

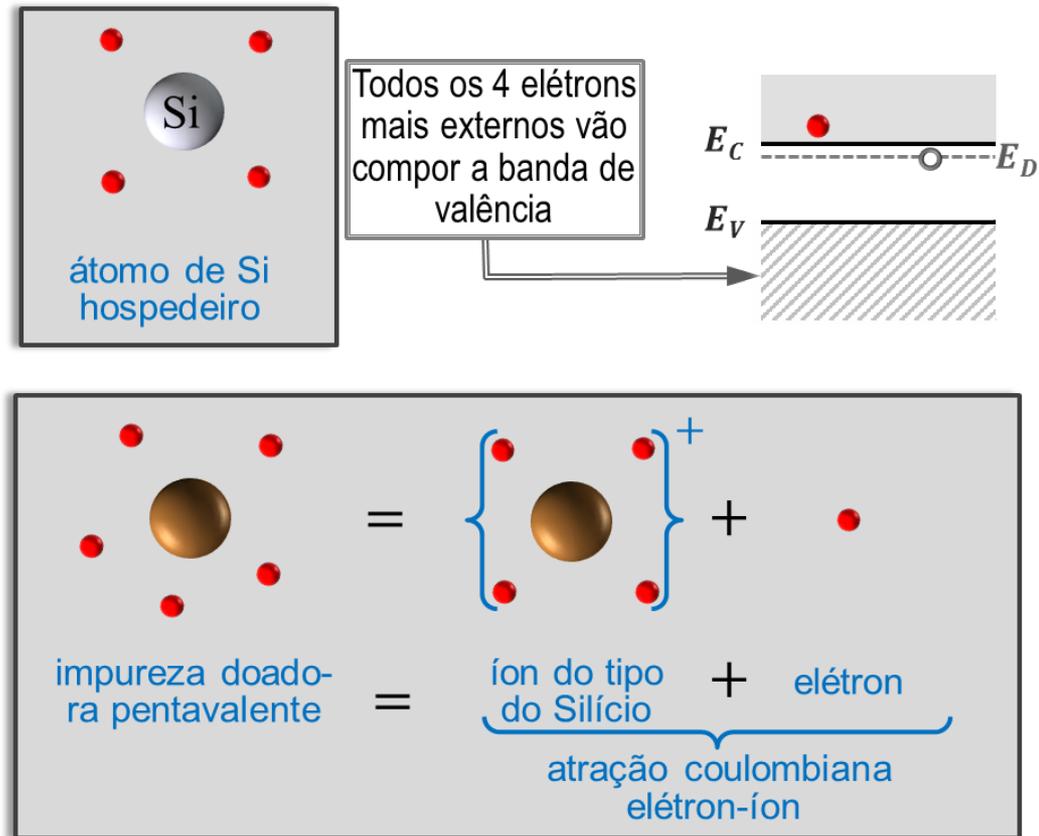
Introdução à Física do Estado Sólido

Lucy V. C. Assali

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 átomo de hidrogênio são

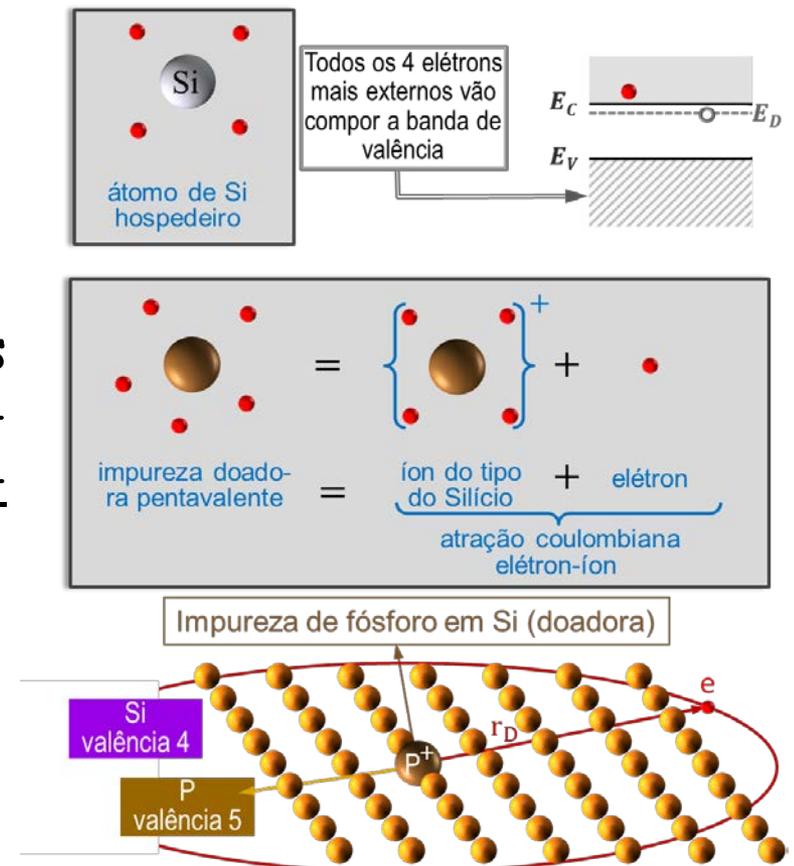
$$E_\ell = -\frac{e^4 m_0}{2(4\pi\epsilon_0 \hbar)^2} = -13,6 \text{ eV};$$

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m_0} = 0,53 \text{ \AA}$$

A energia de ionização dos elétrons dos níveis doadores e o valor do raio da ligação entre P^+ e o elétron na BV, no material semiconductor tipo-n são:

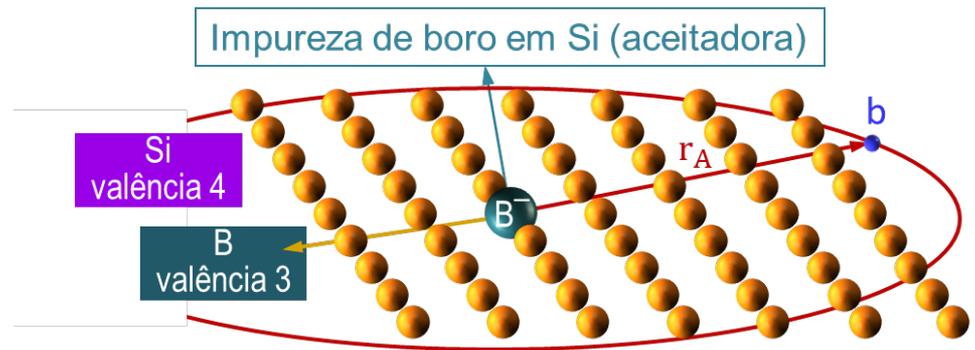
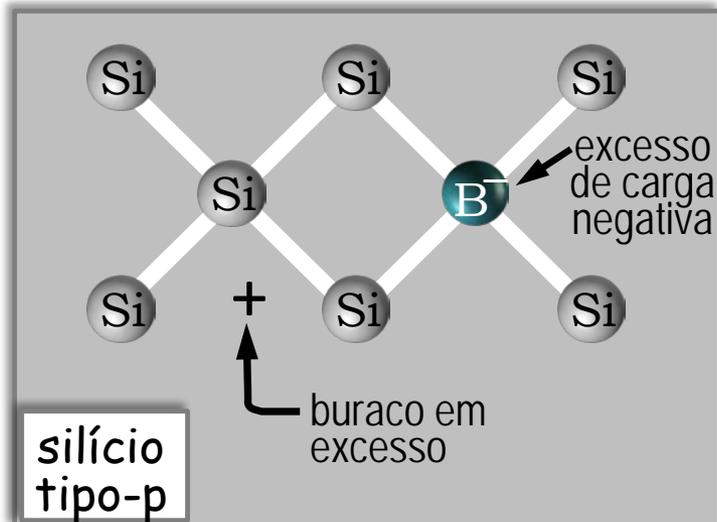
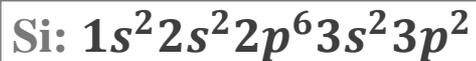
$$E_D = E_C - 13,6 \left(\frac{m_c^*}{m_0}\right) \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon}\right)^2 \text{ eV}$$

$$r_D = 0,53 \left(\frac{m_0}{m_c^*}\right) \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0}\right) \text{ \AA}$$



Semicondutores dopados: Si

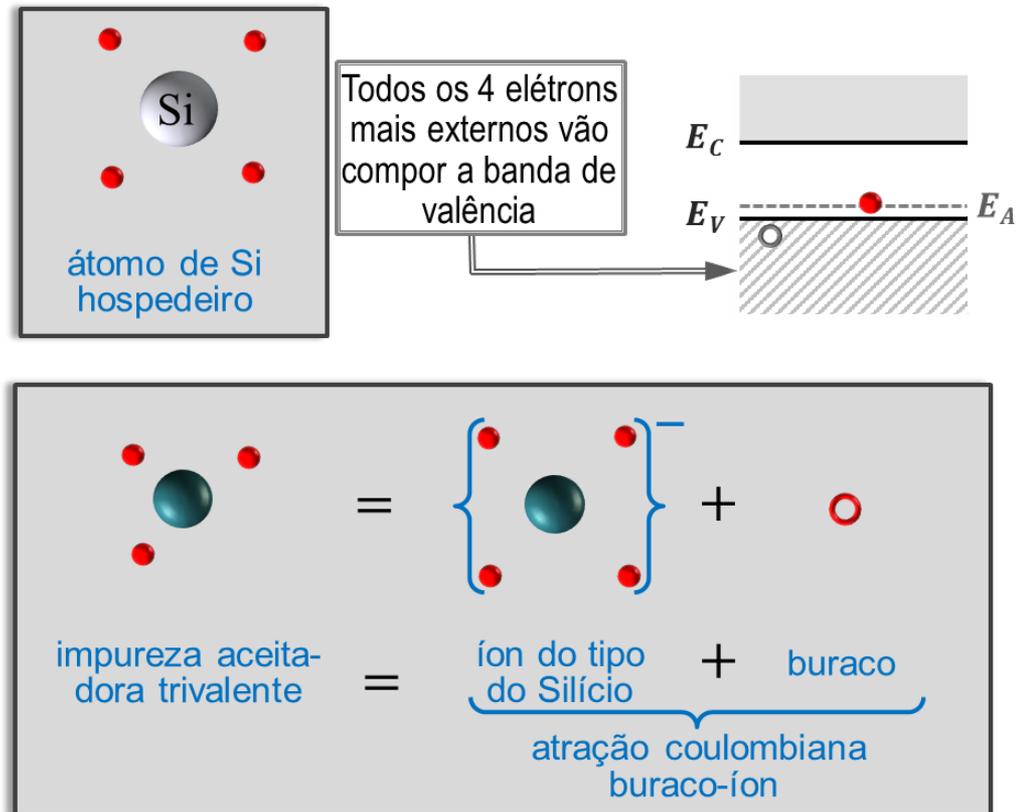
Silício tipo-p: São materiais dopados com impurezas substitucionais que têm um elétron de valência a menos que o átomo hospedeiro (p.e. B ou Al em Si e Ge). Esse elétron a menos, ou buraco, é fracamente localizado no íon, sendo facilmente excitado para a banda de valência, passando a pertencer ao cristal. 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.



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.



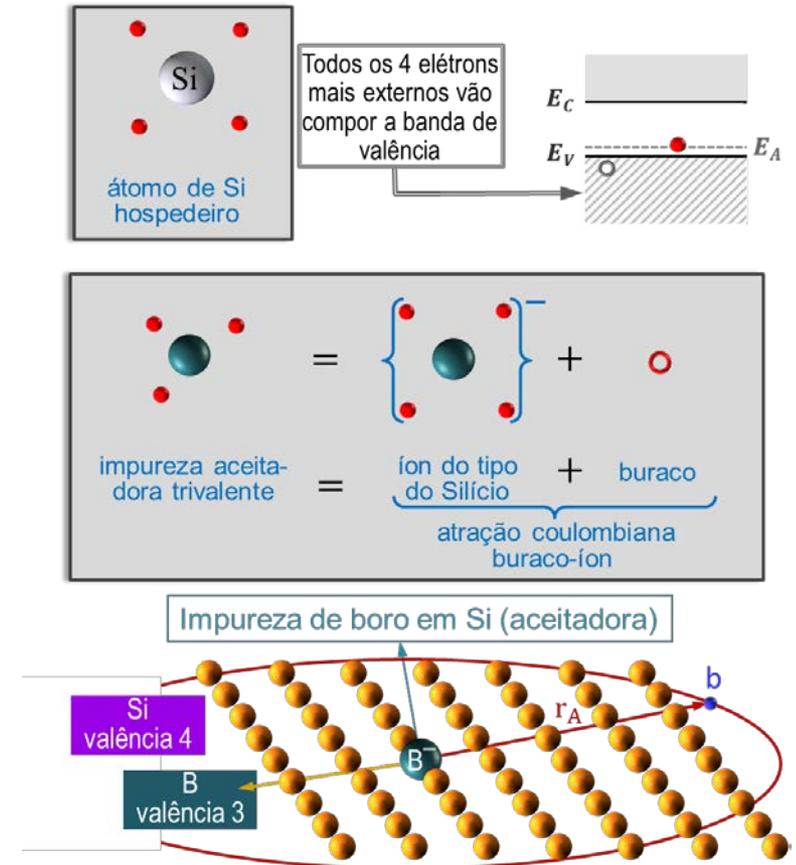
Semicondutores dopados tipo-p

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^- e o buraco na BV, no material semiconductor tipo-p são:

$$E_A = E_V + 13,6 \left(\frac{m_V^*}{m_0} \right) \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon} \right)^2 \text{ eV}$$

$$r_A = 0,53 \left(\frac{m_0}{m_V^*} \right) \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0} \right) \text{ \AA}$$



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

$$r_D = 0,53(10) (10) = 53 \text{ \AA} \Rightarrow \text{órbita do elétron da ordem de } 10\text{-}20$$

vezes o valor do parâmetro de rede típico desses materiais.

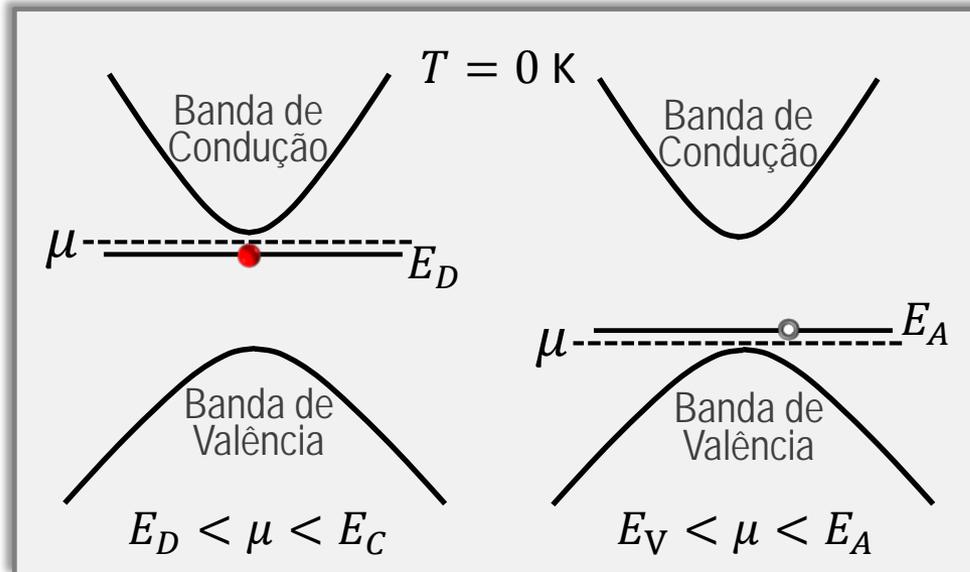
➤ **Comentário:** Apesar do modelo de Bohr não levar em conta a natureza da impureza, ele pode ser aplicado qualitativamente para elétrons e buracos.

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

Energias de ionização de aceitadores (em meV)				
	B	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 $\gg r_D$. 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 μ , em equilíbrio térmico:

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_j N_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}{\sum_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}, \quad \text{onde } \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad E_j = \text{energia do estado } j \text{ e}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

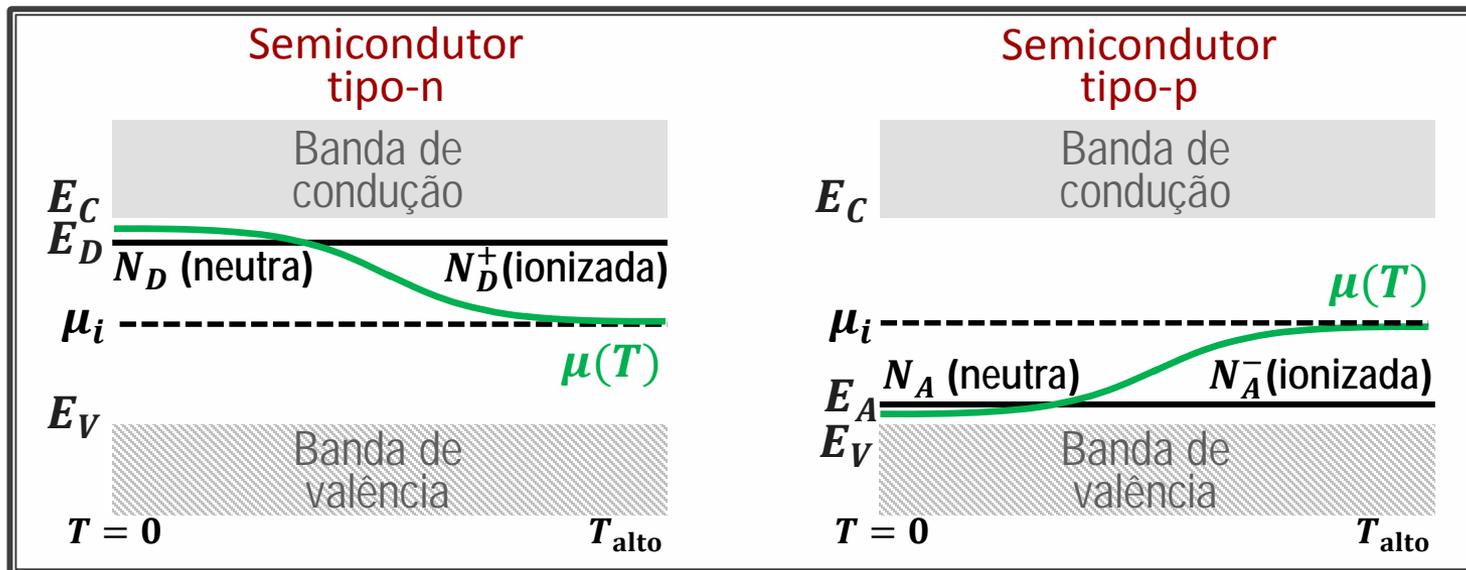
Com isso, a concentração de buracos p_V na BV, para um semicondutor extrínseco tipo-p, para uma dada temperatura, será a soma da densidade de buracos criados pela excitação de elétrons para a BC (n_i) com aqueles devido à excitação de buracos do nível da impureza aceitadora (N_A^-):

$$p_V = n_i + N_A^-$$

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 semiconductor tipo-n, e entre E_V e E_A , no caso de um semiconductor 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 semiconductor intrínseco ($\mu_i = E_g/2$) e as impurezas passam a ser ionizadas.

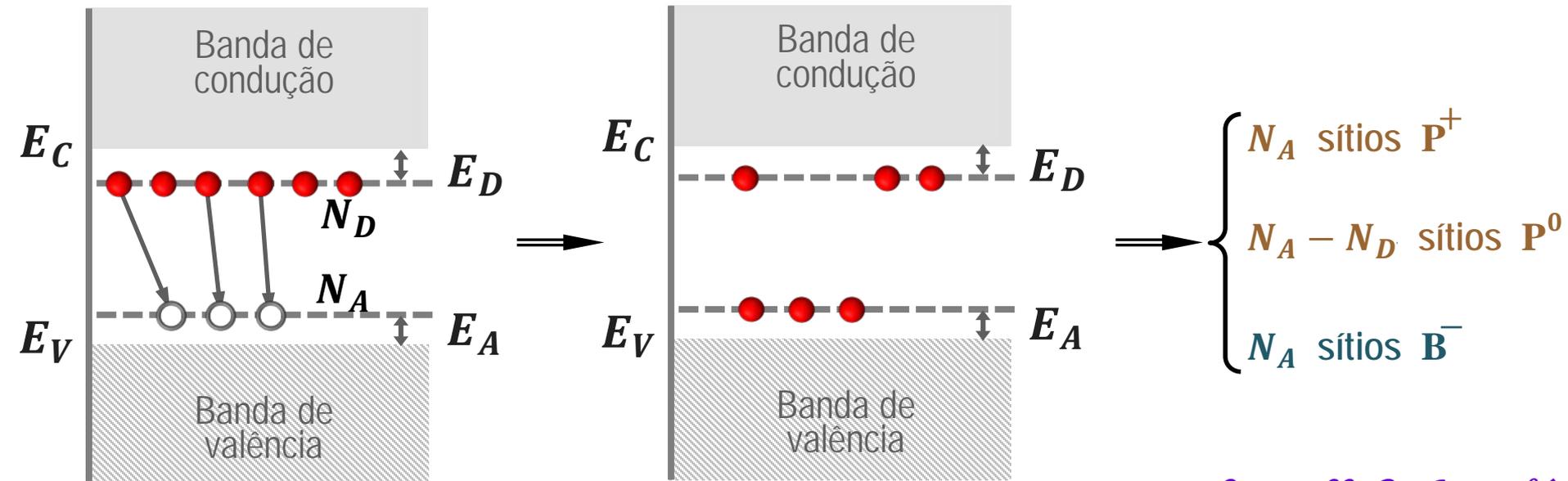


Semicondutores dopados:

Densidade de portadores em equilíbrio térmico

Em geral, um material semiconductor 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_A elétrons são transferidos dos níveis doadores para os aceitadores. Os elétrons restantes ($N_D - N_A$) ficam ligados os centros doadores. A BV e os níveis aceitadores estarão todos ocupados e não há nenhum elétron na BC.



Semicondutores dopados:

Densidade de portadores em equilíbrio térmico

- $T \neq 0$ 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 $\mu(T) \rightarrow \mu_i$).

Semicondutores dopados:

Densidade de portadores em equilíbrio térmico

$$n_C = N_D - N_A + p_V$$

Utilizando a “Lei da ação das massas” :

$$n_C(T)p_V(T) = N_C(T)P_V(T) e^{-\left[\frac{E_g}{k_B T}\right]} = n_i^2 \Rightarrow n_C p_V = (N_D - N_A + p_V)p_V = n_i^2$$

$$\Rightarrow p_V^2 + (N_D - N_A)p_V - n_i^2 = 0 \Rightarrow p_V = \frac{N_A - N_D}{2} + \frac{1}{2} [(N_D - N_A)^2 + 4n_i^2]^{1/2}$$

$$n_C(T)p_V(T) = N_C(T)P_V(T) e^{-\left[\frac{E_g}{k_B T}\right]} = n_i^2 \Rightarrow n_C p_V = n_C (N_A - N_C + n_C) = n_i^2$$

$$\Rightarrow n_C^2 + (N_A - N_C)n_C - n_i^2 = 0 \Rightarrow n_C = \frac{N_D - N_A}{2} + \frac{1}{2} [(N_D - N_A)^2 + 4n_i^2]^{1/2}$$

Semicondutores dopados:

Densidade de portadores em equilíbrio térmico

$$n_C = N_D - N_A + p_V$$

Sabemos que:
$$\begin{cases} n_i = p_i \\ n_i = N_C(T) e^{-\beta[E_C - \mu_i]} & \text{e} & p_i = P_V(T) e^{-\beta[\mu_i - E_V]} \\ n_C = N_C(T) e^{-\beta[E_C - \mu]} & \text{e} & p_V = P_V(T) e^{-\beta[\mu - E_V]} \end{cases}$$

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

Então:
$$N_D - N_A = n_C - p_V = n_i \{e^{\beta[\mu - \mu_i]} - e^{-\beta[\mu - \mu_i]}\} = 2n_i \sinh[\beta(\mu - \mu_i)]$$

\downarrow \downarrow
 N_D^+ N_A^-

Semicondutores dopados:

Densidade de portadores em equilíbrio térmico

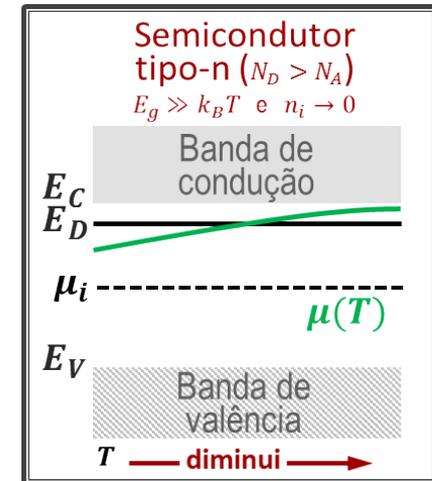
Embora a expressão anterior possa ser útil, vamos examiná-la em alguns limites importantes, abordando o caso $N_D > N_A$ (excesso de impurezas doadoras).

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, μ fica abaixo de E_D . A medida que T diminui, ou $N_D - N_A$ aumenta, μ se aproxima de E_C .



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

Semicondutores dopados:

Densidade de portadores em equilíbrio térmico

2. $N_D - N_A \gg n_i$ com n_i finito (comportamento predominantemente extrínseco)

Utilizando a expressão: $n_C = \frac{N_D - N_A}{2} + \frac{1}{2} \left\{ (N_D - N_A)^2 + 4n_i^2 \right\}^{1/2}$

Re-escrevendo: $n_C = \frac{N_D - N_A}{2} + \frac{N_D - N_A}{2} \left\{ 1 + \left[\frac{2n_i}{N_D - N_A} \right]^2 \right\}^{1/2}$ $\xrightarrow{\frac{n_i}{N_D - N_A} \ll 1}$

$$n_C = \frac{N_D - N_A}{2} + \frac{N_D - N_A}{2} \left\{ 1 + 2 \left[\frac{n_i}{N_D - N_A} \right]^2 \right\} \Rightarrow n_C = (N_D - N_A) + \frac{n_i^2}{N_D - N_A}$$

$$N_D - N_A \gg n_i \Rightarrow n_C = N_D - N_A$$

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

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

Semicondutores dopados:

Densidade de portadores em equilíbrio térmico

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

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

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:

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

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

Semicondutores dopados:

Densidade de portadores em equilíbrio térmico

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

Utilizando a expressão: $n_C = \frac{N_D - N_A}{2} + \frac{1}{2} \left\{ (N_D - N_A)^2 + 4n_i^2 \right\}^{1/2}$

Re-escrevendo: $n_C = \frac{N_D - N_A}{2} + n_i \left\{ 1 + \left[\frac{N_D - N_A}{2n_i} \right]^2 \right\}^{1/2}$ $\xrightarrow{\frac{N_D - N_A}{2n_i} \ll 1}$

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

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

$\Rightarrow \mu \approx \mu_i$ e $\mu - \mu_i \ll 1 \Rightarrow e^{\beta[\mu - \mu_i]} \approx 1 + \beta[\mu - \mu_i] \therefore \beta[\mu - \mu_i] = \frac{N_D - N_A}{2n_i}$

$\Rightarrow \mu = \mu_i + \frac{k_B T}{2} \left[\frac{N_D - N_A}{n_i} \right]$ → variação linear de μ com T

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

Semicondutores dopados:

Densidade de portadores em equilíbrio térmico

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

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

variação linear de μ com T