

## - Semicondutores

(1)

Itô agora, nosso foco tem sido na discussão das propriedades de transporte de metais. Ser causa da alta densidade de estados  $\Rightarrow$  alta densidade de portadores mesmo para  $T=0$  a condutividade é determinada por impurezas e por outros processos de espalhamento:

$$\sigma = \frac{n e^2 \tau}{m} \quad (\text{fórmula de Drude})$$

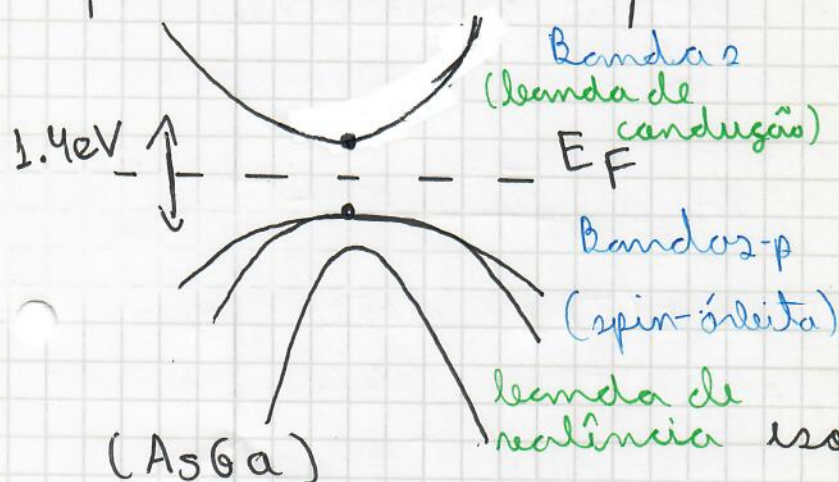
Para metais  $n(T) \approx n(T=0)$  e toda a dependência com  $T$  vem de  $\tau \equiv \tau(T)$ . Por exemplo, se  $T$  aumenta aumenta o # de fônons e  $\tau$  diminui (mais fácil / provável de espalhar)

$$\frac{d\sigma}{dT} < 0 \text{ (metal)} ; \frac{d\sigma}{dT} > 0 \text{ (isolante)}$$

Para o isolante, a banda está cheia para  $T=0$  e temos  $n=0 \Rightarrow \sigma=0$ . Contudo, a temperatura é capaz de ativar termicamente elétrons da banda de valência para banda de condução, o que leva a  $\sigma(T>0) > 0$  (ainda que bem menor que de um metal)

Um caso muito importante de isolantes são os semicondutores. Nesse caso, o gap entre as bandas  $\Delta \approx 2 \text{ eV}$  (temperatura ambiente corresponde a  $\sim 0.025 \text{ eV}$ ). Os exemplos mais famosos são Si ( $\Delta \approx 1.12 \text{ eV}$ ) e Ge ( $\Delta \approx 0.67 \text{ eV}$ ) que são sólidos covalentes e se cristalizam na

rede do diamante. São também compostos ternários  $AsGa$ ,  $HgTe$  dentre outros. Como no caso do  $C$ , as orbitais  $ns$  e  $np$ ,  $n=3,4,5,6$  são as relevantes. Estruturas de banda típicas possuem seus máximos e mínimos nas proximidades do ponto  $\Gamma$  (centro da BZ)



Nesse caso, temos um gap direto. Se a ordem das bandas for invertida ( $HgTe$ ) podemos ter um isolante topológico.

Se o mínimo da banda estiver longe do ponto- $\Gamma$  temos vários mínimos independentes que levam à chamada degenerescência de vale (lembrem-se dos pontos  $K$  e  $K'$  no grafeno). Nesse caso temos um gap indireto, pois o mínimo da banda de condução não ocorre no mesmo ponto  $\vec{K}$  que o máximo da banda de valência. Exemplos notáveis são o  $Ge$  ( $deg=4$ ) e  $Si$  ( $deg=6$ ).

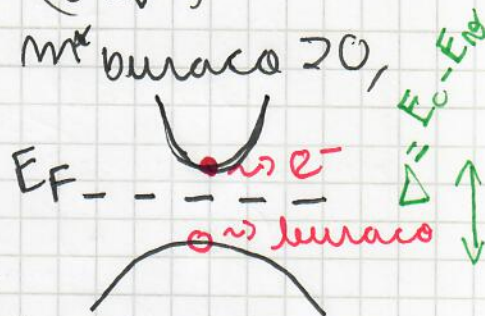
Para a maior parte das propriedades dos semicondutores, apenas estados nos extremos das bandas de valência e condução importam e aí temos escrever:

$$E = E_c + \frac{\hbar^2}{2m^*} |\vec{K} - \vec{K}_0|^2 \quad \text{e} \quad E_{\text{buraco}} = -E_v + \frac{\hbar^2}{2m^*_{\text{buraco}}} |\vec{K} - \vec{K}_0|^2,$$

(3)

em que definimos a massa do buraco como  $m_{\text{buraco}}^* = -m^* = -\left(\frac{\partial^2 E}{\partial K_V^2}\right) \hbar^2$ .

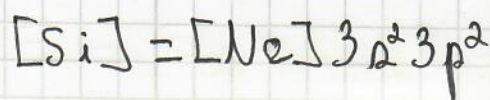
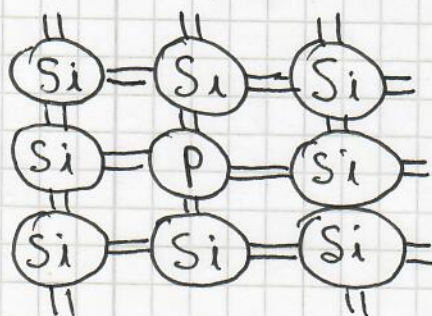
Seguiremos nossa definição que  $m_{\text{buraco}}^* > 0$ , mas que  $E_{\text{buraco}}(\vec{k}) = -E(\vec{k})$ . Por simplicidade, consideraremos a massa efetiva como isotrópica nessa primeira abordagem.



- Adicionando elétrons ou buracos com impurezas: dopagem

Se excitamos elétrons da banda de valência (tanto com fótons ou termicamente) saímos que densidade de  $e^-$  na banda de condução ( $n \rightarrow$  cargas negativas) é exatamente igual à densidade de buracos na banda de valência ( $p \rightarrow$  carga positiva). Esse é o caso dos semicondutores intrínsecos. Em oposição a ele temos o caso extrínseco em que adicionamos cargas por meio de uma impureza.

Vamos analisar um caso específico Si dopado com P, Si:P.



O fósforo possui um elétron a mais que o Si. À primeira vista, esse elétron deveria ir para a banda de condução, pois a banda de valência está cheia. Contudo, não é isso

que ocorre. O próton extra do P faz com que esse  $e^-$  fique preso a ele formando um átomo de hidrogênio efetivo. Esse estado ligado, contudo possui uma energia de ionização muito menor que o gap  $\Delta$ . ④

$m_e \rightarrow m^*$  (massa efetiva)

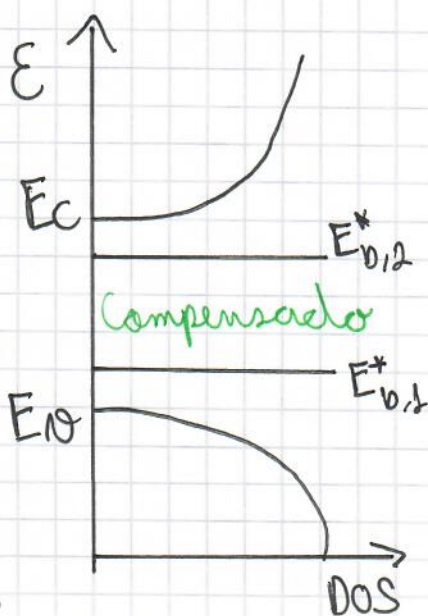
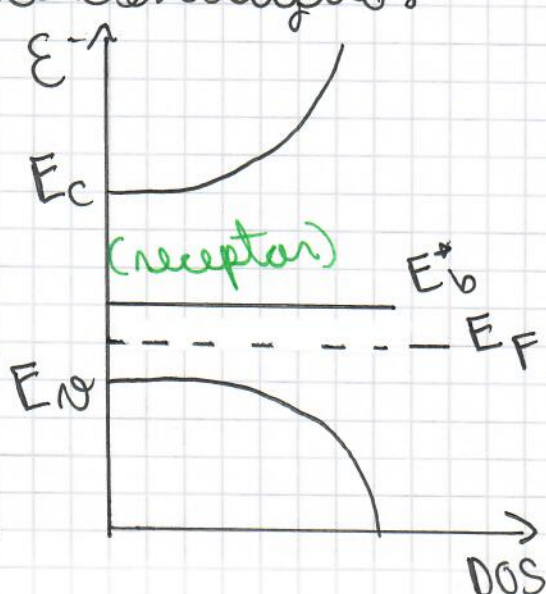
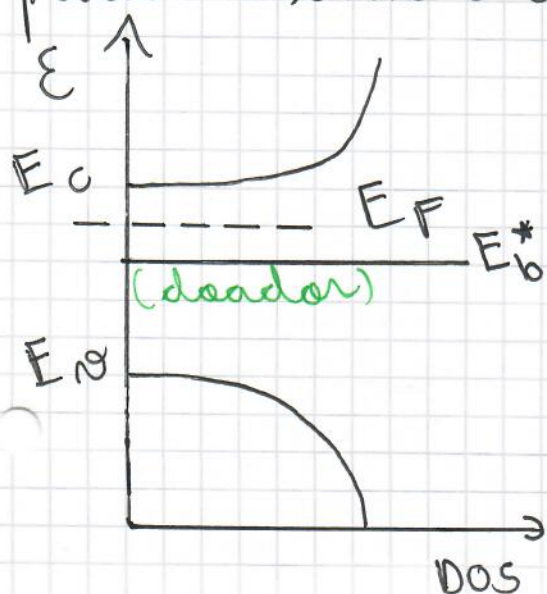
$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}, \quad \epsilon_r \rightarrow \text{constante dielétrica do material}$$

$$\bullet Ry = \frac{me^2}{8\epsilon_0^2 h^2} \rightarrow Ry \left( \frac{m^*}{m_e} \frac{1}{\epsilon_r^2} \right) = 13.6 \frac{m^*}{m_e} \frac{1}{\epsilon_r^2}$$

$$\bullet a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} \rightarrow a_0 \left( \epsilon_r \frac{m_e}{m^*} \right) = 0.51 \text{Å} \epsilon_r \frac{m_e}{m^*}$$

Para o caso do Si, a energia de ligação efetiva  $E_b^*$  é da ordem de 0.01 eV e o raio de Bohr efetivo é de 30 Å. Isso porque  $\epsilon_r \sim 10-20$  e  $m^* \approx m_e/3$ .

Como a energia de ionização é pequena, vemos que esses doadores (elétrons extras) serão ionizados já para  $T$  ambiente e irão facilmente para a banda de condução.



# processos ópticos em semicondutores

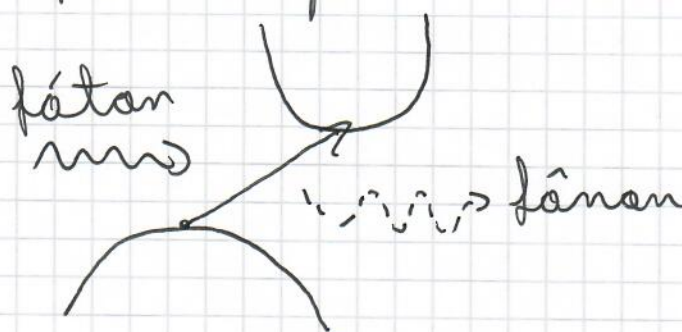
Um método muito difundido para estudarmos as propriedades eletrônicas de materiais consiste em estudar sua resposta óptica, ou seja, como os elétrons respondem a ondas eletromagnéticas de altas frequências.

Por simplicidade, vamos nos ater a processos de primeira ordem no qual os elétrons podem trocar seu estado emitindo ou absorvendo

um único fóton. Como as energias envolvidas são da ordem de  $1\text{ eV}$ , temos uma situação muito parecida com o espalhamento de raios-X com o momento que é desprezível do fóton  $\Delta E/c \ll \hbar/q$  porque  $c$  é grande. Assim, podemos "desprezar" o momento do fóton e vemos que uma transição direta é possível, mas que uma indireta é mais difícil e deve envolver fônons para conservar



gap direto



gap indireto

Um outro fator interessante é a formação de um exciton, por elétron-lacuna (lembre-se que o lacuna tem carga  $+e$ )

Podemos calcular a energia desse estado ligado utilizando argumentos similares aos do cálculo dos estados de uma impureza:

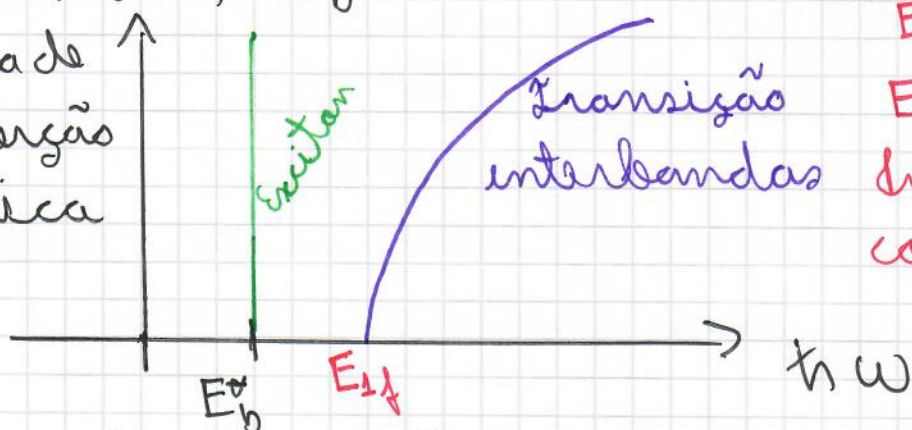
$$E_b^* = \mu^* / m_e \cdot \frac{1}{\epsilon_r^2} \cdot 13.6 \text{ eV}$$

massa reduzida efetiva par.

$$a_b^* = m_e / \mu^* \epsilon_r \cdot 0.51 \text{ \AA}, \quad \mu^* = \frac{m^* m_{\text{buraco}}^*}{m^* + m_{\text{buraco}}^*}$$

Novamente,  $E_b^* < \Delta$

Taxa de absorção óptica



$E_{if} = \Delta$  (direto)

$E_{if} \neq \Delta$  (indireto)

decisamos compensar o fóton

A taxa de absorção dá uma medida de  $\Delta$ , mas tem muito mais. Pode ser difícil de "ler" na prática.

- Mecânica estatística de semicondutores.

Vamos agora estudar a ocupação das bandas de valência e condução como função da temperatura

Só vemos que a densidade de estados, por unidade de volume, para elétrons livres em 3d é

$$g(E) = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E}, \quad E \geq 0$$

No presente caso, a aproximação de massa efetiva funciona bem e temos

$$g_c(E) = \frac{(2m^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E - E_c} \quad (\text{banda de condução})$$

(4)

$$g_v(E) = \frac{(2m_{\text{buraco}}^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E_v - E} \quad (\text{banda de valência})$$

O número de elétrons na banda de condução é:

$$n(T) = \int_{E_c}^{\infty} dE g_c(E) n_F[\beta(E - \mu)] = \int_{E_c}^{\infty} dE \frac{g_c(E)}{e^{\beta(E - \mu)} + 1}$$

Se  $\mu < E_c$  (potencial químico, abaixo da banda de condução) temos  $\beta(E - \mu) \gg 1$

mesmo para temperatura ambiente ( $\beta_{\text{ambiente}} \sim 40$ )

e podemos escrever que:

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

$\Rightarrow$  podemos trocar Fermi-Dirac por Boltzmann se  $n(T) \ll 1$ . Esse é um resultado geral.

$$n(T) \approx \int_{E_c}^{\infty} dE g_c(E) e^{-\beta(E - \mu)}$$

$$= \frac{(2m^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{E_c}^{\infty} dE (E - E_c)^{1/2} e^{-\beta(E - \mu)}$$

$$= \frac{(2m^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} e^{\beta(\mu - E_c)} \int_{E_c}^{\infty} dE (E - E_c)^{1/2} e^{-\beta(E - E_c)}$$

$$y^2 = E - E_c \Rightarrow dE = 2y dy$$

$$n(T) = \frac{(2m^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} e^{\beta(\mu - E_c)} 2 \int_0^{\infty} y^2 e^{-\beta y^2} dy$$

$$= \frac{1}{4} \left( \frac{2m^* k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-(E_c - \mu)/k_B T}$$

Essa expressão é essencialmente uma ativação exponencial do potencial químico até o fundo da banda de condução.

De modo análogo a densidade de buracos na banda de valência é:

$$p(T) = \int_{-\infty}^{E_F} dE g_v(E) \left[ 1 - n_F(\beta(E - \mu)) \right]$$

1 - probabilidade de estar ocupado por um  $e^-$   
 $\Rightarrow$  estado vazio  $\Rightarrow$  buraco

$$p(T) = \int_{-\infty}^{E_F} dE g_v(E) \frac{e^{\beta(E - \mu)}}{1 + e^{\beta(E - \mu)}} \approx \int_{-\infty}^{E_F} g_v(E) \underbrace{e^{\beta(E - \mu)}}_{\approx 1} dE$$

$$p(T) = \frac{1}{4} \left( \frac{2 m_{\text{buraco}}^* k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\beta(\mu - E_v)}$$

Uma relação crucial é a seguinte:

$$n(T) p(T) = \frac{1}{2} \left( \frac{k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^3 (m^* m_{\text{buraco}}^*)^{3/2} e^{-\Delta / k_B T},$$

$$\Delta = E_c - E_v \rightarrow \text{gap}$$

Essa relação é conhecida como lei de ação das massas. Ela é independente da dopagem do material (em equilíbrio).

A analogia com reações químicas é precisa: um portador de carga é gerado pela dissociação de um elétron e um buraco, de maneira que suas concentrações são fixas.

- Semicondutores intrínsecos.

Nesse caso  $n(T) = p(T)$  por definição. Então:

$$\frac{1}{4} \left( \frac{2m^* K_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-(E_c - \mu)/K_B T} = \frac{1}{4} \left( \right)^{3/2} e^{\frac{-(\mu - E_v)}{K_B T}} \quad (9)$$

$$\left[ \frac{m^*}{m_{\text{buraco}}^*} \right]^{3/2} = e^{1/K_B T (E_v + E_c - 2\mu)}$$

$$\mu = \frac{1}{2} (E_c + E_v) + \frac{3}{4} K_B T \ln \left[ \frac{m_{\text{buraco}}^*}{m^*} \right] \quad \text{~ 0.1}$$

$\Rightarrow$  para  $T=0$  o potencial químico localiza-se no meio do gap.  $K_B T \ll \Delta$

$$I = n_{\text{intrínseco}} = p_{\text{intrínseco}} = \sqrt{np} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{K_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (m^* m_{\text{buraco}}^*)^{3/2} \times e^{-\Delta/2 K_B T}. \quad (\mu \text{ não aparece no produto})$$

- Semicondutores dopados ou extrínsecos  
 Para semicondutores dopados, a lei de ação das massas ainda vale. Contudo  
 $D = n - p$ ,  $D = \text{dopagem} \Rightarrow$  contribuição das impurezas. Pode ser  $p$  ou  $n$ .

$$I^2 = np \quad (\text{ação das massas})$$

$$D^2 + 4I^2 = (n - p)^2 + 4(np) = (n + p)^2$$

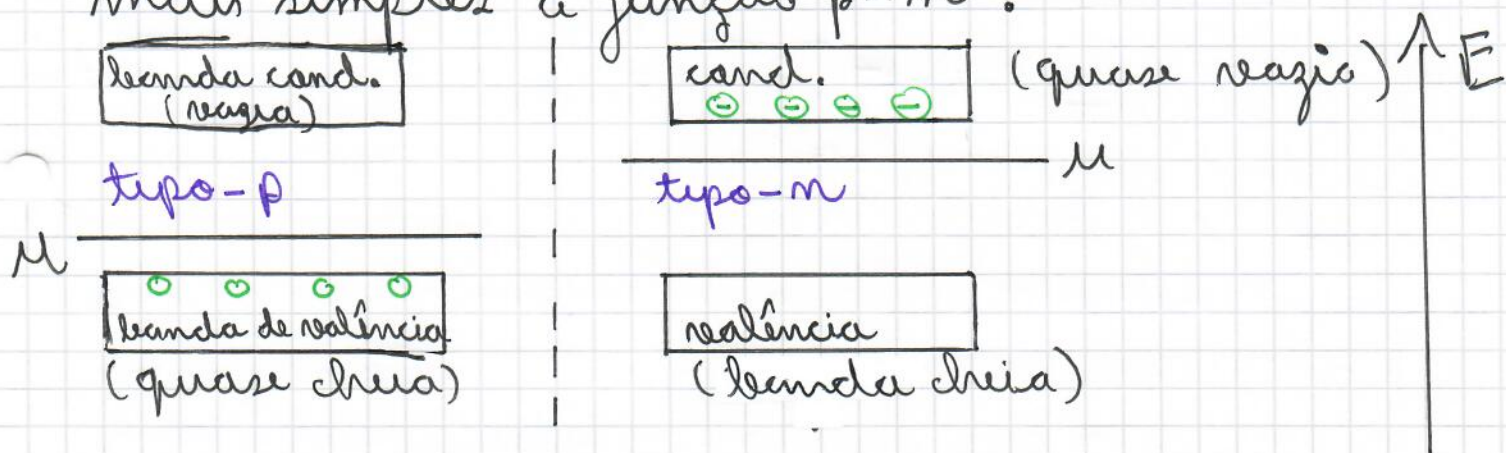
$$\Rightarrow n = \frac{1}{2} ( [D^2 + 4I^2]^{1/2} + D )$$

$$p = \frac{1}{2} ( [D^2 + 4I^2]^{1/2} - D )$$

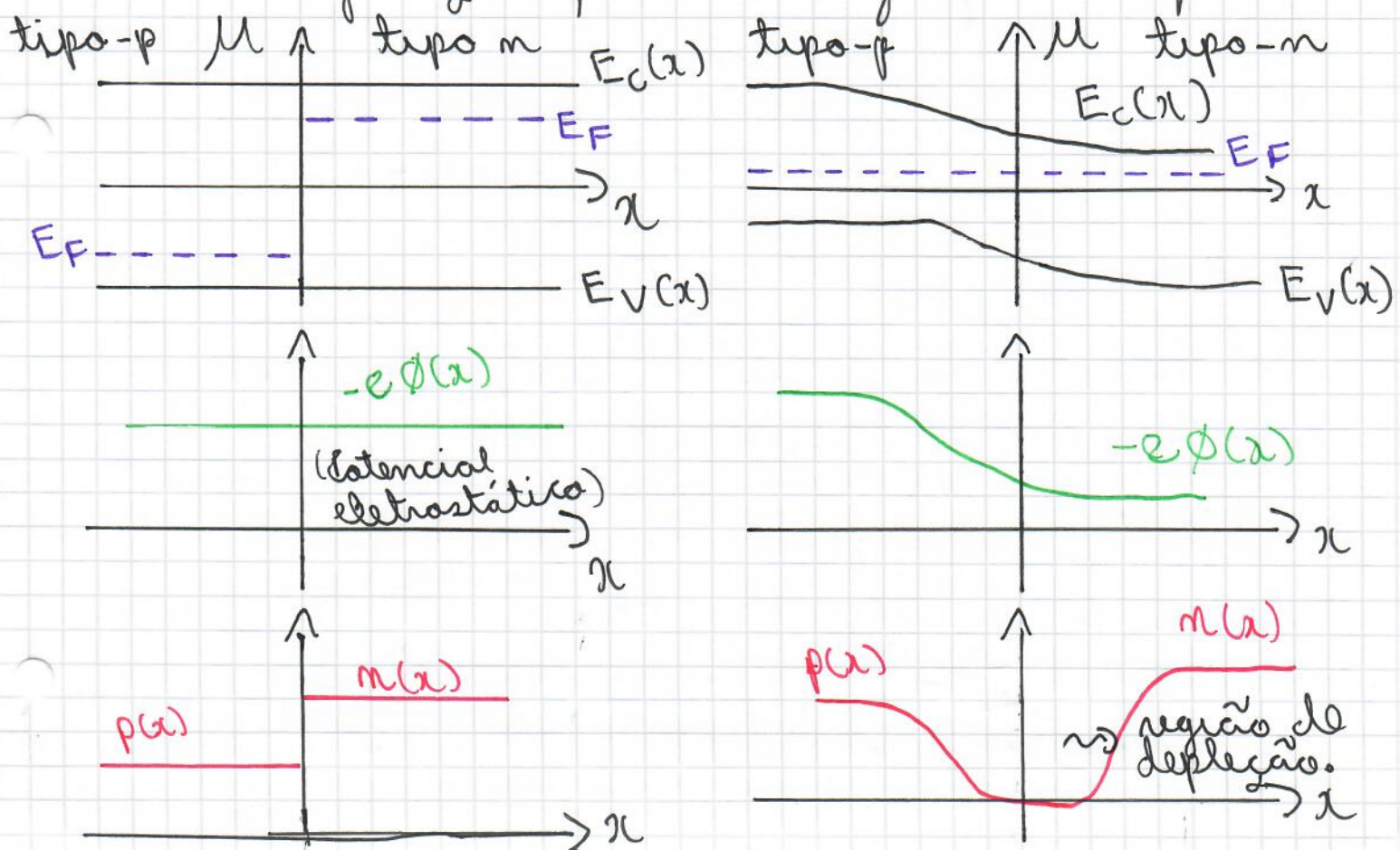
Obtemos assim a densidade de portadores em termos de seus valores intrínsecos  $I$  e da dopagem  $D$ . Se  $I \gg D$ , os dopantes não fazem nada. Contudo, se  $D \gg I$  a maioria dos portadores é determinada pelo doping apenas (regime extrínseco)

## - junção p-n

Até o momento, consideramos apenas semicondutores homogêneos: apenas dopagem intrínseca ou dopagem uniforme de único tipo (fixado pelo sinal de  $D$ ). Vamos agora estudar o caso de semicondutores em homôgêneos. Vamos começar com uma das estruturas mais simples a junção p-n:



Nesse caso, é necessário movimento de carga através da junção para atingirmos o equilíbrio



A diferença inicial no potencial químico faz com que elétrons movam-se do lado-n para o lado-p até que  $E_F$  fique igual dos dois lados.

Essa redistribuição de cargas leva a um entortamento das bordas das bandas. Isso é porque aparece um potencial eletrostático não uniforme.

Outra consequência é que na interface há a aniquilação de elétrons e buracos levando a uma camada de depleção. Como resultado, o número de portadores não ligados nessa região é suprimida e a resistividade aumenta muito, com essa região dominando a resistência de todo o dispositivo.

Para relacionarmos a variação da densidade de portadores com o potencial eletrostático lançamos mão da equação de Poisson:

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_0\epsilon} \quad , \quad \rho(x) = e[\delta p(x) - \delta n(x)]$$

relação ao caso isolado. ↳ desvio com

Uma modelagem microscópica é necessária para uma solução detalhada, embora seja possível "advinhar" a forma de  $\phi(x)$  lembrando que  $\rho(x)$  varia apreciavelmente apenas na camada de depleção.

A condição de contorno do problema diz que:

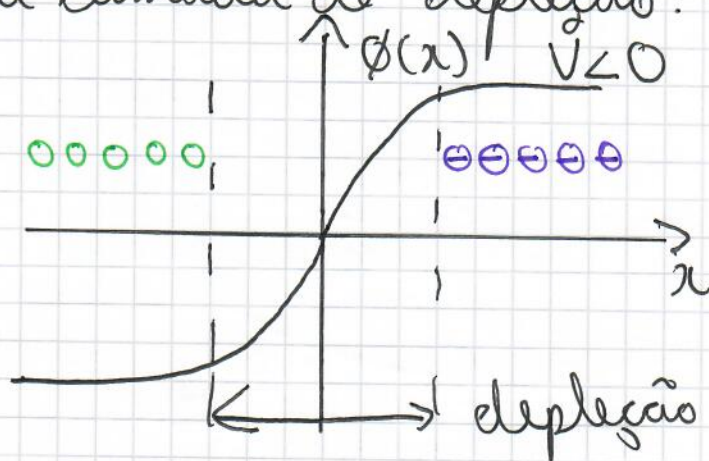
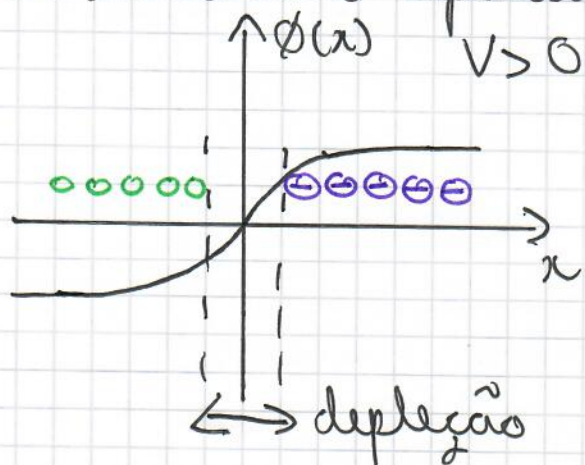
$$e\Delta\phi(x) = e\phi(\infty) - e\phi(-\infty) = \mu_n - \mu_p = e\Delta\phi_{eq.} \quad \nearrow \text{antes do equilíbrio}$$

E podemos chegar à forma desejada.

A funcionalidade mais importante da junção p-n é a retificação: a resistência para voltagem direta (maior do lado-p) é menor do que a voltagem reversa (maior do lado n). Para capturarmos esse fenômeno qualitativamente escrevemos

$$e\Delta\phi(x) = e\Delta\phi_{eq} - eV, \quad V \rightarrow \text{voltagem externa.}$$

A figura abaixo ajuda a entender esse efeito em termos dos portadores de carga e da extensão espacial da camada de depleção:



A junção p-n é bloco fundamental para muitos equipamentos eletrônicos: diodos e transistor bipolar.

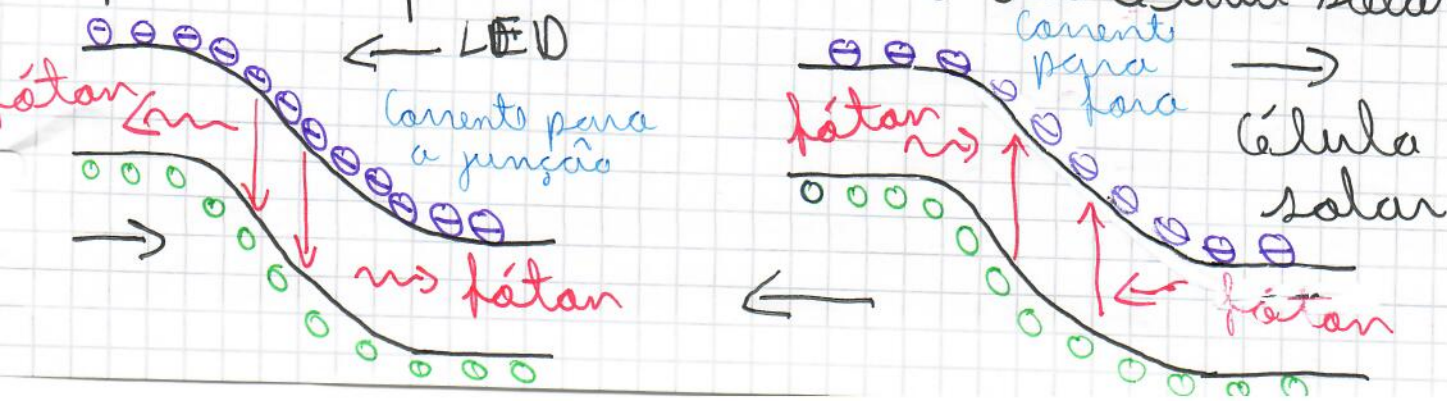
Além dessa importantíssima propriedade de retificação, a junção p-n possui propriedades ópticas muito interessantes

cor mais de um século, a tecnologia das lâmpadas foi a mesma:

eletricidade  $\rightarrow$  calor  $\rightarrow$  luz visível. Contudo, esse é um processo muito ineficiente porque a luz visível ocupa uma parte diminuta do espectro de radiação de corpo negro.

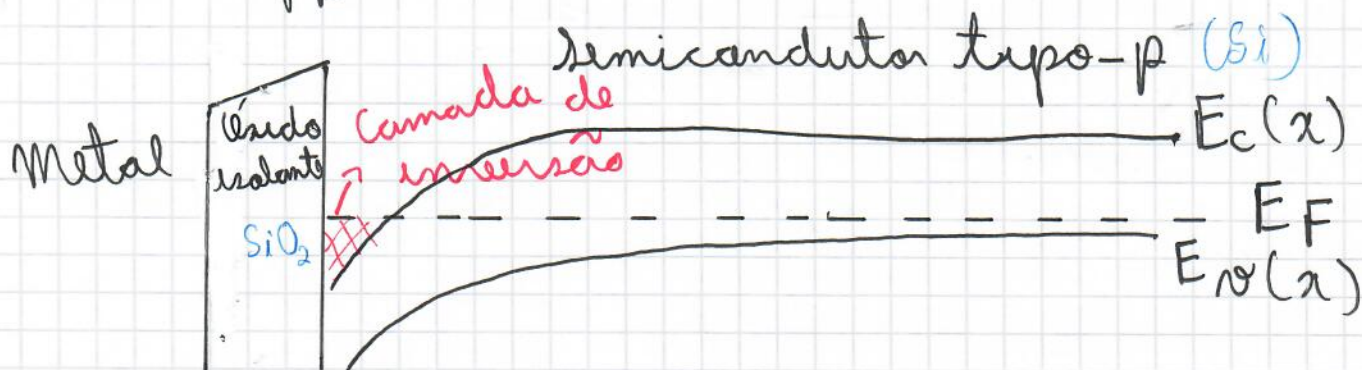
Um modo óbvio de melhorar esse esquema é transformar eletricidade em luz visível diretamente. Esse objetivo é implementado, por exemplo, pelas LED's (light-emitting diodes).

Variaando  $V$ , conseguimos mexer na extensão espacial da região de depleção. Quando elétrons e buracos encontram-se lá, eles se aniquilam e emitem luz (fóton). A energia do fóton é bem próxima do gap  $\Delta \sim 1-2 \text{ eV}$  que cobre o espectro visível. Aqui há preferência por gaps diretos e queremos controlar a cor da luz por meio de  $\Delta$ . A descoberta do LED azul permitiu a construção de LED's com luz branca e deu o prêmio Nobel de 2014. O processo oposto ao LED é o da célula solar.



# MOSFETs (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistors)

14



Aplicando voltagens forte o suficiente, podemos torcer as bandas tais que  $E_c(x)$  caia bem abaixo de  $E_F$  nas proximidades da interface. Como esse é um bom isolante, os elétrons não podem entrar nele. Formamos um gás degenerado de elétrons ( $T_F \sim 10\text{K} - 100\text{K}$  porque a densidade é baixa)

O que é interessante é que nessa região temos um gás de elétrons bidimensional. Isso ocorre porque a camada de inversão é finita. Isso faz com que o movimento do elétron na direção perpendicular à interface seja aquele de um partícula em uma caixa. Se  $T$  for baixo o suficiente, apenas o estado fundamental é populado. O movimento ao longo de um plano paralelo à interface é livre. Isso forma um 2DEG, mesmo que a camada de inversão não possua espessura atômica. O efeito Hall quântico inteiro foi descoberto por von Klitzing em um SiMOSFET