i p_i = n_i^2 = p_i^2 = N_C(T)P_V(T) \ e^{-\left[\frac{E_g}{k_B T}\right]} = 4\left[\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2}\right]^3 (m_c^* m_v^*)^{3/2} \ e^{-\left[\frac{E_g}{k_B T}\right]}$$

$$n_{i} = p_{i} = 2 \left[ \frac{k_{B}T}{2\pi\hbar^{2}} \right]^{3/2} (m_{c}^{*}m_{v}^{*})^{3/4} e^{-\left[ \frac{E_{g}}{2k_{B}T} \right]}$$
  
densidade de portadores de carga  
em um semicondutor intrínseco

Exemplo: Consideremos, por simplicidade,  $m_c^* = m_v^* = 0, 1m_0$ , para T = 300K.

Si: 
$$E_g \approx 1,0 \text{ eV}$$
:  
 $N_C(T) = P_V(T) = 2,5 (0,1)^{3/2} \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$   
 $\cong 0,08 \times 10^{19} \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$   
 $n_i = p_i = [(10^{18})^2]^{1/2} \text{ e}^{-\left[\frac{1,0}{2(0,025)}\right]} \cong 2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$   
Se  $T = 1000 \text{ K} \Longrightarrow n_i = p_i \cong 1,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$   
 $n_i = p_i \cong 10^{-26} \text{ cm}^{-3}$  (isolante)  
 $n_i = p_i \cong 10^{-26} \text{ cm}^{-3}$  (isolante)

#### Semicondutores intrínsecos: Potencial químico

Vamos encontrar o potencial químico no caso intrínseco:  $\mu_i$ 

$$n_{i} = 2 \left[ \frac{k_{B}T}{2\pi\hbar^{2}} \right]^{3/2} (m_{c}^{*}m_{v}^{*})^{3/4} e^{-\left[ \frac{E_{g}}{2k_{B}T} \right]} = \frac{1}{4} \left[ \frac{2m_{c}^{*}k_{B}T}{\pi\hbar^{2}} \right]^{3/2} e^{-\left[ \frac{E_{c}-\mu_{i}}{k_{B}T} \right]}$$

$$\therefore 8 \left(\frac{1}{2}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{2}\right)^{3/2} (m_c^* m_v^*)^{3/4} e^{-\left[\frac{E_g}{2k_B T}\right]} = e^{-\left[\frac{E_C - \mu_i}{k_B T}\right]}$$

$$\text{Tomando } E_V = 0, \\ \text{então } E_C = E_g$$

$$\text{In} \left\{ \left(\frac{m_v^*}{m_c^*}\right)^{3/4} e^{-\left[\frac{E_g}{2k_B T}\right]} \right\} = \ln \left\{ e^{-\left[\frac{E_C - \mu_i}{k_B T}\right]} \right\} \Longrightarrow \frac{3}{4} k_B T \ln \left(\frac{m_v^*}{m_c^*}\right) - \frac{E_g}{2} + E_C = \mu_i$$

$$\mu_i = \frac{E_g}{2} + \frac{3}{4}k_B T \ln\left(\frac{m_V^*}{m_c^*}\right)$$

#### Semicondutores intrínsecos: Potencial químico

Para T = 0, em semicondutores intrínsecos, como temos a BV totalmente preenchida e a BC totalmente vazia, com  $E_g$  entre elas, o potencial químico situa-se exatamente em  $E_g/2$ . Para T  $\neq$  0, como o número de portadores de carga na BV é igual ao número de portadores de carga na BC, então para semicondutores intrínsecos temos que  $n_C(T) = p_V(T)$ . Com essa consideração, a variação da posição do potencial químico  $\mu_i$  com T pode ser desprezada e podemos considerar que ele se situa em  $E_g/2$ .



Obs.: é comum chamar-se o potencial químico de um semicondutor de nível de Fermi.
## Semicondutores dopados: Si

Silício tipo-n: São materiais dopados com impurezas substitucionais que têm um elétron de valência a mais que o átomo hospedeiro (p.e. P ou As em Si e Ge). Esse elétron a mais é fracamente localizado no íon, sendo facilmente excitado para a banda de condução, passando a pertencer ao cristal. Entretanto, ele sente a presença do caroço positivo (núcleo + elétrons internos) do qual ele provém, pois os outros sítios são neutros. Existe uma interação eletrostática entre o íon positivo e o elétron, blindada pela constante dielétrica do meio (rede), gerando o potencial responsável pela introdução de um nível de energia no gap do material.

> Si:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ P:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$



# Semicondutores dopados: Si

Silício tipo-n: o nível de energia  $E_D$  da impureza doadora situa-se no gap do material, próximo ao fundo da banda de condução, e é chamado de nível de energia doador, pois o elétron é facilmente excitado para a banda de condução, ou seja, é facilmente doado para a BC.

O semicondutor é chamado de tipo-n porque, além de a BC ter elétrons (cargas negativas) provenientes da BV, tem também elétrons que são doados pela impureza doadora. A densidade de portadores de carga na BC é maior do que a de portadores na BV. Os semicondutores do tipo-n têm como portadores majoritários os elétrons e como portadores minoritários os buracos.



# Semicondutores dopados tipo-n

A energia de ligação da impureza doadora pode ser estimada utilizando-se a teoria de Bohr do átomo de hidrogênio, levando em conta tanto a constante dielétrica do meio quanto a massa efetiva do elétron na rede periódica do cristal. A energia de ligação e o raio de Bohr do estado fundamental do <u>átomo de hidrogênio</u> são

$$E_{\ell} = -\frac{e^4 m_0}{2(4\pi\varepsilon_0\hbar)^2} = -13,6 \text{ eV};$$

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{e^2m_0} = 0,53$$
 Å

A energia de ionização dos elétrons dos níveis doadores e o valor do raio da ligação entre P<sup>+</sup> e o elétron na BV, <u>no mate-</u> <u>rial semicondutor tipo-n</u> são:

$$E_D = E_C - 13.6 \left(\frac{m_c^*}{m_0}\right) \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}\right)^2 \text{ eV}$$
$$r_D = 0.53 \left(\frac{m_0}{m_c^*}\right) \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right) \text{ Å}$$



## Semicondutores dopados: Si

Silício tipo-p: São materiais dopados com impurezas substitucionais que têm um elétron de valência a menos que o átomo hospedeiro (p.e. B ou Al em Si e Ge). Esse elétron a menos, ou buraco, é fracamente localizado no íon, sendo facilmente excitado para a banda de valência, passando a pertencer ao cristal. Entretanto, ele sente a presença do caroço negativo (núcleo + elétrons internos) do qual ele provém, pois os outros sítios são neutros. Existe uma interação eletrostática entre o íon negativo e o buraco, blindada pela constante dielétrica do meio (rede), gerando o potencial responsável pela introdução de um nível de energia no gap do material.

Si: 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>2</sup> B: 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>1</sup>



## Semicondutores dopados: Si

Silício tipo-p: o nível de energia  $E_A$  da impureza aceitadora situa-se no gap do material, próximo ao topo da banda de valência, e é chamado de nível de energia aceitador, pois aceita elétrons da BV, criando buracos nesta, ou seja, o buraco da impureza aceitadora é facilmente excitado para a BV.

O semicondutor é chamado de tipo-p porque, além de a BV ter buracos (cargas positivas) criados pela excitação de elétrons para a BC, tem também buracos devido à excitação de elétrons para o nível da impureza aceitadora. A densidade de portadores de carga na BC é menor do que a de portadores na BV. Os semicondutores do tipo-p têm como portadores majoritários os buracos e como portadores minoritários os elétrons.



# Semicondutores dopados tipo-p

A estimativa do valor da energia de ligação da impureza aceitadora não é tão simples quanto a da doadora pois, em geral, os elétrons que são transferidos da BV para o nível aceitador são de estados que compõem o TBV, que são degenerados. Entretanto, estimaremos os valores envolvidos de modo análogo ao feito para a impureza doadora.

A energia de ionização dos buracos dos níveis aceitadores e o valor do raio da ligação entre B<sup>-</sup> e o buraco na BV, <u>no material semicondutor tipo-p</u> são:

$$E_A = E_V + 13.6 \left(\frac{m_V^*}{m_0}\right) \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}\right)^2 \text{ eV}$$
$$r_A = 0.53 \left(\frac{m_0}{m_V^*}\right) \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right) \text{\AA}$$



# Semicondutores dopados

Em geral, o valor da constante dielétrica de semicondutores varia entre 9 e 20. Tomando  $\varepsilon = 10\varepsilon_0$  e  $m_c^* = 0,1m_0$  isotrópico), a estimativa dos valores da energia de ligação e do raio de Bohr de uma impureza doadora é:

 $E_D = E_C - 13,6 (0,1)(0,1)(0,1) = E_C - 0,0136 \text{ eV} \approx E_C - 15 \text{ meV}$ 

 $\Rightarrow$  energias de ionização da ordem de meV

 $r_D = 0,53(10) (10) = 53 \text{ Å} \implies \text{orbita do elétron da ordem de 10-20}$ 

vezes o valor do parâmetro de rede típico desses materiais.

Comentário: Apesar do modelo de Bohr não levar em conta a natureza da impureza, ele pode ser aplicado qualitativamente para elétrons e buracos.

Energias de ionização de doadores (em meV)				
	Р	As	Sb	
Si	45,0	49,0	39,0	
Ge	12,0	12,7	9,6	

Energias de ionização de aceitadores (em meV)					
	В	Al	Ga	In	
Si	45,0	57,0	65,0	16,0	
Ge	10,4	10,2	10,8	11,2	

### Semicondutores dopados: Densidade de portadores

População dos níveis de impureza em equilíbrio térmico: Para um semicondutor dopado, a T = 0 K, nenhuma impureza está ionizada. Nesse caso, o potencial químico do sistema encontra-se localizado entre  $E_D$  e  $E_C$ , no caso de um semicondutor tipo-n, e entre  $E_V$  e  $E_A$ , no caso de um semicondutor tipo-p. Nenhum nível de energia, ou estado, ganha ou perde elétrons ou buracos, e as impurezas são neutras (não estão ionizadas:  $N_D^+ = N_A^- = 0$ )



## Semicondutores dopados: Densidade de portadores

População dos níveis de impureza em equilíbrio térmico: Vamos obter o número médio de elétrons nos níveis de energia introduzidos por impurezas doadoras  $(N_D)$ , a uma dada temperatura, para estimarmos o número de portadores que podem ser excitados para a BC, supondo que o número de impurezas é pequeno o suficiente para que não haja interação entre os elétrons associados aos diferentes sítios das impurezas (semicondutores não degenerados), ou seja, supondo que as distâncias entre duas impurezas  $\gg$  r<sub>D</sub>. Para as impurezas aceitadoras usaremos as mesmas suposições para obter o número médio de buracos nos níveis de energia introduzidos por impurezas aceitadoras  $(N_A)$ , estimando o número de portadores que podem ser excitados para a BV, no mesmo limite de semicondutores não degenerados.

Número médio de portadores em um sistema caracterizado por um potencial químico  $\mu$ , em equilíbrio térmico:

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{j} N_{j} e^{-\beta(E_{j} - \mu N_{j})}}{\sum_{j} e^{-\beta(E_{j} - \mu N_{j})}}, \quad \text{onde } \beta = \frac{1}{k_{B}T}, \ E_{j} = \text{energia do estado } j e$$

 $N_j =$ número de portadores de carga no estado j

## Semicondutores dopados tipo-n Densidade de portadores

Para uma dada temperatura, o nível de energia  $E_D$  (não degenerado) pode apresentar as seguintes configurações:

$N_{j}$	ocupação	Situação	$E_j$
0	0	perdeu elétron para a BC	0
1	1 elétron $(\uparrow)$	Elétron ligado à impureza	$E_D$
1	1 elétron $(\downarrow)$	Elétron ligado à impureza	$E_D$
2	2 elétrons $(\uparrow\downarrow)$	Impureza capturou um elétron da BV	improvável (repulsão (coulombiana enorme)

Assim, os dois estados com ocupação 1 e mesma energia é que contribuem para o número médio de portadores e

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

### Semicondutores dopados tipo-n Densidade de portadores

Se a concentração de impurezas for  $N_D$  (densidade de sítios doadores), então a densidade de elétrons nos estados das impurezas, ou a população dos níveis de energia das impurezas, em equilíbrio, será

$$n_D = \frac{N_D}{1+\frac{1}{2}\,\mathrm{e}^{\beta(E_D-\mu)}}$$
e, portanto, a concentração de elétrons na BC será

igual à concentração ou densidade de sítios ionizados  $\Rightarrow N_D^+ = N_D - n_D$ 

$$N_D^+ = N_D \left[ 1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{2} e^{\beta(E_D - \mu)}} \right] = \frac{N_D}{1 + 2 e^{\beta(\mu - E_D)}}$$

Com isso, a concentração de elétrons  $n_c$  na BC, para um semicondutor extrínseco (dopado) tipo-n, para uma dada temperatura, será a soma da densidade de elétrons vindos da FV ( $p_i$ ) com aqueles vindos do nível da impureza ( $N_D^+$ ):

$$n_C = p_i + N_D^+$$

#### Semicondutores dopados tipo-p Densidade de portadores

Analogamente, podemos obter a densidade de impurezas aceitadoras ionizadas  $N_A^-$ , para uma dada temperatura. O nível de energia  $E_A$  pode aceitar elétrons do topo TBV que, em geral, é degenerado. Por exemplo, se assumirmos que temos os buracos leves e os buracos pesados, o nível aceitador pode ser ocupado por um elétron vindo de uma das duas bandas, e cada um deles pode ter spin up ou spin down. Assim, o número médio de portadores pode apresentar quatro diferentes configurações e

$$\langle p \rangle = \frac{4 e^{-\beta(\mu - E_A)}}{1 + 4 e^{-\beta(\mu - E_A)}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} e^{\beta(\mu - E_A)}}$$

Vamos, de modo geral, assumir que existam g configurações possíveis, tal que

$$\langle p \rangle = \frac{g e^{-\beta(\mu - E_A)}}{1 + g e^{-\beta(\mu - E_A)}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{g} e^{\beta(\mu - E_A)}}$$

### Semicondutores dopados tipo-p Densidade de portadores

Se a concentração de impurezas for  $N_A$  (densidade de sítios aceitadores), então a densidade de buracos nos estados das impurezas, ou a população dos níveis de energia das impurezas, em equilíbrio, será

$$p_A = \frac{N_A}{1 + \frac{1}{g} e^{\beta(\mu - E_A)}}$$
e, portanto, a concentração de buracos na BV será

igual à concentração ou densidade de sítios ionizados  $\Rightarrow N_A^- = N_A - p_A$ 

$$N_A^- = N_A \left[ 1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{g} e^{\beta(\mu - E_A)}} \right] = \frac{N_A}{1 + g e^{\beta(E_A - \mu)}}$$

Com isso, a concentração de buracos  $p_V$  na BV, para um semicondutor extrínseco tipo-p, para uma dada temperatura, será a soma da densidade de buracos criados pela excitação de elétrons para a BC  $(n_i)$  com aqueles devido à excitação de buracos do nível da impureza aceitadora  $(N_A^-)$ :

$$p_V = n_i + N_A^-$$

#### Semicondutores dopados Densidade de portadores

O potencial químico a T = 0 K, encontra-se localizado entre  $E_D$  e  $E_C$ , no caso de um semicondutor tipo-n, e entre  $E_V$  e  $E_A$ , no caso de um semicondutor tipo-p e as impurezas são neutras. Com o aumento da temperatura o potencial químico tende para o valor do potencial químico para o caso de um semicondutor intrínseco ( $\mu_i = E_g/2$ ) e as impurezas passam a ser ionizadas.



Em geral, um material semicondutor tem ambos os tipos de impurezas: doadoras e aceitadoras. A posição do nível de Fermi, ou do potencial químico, do sistema, para uma dada configuração, depende da densidade de impurezas doadoras  $N_D$  e aceitadoras  $N_A$ . Supondo que  $N_D > N_A$ , teremos:

➤ T = 0 K: N<sub>A</sub> elétrons são transferidos dos níveis doadores para os aceitadores. Os elétrons restantes (N<sub>D</sub> - N<sub>A</sub>) ficam ligados os centros doadores. A BV e os níveis aceitadores estarão todos ocupados e não há nenhum elétron na BC.



➤ T ≠ 0 K: haverá redistribuição dos elétrons (e buracos) entre todos os níveis de energia. Entretanto, como o número total de elétrons deve se manter constante, então a densidade de elétrons na BC ( $n_C$ ) e nos níveis das impurezas doadoras ( $n_D$ ), deve exceder o valor a T = 0,  $N_D - N_A$ , pelo número de estados vazios, ou seja, pelo valor da densidade de buracos na BV ( $p_V$ ) e nos níveis das impurezas ( $p_A$ ):

$$n_C + n_D = N_D - N_A + p_V + p_A$$

Substituindo as expressões de  $n_C$ ,  $n_D$ ,  $p_V$ ,  $p_A$  nessa relação, encontra-se  $\mu(T)$  e a densidade de portadores em equilíbrio térmico para qualquer temperatura. Uma análise geral desse balanço é complicada, mas usaremos uma aproximação simples e importante, assumindo que todas as impurezas doadoras e aceitadoras estão ionizadas, ou seja, a temperatura é alta o suficiente para que os dopantes estejam ionizados, mas não tão alta para que a densidade de portadores intrínsecos seja menor que a densidade de dopantes, levando à uma fração de elétrons e de buracos ligados desprezível:  $n_D \ll N_D$  e  $p_A \ll N_A \Rightarrow N_D^+ = N_D$  e  $N_A^- = N_A$ . Assim, a densidade de elétrons na BC é:  $\Delta n = n_C - p_V = N_D - N_A$  (nesse limite de temperatura temos que  $\mu(T) \rightarrow \mu_i$ ).

$$n_C = N_D - N_A + p_V$$

Utilizando a "Lei da ação das massas" :

$$n_{C}(T)p_{V}(T) = N_{C}(T)P_{V}(T) e^{-\left[\frac{E_{g}}{k_{B}T}\right]} = n_{i}^{2} \Longrightarrow n_{C}p_{V} = (N_{D} - N_{A} + p_{V})p_{V} = n_{i}^{2}$$
$$\Rightarrow p_{V}^{2} + (N_{D} - N_{A})p_{V} - n_{i}^{2} = 0 \implies p_{V} = \frac{N_{A} - N_{D}}{2} + \frac{1}{2}\left[(N_{D} - N_{A})^{2} + 4n_{i}^{2}\right]^{1/2}$$

$$n_{C}(T)p_{V}(T) = N_{C}(T)P_{V}(T) e^{-\left[\frac{E_{g}}{k_{B}T}\right]} = n_{i}^{2} \implies n_{C}p_{V} = n_{C}(N_{A} - N_{C} + n_{C}) = n_{i}^{2}$$
$$\implies n_{C}^{2} + (N_{A} - N_{C})n_{C} - n_{i}^{2} = 0 \implies n_{C} = \frac{N_{D} - N_{A}}{2} + \frac{1}{2}\left[(N_{D} - N_{A})^{2} + 4n_{i}^{2}\right]^{1/2}$$

Sabemos que: 
$$\begin{cases} n_{i} = p_{i} \\ n_{i} = N_{C}(T) e^{-\beta[E_{C}-\mu_{i}]} e p_{i} = P_{V}(T) e^{-\beta[\mu_{i}-E_{V}]} \\ n_{C} = N_{C}(T) e^{-\beta[E_{C}-\mu]} e p_{V} = P_{V}(T) e^{-\beta[\mu-E_{V}]} \end{cases}$$
  
Multiplicando e dividindo: 
$$\begin{cases} n_{C} \text{ por } e^{-\beta[E_{C}-\mu_{i}]} \\ p_{V} \text{ por } e^{-\beta[\mu_{i}-E_{V}]} \end{cases}$$

Encontramos que:  $n_C = n_i e^{\beta[\mu - \mu_i]}$  e  $p_V = n_i e^{-\beta[\mu - \mu_i]}$ 

Então: 
$$N_D - N_A = n_C - p_V = n_i \left\{ e^{\beta [\mu - \mu_i]} - e^{-\beta [\mu - \mu_i]} \right\} = 2n_i \operatorname{senh}[\beta (\mu - \mu_i)]$$
  
 $N_D^+ N_A^-$ 

Embora a expressão anterior possa ser útil, vamos examiná-la em alguns limites importantes, abordando o caso  $N_D > N_A$  (excesso de impurezas doadoras).

**1**.  $E_g \gg k_B T$  e  $n_i \rightarrow 0$  (excitação dos elétrons para a BC é só dos centros doadores  $\Rightarrow p_V \approx 0$ ):  $n_C = N_D - N_A$ 

$$n_{C} = N_{C}(T) e^{-\beta [E_{C} - \mu]} = N_{D} - N_{A} \Rightarrow \ln \left\{ \frac{N_{D} - N_{A}}{N_{C}(T)} \right\} = -\frac{E_{C} - \mu}{k_{B}T}$$

$$\Rightarrow \mu(T) = E_C - k_B T \ln\left\{\frac{N_C(T)}{N_D - N_A}\right\}$$

Para um dado T e uma dada dopagem  $N_D - N_A$ , dentro do limite abordado,  $\mu$  fica abaixo de  $E_D$ . A medida que T diminui, ou  $N_D - N_A$  aumenta,  $\mu$ se aproxima de  $E_C$ .



Se tivéssemos assumido  $N_A > N_D$ :  $\Rightarrow \mu(T) = E_V + k_B T \ln \left\{ \frac{P_V(T)}{N_A - N_D} \right\}$ *Lucy* V.C. Assali

2.  $N_D - N_A \gg n_i \text{ com } n_i \text{ finito (comportamento predominantemente extrínseco)}$ Utilizando a expressão:  $n_C = \frac{N_D - N_A}{2} + \frac{1}{2} \{ (N_D - N_A)^2 + 4n_i^2 \}^{1/2}$ 

**Re-escrevendo:** 
$$n_{C} = \frac{N_{D} - N_{A}}{2} + \frac{N_{D} - N_{A}}{2} \left\{ 1 + \left[ \frac{2n_{i}}{N_{D} - N_{A}} \right]^{2} \right\}^{1/2} \xrightarrow{\frac{n_{i}}{N_{D} - N_{A}} \ll 1}$$

$$n_{C} = \frac{N_{D} - N_{A}}{2} + \frac{N_{D} - N_{A}}{2} \left\{ 1 + 2 \left[ \frac{n_{i}}{N_{D} - N_{A}} \right]^{2} \right\} \Longrightarrow n_{C} = (N_{D} - N_{A}) + \frac{n_{i}^{2}}{N_{D} - N_{A}}$$

$$N_D - N_A \gg n_i \implies n_C = N_D - N_A$$
  
como:  $n_C = N_D - N_A + p_V \implies p_V = \frac{n_i^2}{N_D - N_A}$ 

Se tivéssemos assumido  $N_A > N_D$ :  $\Rightarrow p_V = N_A - N_D$  e  $n_C = \frac{n_i^2}{N_A - N_D}$ 

2.  $N_D - N_A \gg n_i \operatorname{com} n_i \operatorname{finito} (\operatorname{continuação})$ 

Utilizando a expressão:  $N_D - N_A = n_C - p_V = n_i \left\{ e^{\beta \left[\mu - \mu_i\right]} - e^{-\beta \left[\mu - \mu_i\right]} \right\}$ 

Re-escrevendo: 
$$\frac{N_D - N_A}{n_i} = e^{\beta [\mu - \mu_i]} - e^{-\beta [\mu - \mu_i]} \gg 1$$
exponencial negativa  
pode ser desprezada  
$$\Rightarrow \mu(T) = \mu_i + k_B T \ln \left\{ \frac{N_D - N_A}{N_C(T)} \right\}$$
Resumindo:  
$$\mu(T) = E_C - k_B T \ln \left\{ \frac{N_C(T)}{N_C(T)} \right\}$$
n<sub>c</sub> = N<sub>D</sub> - N<sub>A</sub>

$$N_D - N_A \gg n_i \text{ com } n_i \text{ finito} \begin{cases} \mu(T) = E_C - k_B T \ln\left\{\frac{N_C(T)}{N_D - N_A}\right\} & n_C = N_D - N_A \\ \mu(T) = \mu_i + k_B T \ln\left\{\frac{N_D - N_A}{N_C(T)}\right\} & p_V = \frac{n_i^2}{N_D - N_A} \end{cases}$$
$$N_A - N_D \gg n_i \text{ com } n_i \text{ finito} \begin{cases} \mu(T) = E_V + k_B T \ln\left\{\frac{P_V(T)}{N_A - N_D}\right\} & p_V = N_A - N_D \\ \mu(T) = \mu_i - k_B T \ln\left\{\frac{N_A - N_D}{P_V(T)}\right\} & n_C = \frac{n_i^2}{N_A - N_D} \end{cases}$$

**3**.  $N_D - N_A \ll n_i$  (comportamento predominantemente intrínseco) Utilizando a expressão:  $n_c = \frac{N_D - N_A}{2} + \frac{1}{2} \{ (N_D - N_A)^2 + 4n_i^2 \}^{1/2}$ Re-escrevendo:  $n_C = \frac{N_D - N_A}{2} + n_i \left\{ 1 + \left[ \frac{N_D - N_A}{2n_i} \right]^2 \right\}^{1/2}$   $\frac{N_D - N_A}{2} \ll 1$  $\implies n_C = n_i + \frac{N_D - N_A}{2} \quad \text{como:} \ n_C = N_D - N_A + p_V \implies p_V = n_i - \frac{N_D - N_A}{2}$ Utilizando a expressão:  $n_c = n_i e^{\beta[\mu - \mu_i]} \Longrightarrow \frac{n_c}{n_i} = e^{\beta[\mu - \mu_i]} = 1 + \frac{N_D - N_A}{2\pi i}$  $\Rightarrow \mu \approx \mu_i \quad \mathbf{e} \quad \mu - \mu_i \ll 1 \Rightarrow \mathrm{e}^{\beta[\mu - \mu_i]} \approx 1 + \beta[\mu - \mu_i] \therefore \beta[\mu - \mu_i] = \frac{N_D - N_A}{2\pi_i}$  $\implies \mu = \mu_i + \frac{k_B T}{2} \left[ \frac{N_D - N_A}{n_i} \right] \implies \text{variação linear de } \mu \text{ com } T$ 

Para uma dada temperatura, na vizinhança do limite intrínseco,  $\mu$  varia linearmente com a concentração  $N_D - N_A$ .

3.  $N_D - N_A \ll n_i$  (comportamento predominantemente intrínseco)

Se tivéssemos assumido  $N_A - N_D \ll n_i$ 

$$\Rightarrow p_V = n_i + \frac{N_A - N_D}{2} \quad e \quad n_C = n_i - \frac{N_A - N_D}{2}$$

Utilizando a expressão:  $p_V = n_i e^{-\beta[\mu - \mu_i]} \Longrightarrow \frac{p_V}{n_i} = e^{-\beta[\mu - \mu_i]} = 1 + \frac{N_A - N_D}{2n_i}$ 

$$\Rightarrow \mu \approx \mu_i \quad \mathbf{e} \quad \mu - \mu_i \ll 1 \Rightarrow \mathrm{e}^{-\beta[\mu - \mu_i]} \approx 1 - \beta[\mu - \mu_i] \therefore \mu = \mu_i - \frac{k_B T}{2} \left[ \frac{N_A - N_D}{n_i} \right]$$

variação linear de  $\mu$  com T

Dispositivos semicondutores possibilitam a miniaturização de circuitos, aumentando sua eficiência. Uma junção pn é um dispositivo semicondutor de dois terminais que é formado colocando-se semicondutores do tipo-n e do tipo-p em contacto um com o outro. As junções pn são produzidas na prática pela difusão de dopantes adequados em um substrato semicondutor, que é do tipo-n ou do tipo-p. As junções pn têm uma ampla gama de aplicações, incluindo diodos e capacitores sintonizáveis em circuitos integrados, fotodetectores, LED's e células solares.



Diagrama esquemático das principais etapas nos processos de fabricação de um diodo de junção p-n através da tecnologia planar:



Um diodo é uma junção p-n que se comporta como um retificador de corrente. Quando os dois materiais são colocados em contato, existe a troca de portadores de carga entre eles, até que o equilíbrio seja alcançado. No equilíbrio, o potencial químico do sistema deve ser constante e, longe da junção p-n, a posição do potencial químico deve ser a mesma que antes da junção dos materiais, com relação aos extremos das bandas. Vamos assumir que as grandezas variem somente na direção perpendicular à superfície que separa as regiões p e n. Na forma de um diagrama de bandas de energia temos:

1. Dois semicondutores separados, um do tipo-p outro do tipo-n:



2. Dois semicondutores em contato, mas sem ter atingido o equilíbrio.  $\mu(n) \neq \mu(p): \qquad \underset{E_c \longrightarrow E_c}{\overset{\text{tipo-p}}{\underbrace{ \text{tipo-n} \\ \mu}}} \overset{\text{tipo-n}}{\underbrace{ \mu}} \overset{E_c}{\underbrace{ \mu}}$ 



3. A junção alcança o equilíbrio pelo balanceamento do potencial químico. O potencial químico, na região da junção, deve ser contínuo e constante. Longe da junção, a posição do potencial químico deve ser a mesma que antes da junção, para cada um dos semicondutores, com relação às bandas de energia:





dois semicondutores em contacto fora do equilíbrio:  $\mu(n) \neq \mu(p)$ 

difusão de elétrons:  $n \rightarrow p$ difusão de buracos:  $p \rightarrow n$ criam uma corrente de difusão

corrente de difusão deixa, no lado p, íons negativos e no lado n, íons positivos que criam um campo elétrico (formação de uma barreira de potencial)  $\Rightarrow$  corrente de deriva que se opõe à difusão dos portadores de carga

No equilíbrio as correntes de difusão e de deriva se anulam, atingindo a configuração estacionária na região de depleção (onde não há cargas compensadas), há a formação de uma barreira de potencial e o potencial químico, na região da junção, passa a ser contínuo e constante. *Lucy V.C.Assali* 



#### V<sub>0</sub> no equilíbrio:

Utilizando a lei de ação das massas

$$n_C = n_i e^{\beta[\mu - \mu_i]}$$
$$p_V = n_i e^{-\beta[\mu - \mu_i]}$$

podemos escrever, para as regiões afastadas da junção, as energias e as concentrações dos <u>buracos</u>, que no lado p são os portadoras majoritários e no lado n são os minoritários:

$$\frac{p_{Vp}}{p_{Vn}} = \frac{n_i e^{-\beta[\mu-\mu_{ip}]}}{n_i e^{-\beta[\mu-\mu_{in}]}} = e^{\beta[\underline{\mu_{ip}-\mu_{in}}]} \underbrace{e^{\beta[\mu_{ip}-\mu_{in}]}}_{eV_0}$$

$$\frac{p_{Vp}}{p_{Vn}} = e^{\beta eV_0} \Rightarrow V_0 = \frac{k_B T}{e} \ln\left[\frac{p_{Vp}}{p_{Vn}}\right]$$

ou, para <u>elétrons</u>  $\Rightarrow$   $V_0 = \frac{k_B T}{e} \ln \left[ \frac{n_{Cn}}{n_{Cp}} \right]$ 

Podemos, também, obter  $V_0$  em função das concentrações  $N_A$  e  $N_D$  das impurezas:

lado p os portadores majoritários são buracos e portanto  $\Rightarrow p_{Vp} = N_A$ 

lado n os portadores minoritários são buracos e portanto  $\Rightarrow p_{Vn} = \frac{n_i^2}{N_D}$ 

$$\therefore V_0 = \frac{k_B T}{e} \ln \left[ \frac{N_A N_D}{n_i^2} \right]$$

$$P_0 = \frac{k_B T}{e} \ln \left[ \frac{N_A N_D}{n_i^2} \right]$$

ou ainda, lembrando que  $n_i^2 = p_i^2 = N_C(T)P_V(T) e^{-\left\lfloor \frac{Lg}{k_BT} \right\rfloor}$ 

$$V_0 = \frac{E_g}{e} - \frac{k_B T}{e} \ln \left[ \frac{N_C P_V}{N_A N_C} \right]$$

**Distribuição de carga na região de depleção:** Os elétrons e os buracos estão em trânsito permanente, passando de um lado para o outro. Alguns elétrons passam do lado n para o lado p por difusão, recombinam com buracos ou são empurrados de volta para o lado n pelo campo elétrico. O mesmo acontece com buracos do outro lado da junção. Assim, na região de depleção existem poucos elétrons e buracos pois são varridos dessa região pelo campo elétrico. Podemos considerar que no lado n a densidade de carga é  $\rho = +eN_D$  constante em uma camada com espessura  $\ell_p$  e nula fora dela. No lado p a densidade é  $\rho = -eN_A$  numa camada de espessura  $\ell_p$  e nula fora dela. Esta é a aproximação de depleção.

**Distribuição de carga na região de depleção:** como a carga total deve ser nula, pois a junção é eletricamente neutra, o módula da carga de um lado é igual ao módulo da carga do outro lado. Como a carga é o produto da densidade de carga pelo volume, então devemos ter que  $\ell_n N_D = \ell_p N_A$ , onde a espessura total da região de depleção é  $\ell = \ell_n + \ell_p$ .





O valor do potencial de contato  $V_0$  é o valor de  $\phi$  em  $x = \ell_n$ :

$$V_0 = \phi(\ell_n) = \frac{eN_D}{2\epsilon} \ell \ell_n = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \ell$$



Podemos relacionar as espessuras das camadas de carga com as concentrações de impurezas e o potencial de contato e obter:

$$V_0 = \frac{e}{2\epsilon} \left[ \frac{N_A N_D}{N_A + N_D} \right] \ell^2 \Longrightarrow \ell = \left[ \frac{2\epsilon V_0}{e} \left( \frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_D} \right) \right]^{1/2}$$

Podemos, ainda, relacionar a espessura em função apenas dos parâmetros dos materiais semicondutores que formam a junção:

$$\ell = \left\{ \frac{2\epsilon k_B T}{e^2} \left[ \frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_D} \right] \ln \left[ \frac{N_A N_D}{n_i^2} \right] \right\}^{1/2}$$

Como a ddp entre os dois lados da junção é produzida por duas camadas de carga, a junção tem uma capacitância C. Se a área da seção reta da junção é A, as cargas totais nas camadas são +Q e -Q, sendo  $Q = eN_d \ell_n A$ . Como  $C = \frac{dQ}{dV}$ , então  $C = \frac{\epsilon A}{\ell}$ 

**Corrente na junção p-n:** aplicação de uma tensão externa V altera o equilíbrio na região da junção e resulta em corrente cujo sentido depende da tensão aplicada, que é somada  $(n \rightarrow p)$  ou subtraída  $(p \rightarrow n)$  ao potencial de contato  $V_0$ . A corrente que atravessa a junção quando a tensão aplicada é no sentido direto é maior do que no sentido inverso, dando à junção p-n uma assimetria, que é a base de operação dos diodos e transistores de junção.



*Corrente na junção p-n:* Para calcular a curva característica I-V da junção, vamos considerar o que ocorre com as diversas componentes da corrente.

⇒ polarização direta: V positivo ⇒ polarização reversa: V negativo

Quando uma tensão positiva é aplicada aos terminais da junção, a corrente I entra pelo contato metálico do lado p e sai pelo contato do lado n. Nas regiões neutras dos semicondutores (afastadas da junção), a corrente é inteiramente de <u>deriva</u> e dominada pelos portadores majoritários (buracos em p e elétrons em n). Esses portadores se movem em direção à região da junção onde sofrem processos de recombinação e passam para o outro lado da junção por <u>difusão</u>. Para calcular a corrente I produzida pela tenção V é preciso entender as várias componentes da corrente na região da junção.
### Corrente na junção p-n:

A corrente total que atravessa a junção está associada com as correntes dos portadores minoritários nos dois lados. Elas resultam dos movimentos de difusão dos buracos no sentido de p para n e dos elétrons de n para p. Como havíamos encontrado, a razão entre as concentrações de equilíbrio de buracos nos dois lados é dada por

$$\frac{p_{Vp}^0}{p_{Vn}^0} = \mathrm{e}^{\frac{eV_0}{k_BT}}$$

Quando uma tensão direta é aplicada, o potencial da barreira passa a ser  $V_0 - V$ , de modo que a diferença entre os potenciais químicos intrínsecos, nos dois lados, fica  $\mu_{ip} - \mu_{in} = e(V_0 - V)$ , pois a junção não está em equilíbrio. Desse modo, a razão entre as concentrações de buracos na região de depleção nos lados p e n é dada por

$$\frac{p_{Vp}}{p_{Vn}} = e^{\frac{e(V_0 - V)}{k_B T}}$$

Lucy V.C.Assali

### Corrente na junção p-n:

Na situação em que as correntes na junção não são muito elevadas, as <u>concentrações dos portadores majoritários quase não variam</u>, em relação aos valores de equilíbrio, com a aplicação da tensão externa. Assim,  $p_{Vp} \cong p_{Vp}^0$  e temos, então, que

$$\frac{p_{Vn}}{p_{Vn}^0} = e^{\frac{e_V}{k_B T}}$$

O incremento na concentração de buracos, em relação ao equilíbrio na junção, é

$$\delta p_{Vn} \equiv p_{Vn} - p_{Vn}^0 = p_{Vn}^0 \left[ e^{\frac{eV}{k_B T}} - 1 \right] \Rightarrow I_p^{dif} = I_p^0 \left[ e^{\frac{eV}{k_B T}} - 1 \right] \quad \text{orrente de difusão de buracos na junção p-n}$$

Analogamente, temos

$$I_n^{dif} = I_n^0 \begin{bmatrix} \frac{eV}{k_BT} - 1 \end{bmatrix}$$
Corrente de difusão de  
elétrons na junção p-n

#### Lucy V.C.Assali

### Corrente na junção p-n:

A corrente total, em regime estacionário, é a mesma em qualquer seção da junção. Ela é obtida pela soma das correntes de deriva de elétrons e de buracos na região de depleção. Entretanto, como a corrente total I não varia ao longo de x, as correntes de deriva de elétrons no lado n e de buracos no lado p são dadas pelas diferenças entre I e as correntes de difusão de buracos e de elétrons, respectivamente. Assim, pode-se obter a corrente total sem utilizar explicitamente as correntes dos portadores majoritários e a equação do diodo fica

$$I = I_p^{dif} + I_n^{dif} = I_0 \left[ e^{\frac{eV}{k_B T}} - 1 \right]$$

que é dominada pelos portadores minoritários, cresce exponencialmente com V para polarização direta e é desprezível para polarização reversa.

Lucy V.C.Assali



1. Seja uma junção p-n de Si, com  $N_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  e  $N_A = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Calcule o potencial de contato da junção em T = 300. Dados:  $N_C = 2.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,  $P_V = 1.02 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,  $E_g = 1.12 \text{ eV}$ .

$$V_0 = \frac{E_g}{e} - \frac{k_B T}{e} \ln\left[\frac{N_C P_V}{N_A N_D}\right] = 1,12 - 0,025 \ln\left[\frac{2,8 \times 10^{19} \times 1,02 \times 10^{19}}{10^{18} \times 10^{16}}\right]$$
$$= 1,12 - 0,025(10,26) = 0,86 \text{ V}$$

Lucy V.C. Assali