

08 - SEMICONDUTORES HOMOGÊNEOS

PROF. CÉSAR AUGUSTO DARTORA - UFPR

E-MAIL: CADARTORA@ELETRICA.UFPR.BR

CURITIBA-PR



Roteiro do Capítulo:

- Materiais Semicondutores
- Estrutura de Bandas, Massa Efetiva, Elétrons e Lacunas
- Lei de Ação das Massas
- Efeitos da Dopagem
- Tipos de Dopagem, Dopantes P e N
- Semicondutores Homogêneos: Efeito Hall e Coeficiente Hall



Materiais Semicondutores:

↪ Dentre todos os semicondutores, os mais importantes são o Silício (Si) e o Germânio (Ge), pertencentes ao grupo IV A da tabela periódica (4 elétrons de valência, ou tetravalentes).

Silício: Bandgap = 1.11 eV; Índice de Refração: $n = 3.50$ para $\lambda \sim 1.5\mu\text{m}$.

- Condutividade elétrica intrínseca: $\sigma(T = 293K) = 10^{-3} \text{ S/m}$
- Possui característica diamagnética. Boas características elétricas e mecânicas. Estrutura cristalina: diamante.



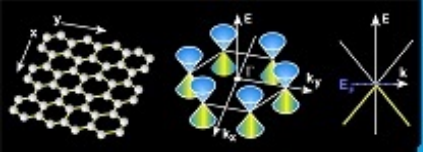
- Si é o 2^o elemento mais abundante na crosta terrestre: $\approx 28\%$ do total. Fácil de ser extraído da sílica (SiO_2) ou minerais silicatos (areia, quartzo).
- Reação de extração em forno de arco elétrico com eletrodos de carbono a 1900°C : $SiO_2 + C \rightarrow Si + CO_2$
- Número de Massa do Isotopo mais Comum: 28 (92.3%).
- Número Atômico: 14. Configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$



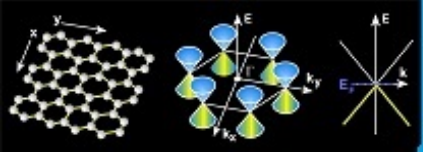
Germânio: Bandgap = 0.67 eV; Índice de Refração: $n = 4.15$ a $\lambda = 1.5\mu\text{m}$

- Condutividade elétrica intrínseca: $\sigma(T = 293K) = 1 \text{ S/m}$
- Possui característica diamagnética.

Tem boas propriedades de condução e foi utilizado nos primeiros transistores, alta eficiência para células fotovoltaicas, etc. Estrutura cristalina: diamante.



- O Ge é bem mais raro que o Si, tem importância na fabricação de fibras ópticas como dopante para a fibra de sílica, além de dispositivos.
- É encontrado na crosta terrestre na proporção de 1.6 ppm, associado a algumas rochas e compostos organometálicos. A extração principal vem da esfalerita, rocha que contém 0.3% de Ge. A produção mundial está na marca de 100 toneladas/ano.
- Número de Massa dos Isótopos mais Comuns: 74 (35%), 72 (27%), 70 (21%) .
- No. Atômico: 32.
Config. eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$.



~> Outros Materiais Semicondutores são obtidos através da composição de materiais, que são denominados *Alloys e blendas*:

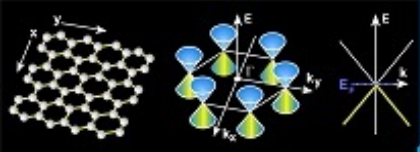
~> Motivação:

1) melhorar características de condutividade elétrica e variar o valor do bandgap;

2) para fabricação de dispositivos emissores de luz, onde o germânio e o silício não são adequados (tem bandgap indireto);

3) para variar o espectro de emissão/absorção em lasers, leds e fotodetectores.

4) utilização de semicondutores com propriedades magnéticas, para uso em spintrônica;



Principais Combinações:

* **Combinação entre Elementos do Grupo IV A:** tem bandgap ajustável embora em geral indireto, combinação SiC (para emissão no amarelo e no azul), PbS (pedra de galena, primeiro semiconductor utilizado), SiGe (melhora a condutividade e pode-se obter bandgap direto em estruturas denominadas superlattices.)

* **Combinação entre Elementos das Famílias III A e V A:** As (V) e Ga (III) para formar o Arseneto de Gálio (GaAs); InSb (Antimoneto de Índio), GaSb (Antimoneto de Gálio) etc. Em geral possuem bandgap direto, o que os torna úteis em optoeletrônica, para produzir leds e lasers, fotodetectores;



* Combinação entre Elementos das Famílias II A e VI A:

CdSe (seleneto de cádmio para quantum dots e uso em optoeletrônica),

CdS (sulfeto de cádmio, utilizado em fotorresistores e células solares, eletroluminescente pode ser utilizado em lasers de estado sólido),

ZnSe (seleneto de zinco, utilizado em laser azul), etc.

* Outras combinações dos elementos do tipo $I - VI$, $IV - V$, $IV - VI$, $I - VII$, $II - V$, sistemas nanoestruturados, etc.



Arseneto de Gálio: Bandgap = 1.424 eV; Índice de Refração: $n = 3.37$ para $\lambda = 2\mu\text{m}$.

↪ Excelentes características de condução para altas frequências, podendo ser utilizado até 250GHz.

↪ Utilizado em circuitos integrados de microondas, leds infravermelhos, diodos Gunn para osciladores de microondas, diodos lasers e células solares.

↪ Não é tão sensível quanto o Si em relação à temperatura e tem bandgap direto.

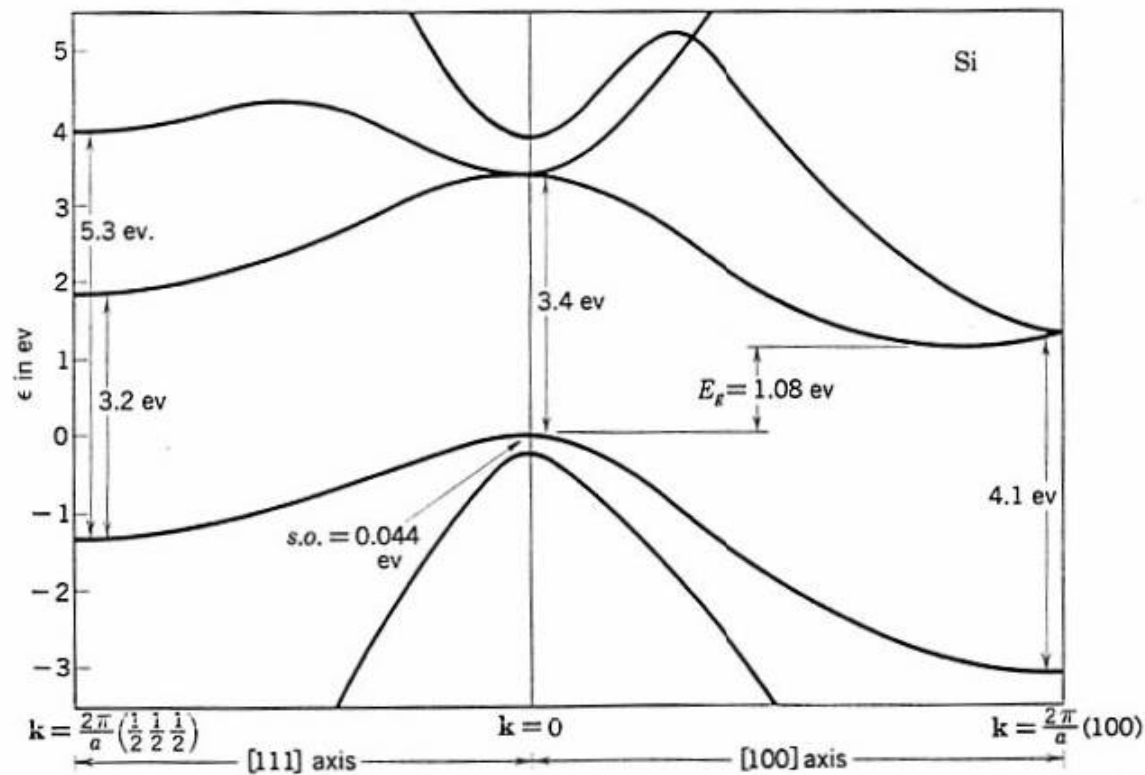
↪ É resistente a danos por irradiação.

↪ Estrutura cristalina: zincblend.



Estrutura de Bandas em um Semicondutor, Massa Efetiva e Portadores

~> Por serem os semic. mais importantes, vamos considerar aspectos da estrutura de bandas do Si e Ge, sem perda de generalidade. Abaixo a estrutura de bandas do Si:





↪ O gap é indireto para o Si (no Ge também): o máximo da banda de valência não coincide com o mínimo da banda de condução, na 1ZB.

↪ Existem, no entanto, alguns semicondutores cujo gap é direto, como o GaAs.

↪ Pelo modelo de Kronig-Penney, sabemos que as bandas de energia tomam a forma geral

$$E(k) = E_0 \pm \Delta \cos(ka) .$$



- Para a banda de valência temos o sinal + da equação acima e próximo ao topo $ka \rightarrow 0$, tal que

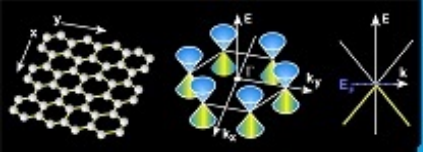
$$E(k) = E_v - \frac{\Delta_v a^2}{2} k^2 ,$$

- Já na banda de condução:

$$E(k) = E_c + \frac{\Delta_c a^2}{2} k^2 .$$

Podemos determinar agora a massa efetiva pela expressão:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k^2} .$$



- Na banda de condução temos

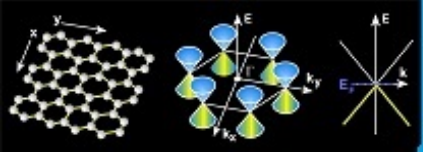
$$m_c = \frac{\hbar^2}{\Delta_c a^2} . \quad (1)$$

- Enquanto isso na banda de valência

$$m_v = -\frac{\hbar^2}{\Delta_v a^2} , \quad (2)$$

ou seja, um elétron na banda de valência move-se como uma partícula de carga negativa e massa negativa!!!

- Nesse caso é melhor pensar em uma partícula de carga positiva e massa positiva: a lacuna!



↪ É melhor elaborar um pouco mais sobre essa idéia: Observe que a equação de força, sob ação de um campo elétrico será dada por:

$$m_v \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e\mathbf{E} , \quad m_v < 0 ,$$

que pode ser colocado na forma:

$$-m_v \frac{d\mathbf{v}}{dt} = (+e)\mathbf{E} , \quad m_v < 0 ,$$

Definimos então que a massa efetiva de uma lacuna é positiva, dada por $m_h = -m_v = \hbar^2 / (\Delta_v a^2)$;

→ **Lacuna**: elétron de massa efetiva negativa e $q = -e$ movendo-se em certa direção deixa uma vacância ao sair de um estado na BV para outro não ocupado anteriormente. Essa vacância movendo-se em sentido contrário ao elétron é o que denominamos lacuna, com massa e carga positivas.



- De forma geral: na BC os portadores de carga serão elétrons, partículas de massa positiva m_c e carga elétrica negativa $-e$. A parábola descrevendo $E(k)$ próximo de $k = 0$ tem concavidade voltada para cima, o que define a positividade da massa efetiva.
- Já na BV os portadores serão as lacunas, terão massa efetiva positiva m_h e carga positiva $+e$., correspondendo ao fato de que na BV $E(k)$ é aproximada por uma parábola com concavidade voltada para baixo, o que resultaria para um elétron de carga negativa e massa negativa. O efeito é o mesmo de uma carga positiva com massa positiva, a lacuna!!
- Em semicondutores, os processos de transporte de carga devem-se tanto aos elétrons quanto às lacunas. O número de elétrons e lacunas pode ser controlado e modificado no semicondutor por dopagem.



- O spin da lacuna, que corresponde à ausência de um elétron de carga $-e$ e spin σ , será $-\sigma$.

↪ A probabilidade de ocorrer uma lacuna na BV é o complemento da probabilidade de ocupação por um elétron, ou seja, a probabilidade de ausência do elétron naquele estado quântico.

↪ Podemos escrever em termos do potencial químico μ na BV:

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

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

Já na BC:

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



Massas Efetivas e Bandgap para o Ge, Si e GaAs

Nome	Símbolo	Ge	Si	GaAs
Menor Bandgap a 300K	E_g (eV)	0.66	1.12	1.424
Massa Efetiva para Cálculo de DOS				
Eletron	m_c^*/m_e	0.56	1.08	0.067
Lacuna	m_h^*/m_e	0.29	0.57/0.811	0.47
Massa Efetiva para Cálculo de Cond.				
Eletron	m_c^*/m_e	0.12	0.26	0.067
Lacuna	m_h^*/m_e	0.21	0.36/0.3861	0.34

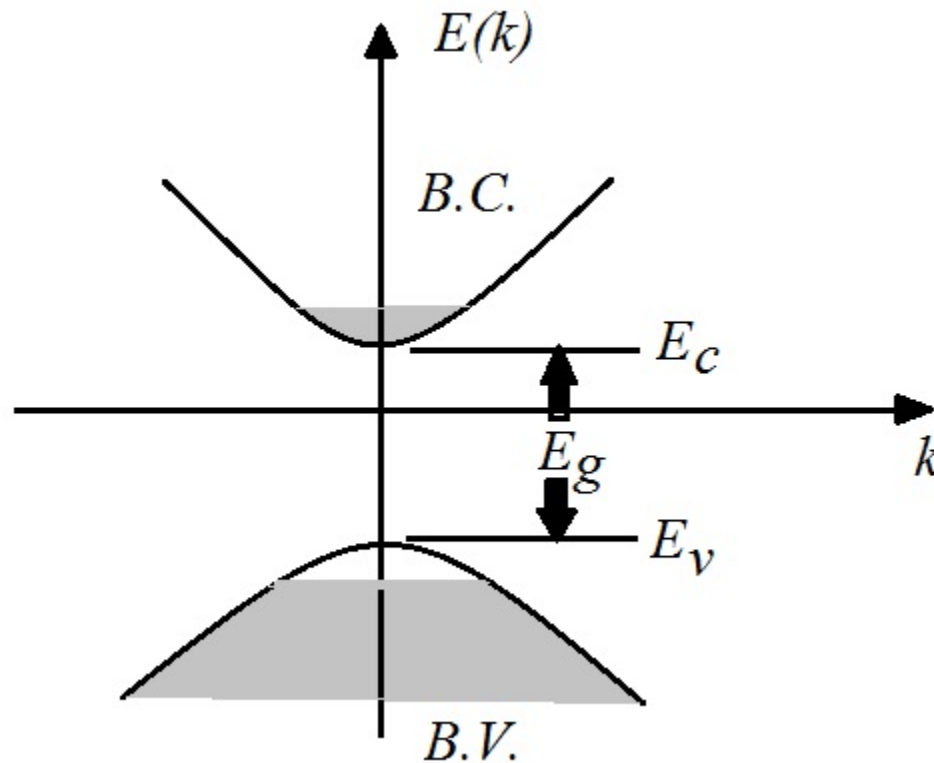
$m_e = 9.11 \times 10^{-31}$ kg é a massa do elétron livre.

- Na verdade, devido à estrutura de bandas na região de valência podem ocorrer os chamados buracos pesados (heavy holes - de maior massa efetiva) e buracos leves (light holes - de menor massa efetiva).



Lei de Ação de Massas

Consideremos um modelo parabólico simplificado para a estrutura de bandas de um semicondutor:





↪ Utilizando as expressões da relação de dispersão na banda de condução e na banda de valência:

$$E(k) = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c}, \quad (3)$$

$$E(k) = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h}, \quad (4)$$

podemos determinar as densidades de estados de volume de elétrons na banda de condução e lacunas na banda de valência, já incluindo a degenerescência do spin, pela fórmula abaixo:

$$\rho(E) = \frac{D(E)}{\text{Vol}} = \frac{1}{\pi^2} \frac{k^2}{dE/dk},$$

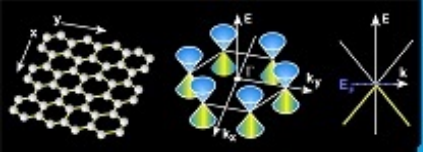


~> Para a banda de condução temos:

$$\rho_c(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_c} , \quad (5)$$

enquanto na banda de valência pode-se mostrar que a densidade de estados vale:

$$\rho_v(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_v - E} , \quad (6)$$

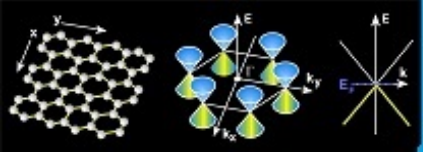


- Agora podemos determinar o número de elétrons por unidade de volume n na banda de condução do semiconductor:

$$n = \int_{E_c}^{\infty} \rho_c(E) f_e(E) dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{E_c}^{\infty} \sqrt{E - E_c} \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} dE \quad (7)$$

e de lacunas por unidade de volume p na banda de valência:

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} \rho_v(E) f_h(E) dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{E_v} \sqrt{E_v - E} \frac{1}{e^{\beta(\mu-E)} + 1} dE . \quad (8)$$



↪ No semicondutor intrínseco (ou puro) e eletricamente neutro, o número de lacunas deve ser exatamente igual ao número de elétrons promovidos para a banda de condução, seja por efeitos térmicos, irradiação, etc:

$$n_i = p_i$$

Nas expressões integrais anteriores é interessante fazer uma mudança de variáveis $x = E - E_c$ na banda de condução e $x = E_v - E$ na banda de valência, de tal forma que:

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{e^{\beta x} e^{\beta(E_c - \mu)} + 1} dx \quad (9)$$

$$p = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_\infty^0 \frac{\sqrt{x}}{e^{\beta x} e^{\beta(\mu - E_v)} + 1} dx . \quad (10)$$



↪ A estatística de Fermi-Dirac pode ser aproximada pela função de Boltzmann:

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

desde que $E \gg \mu$.

Em um semicondutor μ encontra-se no ponto médio do gap e a aproximação é muito boa.



Os resultados para n e p serão dados por:

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c}{\hbar^2} \right)^{3/2} C(T) e^{-\beta(E_c - \mu)} \quad (11)$$

$$p = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{3/2} C(T) e^{-\beta(\mu - E_v)} \quad (12)$$

onde

$$C(T) = \int_0^\infty x^{1/2} e^{-\beta x} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta^{3/2}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} (k_B T)^{3/2} .$$



↪ Num semicondutor intrínseco temos $n_i = p_i$ e portanto:

$$\frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c}{\hbar^2} \right)^{3/2} C(T) e^{-\beta(E_c - \mu)} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{3/2} C(T) e^{-\beta(\mu - E_v)}$$

o que permite determinar o valor do potencial químico μ :

$$\mu = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \left(\frac{m_c}{m_h} \right) \quad (13)$$

↪ μ está exatamente no ponto médio do gap de energia para $T = 0$ e se desloca para mais próximo da banda de condução caso $m_c > m_h$ à medida que a temperatura aumenta, enquanto que aproxima-se mais da banda de valência com o aumento de temperatura se $m_c < m_h$.



↪ Realizando o produto np obtemos:

$$np = \frac{1}{16\pi^3} \left(\frac{2}{\hbar^2} \right)^3 (m_c m_h)^{3/2} k_B^3 T^3 e^{-E_g/(k_B T)},$$

sendo o bandgap E_g dado por:

$$E_g = E_c - E_v .$$

- A relação do produto $np = F(m_c, m_h, T, E_g)$ é conhecida com *lei de ação de massas*, onde F é uma função da temperatura e dos parâmetros físicos de massa efetiva e bandgap.



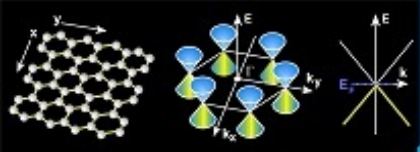
↪ Observe que o produto np aumenta com o aumento de temperatura na forma $T^3 e^{-E_g/(k_B T)}$. Para $T \rightarrow \infty$ a parte exponencial tenderá para a unidade, $e^{-\beta E_g} \rightarrow 1$.

↪ Uma vez que no material intrínseco $n_i = p_i$ temos $n_i p_i = n_i^2$ e a **lei de ação de massas** toma a forma:

$$np = n_i^2$$



- Para o material intrínseco tem-se $np = n_i^2$ porque o número de elétrons é igual ao número de lacunas, e o aumento de temperatura aumenta o número de lacunas em valor igual ao número de elétrons promovidos à banda de condução por efeito térmico.
 - No material intrínseco a corrente elétrica tem contribuição de igual número de elétrons e lacunas.
 - Além disso para $T \rightarrow 0$ o produto np tende para zero! Nesse caso o material semicondutor deve se comportar como isolante.
- ↪ No entanto, é possível introduzir um excesso de lacunas ou de elétrons no material, através do processo denominado **dopagem**, que veremos a seguir.

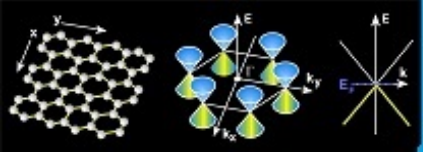


Efeitos da Dopagem

- *Dopagem* é um processo pelo qual um outro tipo de átomo é diluído no material semicondutor intrínseco de modo a melhorar as características de condutividade.

~> Diz-se que impurezas são adicionadas ao material puro, permitindo de acordo com o tipo de impureza, controlar o número de elétrons e lacunas no material e definir qual portador será o maior responsável pela condutividade.

~> Da mesma forma defeitos na rede cristalina, como ausência de um átomo da rede em uma determinada posição, também são capazes de alterar a condutividade.



↪ Os dois processos tem em comum a quebra de simetria da rede cristalina do material intrínseco, embora não há como controlar de modo preciso os defeitos de rede cristalina, enquanto a introdução de impurezas ditas substitucionais, na qual alguns átomos do material intrínseco serão substituídos pelos átomos da impureza na rede cristalina é um processo perfeitamente reproduzível.

- Conforme é sabido, a quebra de algumas simetrias implica remoção de degenerescência, e no caso da estrutura de bandas de sólidos cristalinos, pode introduzir estados disponíveis de energia na região do gap do semicondutor intrínseco.

- É esse efeito que buscamos na dopagem de um semicondutor. O semicondutor dopado é dito *extrínseco*.



- Existem dois tipos de dopagem, que iremos ver em maiores detalhes, adiante:

⇒ Tipo P: permitem aumentar a concentração de lacunas no material e são os materiais da família III-A no caso de dopagem dos semicondutores da família IV-A como o Silício e o Germânio.

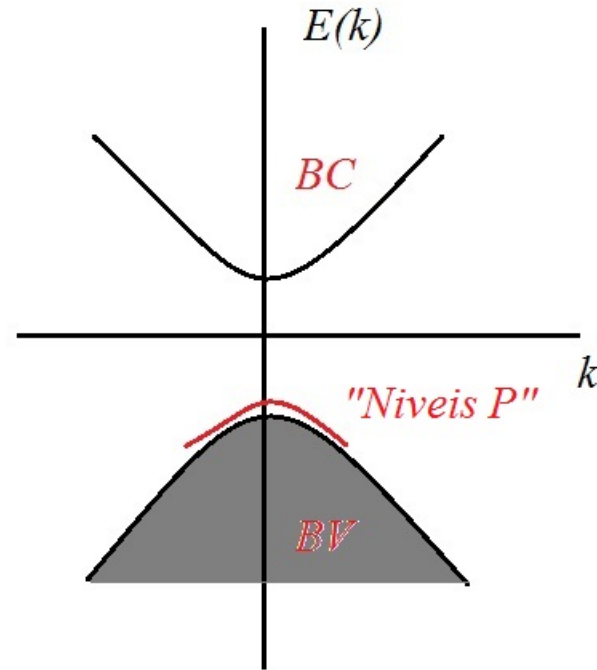
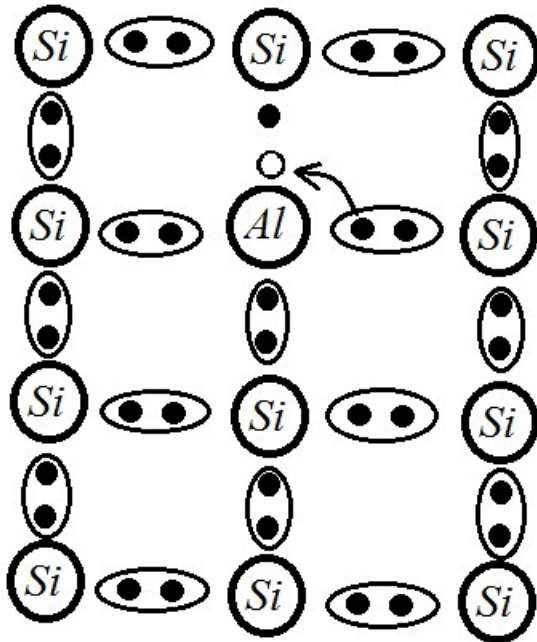
⇒ Tipo N: permitem aumentar a concentração de elétrons no material e são os materiais da família V-A.

- A concentração de dopantes é em geral baixa, como 0.01 ppm numa dopagem dita soft ou light. Porém é possível altas taxas de dopagem como 100 ppm. Quando a dopagem é tão intensa a ponto de tornar o semicondutor mais próximo do comportamento condutor ele é dito *degenerado*.



Efeitos de Dopagem Tipo P

- Os dopantes do tipo P são usualmente denominados *impurezas aceitadoras*.
- Utilizam-se os elementos como Boro, Alumínio, Índio e eventualmente o Gálio, elementos da família III-A.
- Por terem configuração eletrônica s^2p^1 na última camada, em uma hibridização sp^3 fica faltando um elétron para compartilhar nas ligações com o Si ou Ge. Essas ligações quebradas fornecem uma vacância ou lacuna.
- O efeito na estrutura de bandas é introduzir estados não-ocupados no gap semicondutor, próximos à banda de valência do semicondutor.
- Ao receber um elétron na ligação deficitária o dopante inicialmente neutro torna-se um íon negativamente carregado.

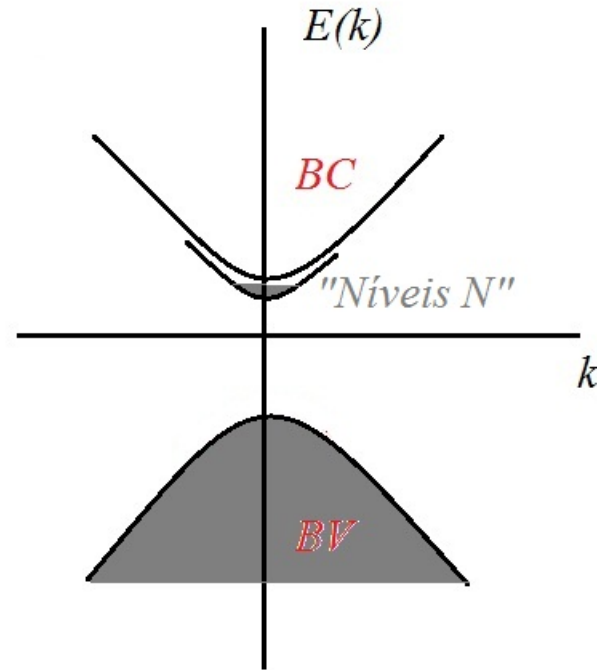
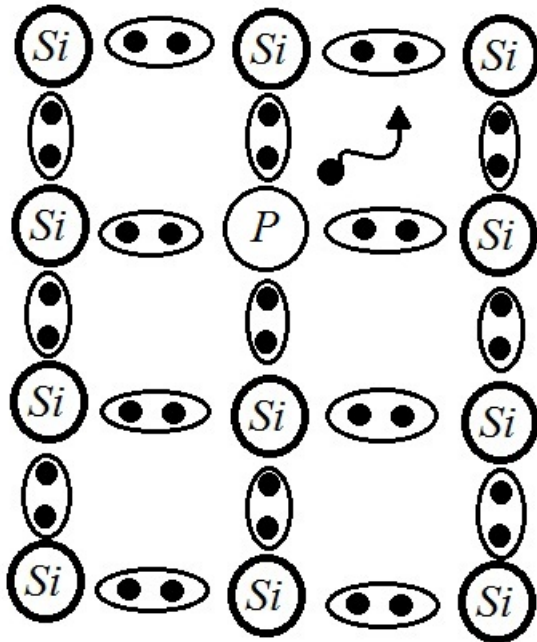


\rightsquigarrow Considerando $np = n_i^2$, se são acrescentadas lacunas o número de elétrons livres decai de forma inversamente proporcional, fazendo que com os portadores majoritários de corrente no material tipo P sejam lacunas, ficando os elétrons minoritários.



Efeitos de Dopagem Tipo N

- Os dopantes do tipo N são usualmente denominados *impurezas doadoras*.
- Utilizam-se os elementos como Fósforo, Bismuto, Arsênio e Antimônio, elementos da família V-A.
- Por terem configuração eletrônica s^2p^3 na última camada, em uma hibridização sp^3 fica sobrando um elétron para compartilhar nas ligações com o Si ou Ge. Todas as ligações covalentes ficam completas e o elétron restante fica mais livre para se mover.
- O efeito na estrutura de bandas é introduzir estados não-ocupados no gap semicondutor, próximos à banda de condução do semicondutor.
- O elétron perdido para a banda de condução torna o dopante inicialmente neutro um íon positivamente carregado.

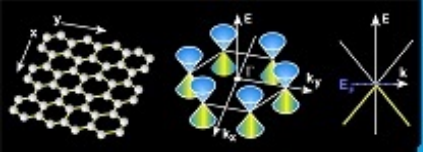


\rightsquigarrow Pela lei de ação de massas $np = n_i^2$, se há aumento do número de elétrons estes serão os portadores majoritários da corrente em um material do tipo N, enquanto as lacunas serão minoritárias.



↪ Com relação ao potencial químico μ a dopagem produz os seguintes efeitos:

- Um dopante tipo P acrescenta níveis não ocupados próximos à BV dentro do gap semicondutor e faz com que o potencial químico se desloque para baixo, ficando mais próximo da banda de valência.
- O contrário acontece quanto dopantes tipo N são acrescentados ao material intrínseco. Os níveis ocupados dentro do gap ficam muito mais próximos da BC do material intrínseco, fazendo com que o potencial químico se desloque para cima ficando mais próximo da BC.
- A maioria dos dispositivos semicondutores tem como base de funcionamento a dopagem por diferentes tipos e concentrações de dopantes. O mais simples é a junção PN (diodo), que produz o efeito retificador do diodo.

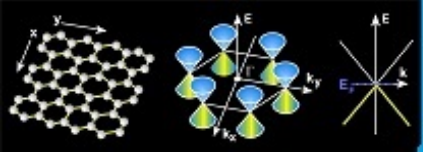


Condutividade nos Semicondutores, Efeito de Dopagem e Temperatura

~> Na ausência de campo magnético aplicado, a condutividade de um semicondutor será dada por:

$$\sigma_0 = \mu_n en + \mu_p ep , \quad (14)$$

onde μ_n e μ_p são as mobilidades de elétrons e buracos, respectivamente, n e p as respectivas concentrações. Se μ_n e μ_p não variam fortemente com o campo aplicado e a temperatura, então σ_0 dependem exclusivamente de n e p .



Para o caso não-degenerado (baixa concentração de dopantes) temos:

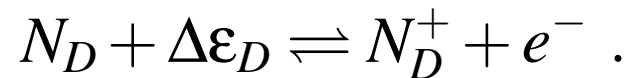
$$n = N_c e^{-(E_c - \mu)/(k_B T)} \quad (15)$$

$$p = N_v e^{-(\mu - E_v)/(k_B T)} \quad (16)$$

onde μ é o potencial químico (não confundir com a mobilidade), N_c e N_v são funções da banda de condução e da banda de valência, respectivamente e dependem de T .



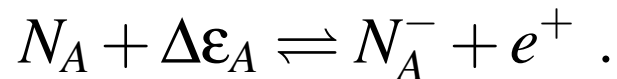
- Considerando-se a dopagem por um material do tipo N , a reação que ocorre no material é a seguinte:



onde N_D é a concentração de átomos doadores acrescentados ao material, $\Delta\varepsilon_D$ é a energia de ionização do átomo doador dentro da rede cristalina do semicondutor, N_D^+ é o número de átomos ionizados e e^- é o elétron liberado para a banda de condução.



- Da mesma forma, considerando-se dopagem do tipo *P*, temos uma reação do tipo:



onde N_A é a concentração de átomos aceitadores acrescentados ao material, $\Delta\varepsilon_D$ é a energia de ionização do átomo aceitador aprisionando um elétron, dentro da rede cristalina do semicondutor, N_A^- é o número de átomos ionizados e e^+ é a lacuna criada na banda de valência do semicondutor.



Uma estimativa grosseira da energia de ionização das impurezas corresponde a imaginar que esta deve igualar a atração de Coulomb entre cargas de sinais contrários em um meio com permissividade dielétrica relativa ϵ_r do semiconductor:

$$E_i \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2} = \frac{13.6}{\epsilon_r^2} \text{ eV} .$$

O raio r deve corresponder ao raio de Bohr de um átomo hidrogenóide equivalente dentro do semiconductor.



Os níveis de energia ligados são dados por:

$$E_n = -\frac{13.6}{\epsilon_r^2 n^2} \text{ eV}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

↪ Tipicamente nos semicondutores $\epsilon_r \geq 10$ e temos $E_i \leq 136 \text{ meV}$.

- Para excitar o nível de impureza do nível $E_1 \sim -136 \text{ meV}$ para o nível $E_2 \sim -136/4 = 34 \text{ meV}$, a energia térmica necessária é facilmente obtida. Para $T = 273 \text{ K}$ temos $E_T = k_B T = 23.5 \text{ meV}$, enquanto que a $T = 300 \text{ K}$ temos $E_T = 25.9 \text{ meV}$.



↪ Além disso, a neutralidade de carga elétrica do material implica que:

$$N_D^+ + p = N_A^- + n ,$$

- Desconsiderando a parte intrínseca, o máximo número de portadores acrescentado ao material é igual ao de impurezas acrescentadas ao material.
- Se considerarmos a estatística de Boltzmann o número de átomos ionizados no material será

$$N_D^+ = N_D^0 e^{-\Delta E_D / (k_B T)}$$

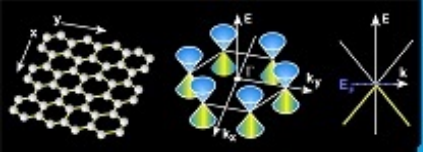
$$N_A^- = N_A^0 e^{-\Delta E_A / (k_B T)}$$

onde N_D^0 e N_A^0 é o número de impurezas acrescentada ao material.

- No caso em que $\Delta E \ll k_B T$ a exponencial tende para a unidade e temos $N_D^+ \approx N_D^0$ e $N_A^- = N_A^0$.



- É possível acrescentar a um mesmo semicondutor tanto impurezas do tipo P quanto do tipo N de modo randômico, aleatoriamente distribuídas criando assim o que é denominado *semicondutor compensado*. Quando apenas um tipo de impureza é acrescentada, temos um semicondutor *não-compensado*.
- Concentrações típicas de impurezas ficam na faixa de $10^{12} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Por exemplo, para dopagem tipo P por alumínio, pode-se considerar que cada átomo de alumínio contribui com um buraco para o material.
- Por outro lado, podemos observar o efeito de dopagem a partir da variação do potencial químico do semicondutor.



- Da lei de ação de massas, $np = n_i^2$, ao acrescentarmos N_D átomos doadores ao semiconductor do tipo P, a variação do número de lacunas será aproximada por:

$$\Delta p \approx N_D$$

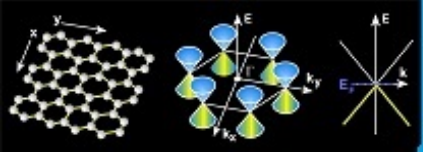
Dessa forma:

$$p = p_i + N_A \approx N_A \quad , \quad n = \frac{n_i^2}{N_A}$$

Da mesma forma, para o material do tipo N temos:

$$n = n_i + N_D \approx N_D \quad , \quad p = \frac{n_i^2}{N_D}$$

A condutividade σ_0 e o tipo de portador de carga predominante, dito majoritário é controlada por dopagem.



Uma vez que podemos escrever:

$$p = N_v e^{-(\mu - E_v)/(k_B T)} \quad , \quad n = N_c e^{-(E_c - \mu)/(k_B T)}$$

nota-se que a dopagem tipo P leva o potencial químico μ para mais próximo da banda de valência e a dopagem tipo N leva μ para perto da banda de condução.

- Para dopagem tipo P é fácil mostrar que

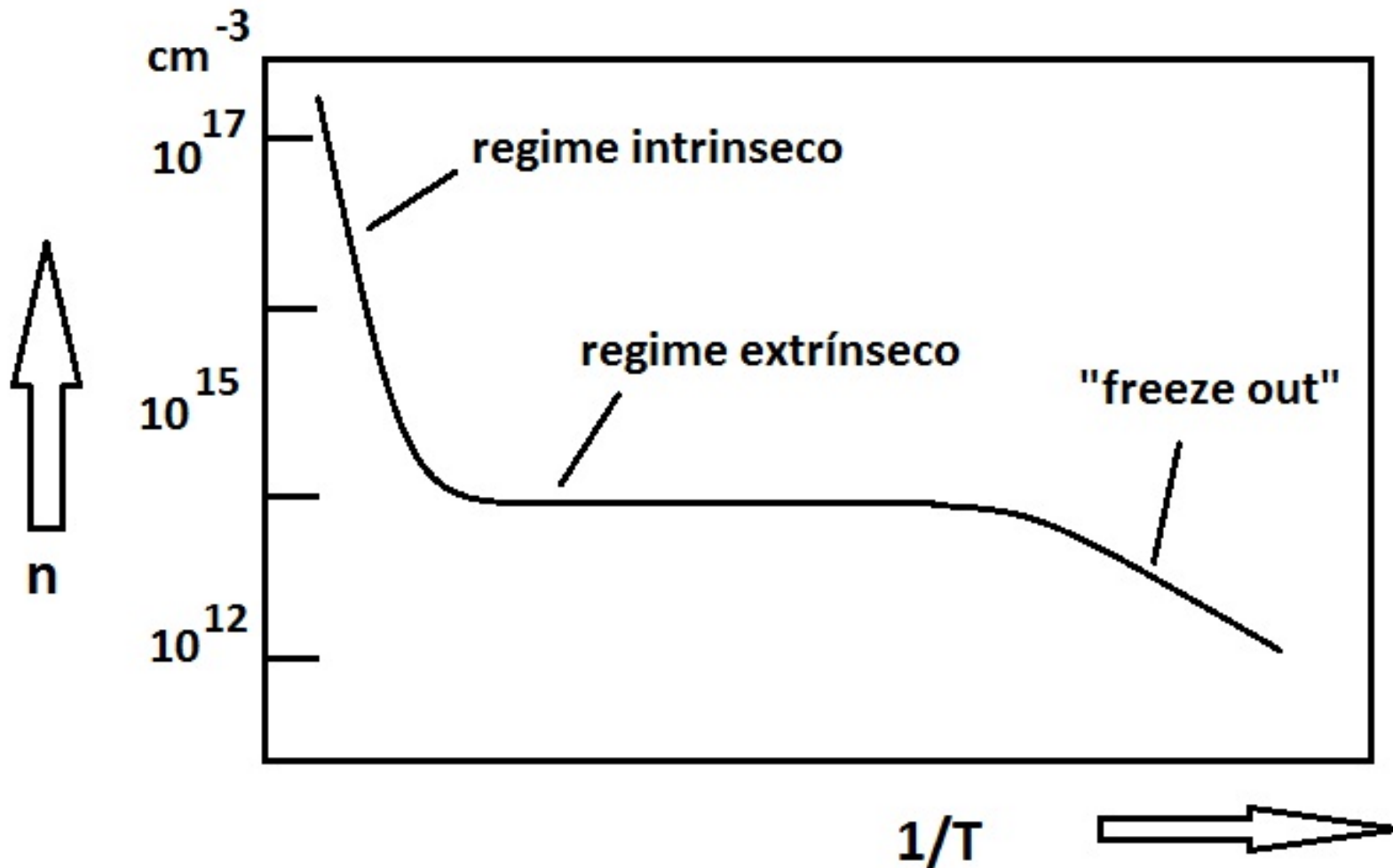
$$\mu = E_v - k_B T \ln \left(\frac{N_A}{N_v} \right)$$

enquanto que para dopagem tipo N :

$$\mu = E_c + k_B T \ln \left(\frac{N_D}{N_c} \right)$$



- A figura a seguir esboça o comportamento de número de portadores de carga em um semiconductor dopado:





- Região extrínseca: efeito térmico pode aumentar a concentração de elétrons e lacunas que ocorreriam no material intrínseco de modo exponencial, mas como esse número é baixo em comparação com o número de portadores acrescentados pela dopagem e este é um valor fixo, não ocorre variação significativa de condutividade nessa região.
- Para temperaturas mais altas: o número de portadores gerados termicamente aumenta significativamente, fazendo com que o número de portadores "intrínsecos" excitados termicamente supere em número a concentração de portadores acrescentados pelo dopante, e recupera-se o comportamento intrínseco.
- Para temperaturas muito baixas: há um "congelamento" dos portadores acrescentados pelas impurezas próximas a elas, ou seja a energia térmica é muito menor do que a energia de "ionização", reduzindo o número de portadores livres.



O Efeito Hall em Semicondutores

- Em materiais semicondutores e também nos denominados semi-metais, há dois tipos de portadores de carga distintos (elétrons e buracos) contribuindo significativamente para a corrente elétrica.
- A densidade de corrente que atravessa o semicondutor será dada por:

$$\mathbf{J} = -nev^e + pev^h, \quad (17)$$

onde n é a densidade de elétrons e p a densidade de buracos.

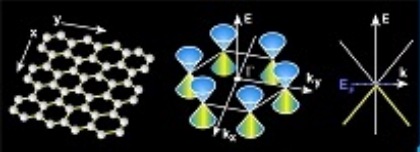


Consideremos então a força de Lorentz sobre elétrons e buracos:

$$m_c \frac{d\mathbf{v}_e}{dt} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v}_e \times \mathbf{B}) - \frac{m_c \mathbf{v}_e}{\tau_n} \quad (18)$$

$$m_h \frac{d\mathbf{v}_h}{dt} = +e(\mathbf{E} + \mathbf{v}_h \times \mathbf{B}) - \frac{m_h \mathbf{v}_h}{\tau_h} \quad (19)$$

onde \mathbf{v}_e é a velocidade do elétron, \mathbf{v}_h a velocidade do buraco, m_c a massa efetiva de elétron e m_h a massa efetiva do buraco, τ_n o tempo médio entre colisões para elétron e τ_h para buracos.



- Em regime estacionário esperamos que $d/dt \rightarrow 0$, de onde tiramos:

$$\mathbf{v}_e = -\frac{e\tau_n}{m_c}(\mathbf{E} + \mathbf{v}_e \times \mathbf{B}) \quad (20)$$

$$\mathbf{v}_h = +\frac{e\tau_h}{m_h}(\mathbf{E} + \mathbf{v}_h \times \mathbf{B}) \quad (21)$$

Na ausência de campos magnéticos aplicados, define-se a mobilidade dos portadores através da seguinte relação:

$$\mu_q = \left| \frac{\mathbf{v}_q}{\mathbf{E}} \right| ,$$



Para os elétrons temos

$$\mu_n = \frac{e\tau_n}{m_c}, \quad (22)$$

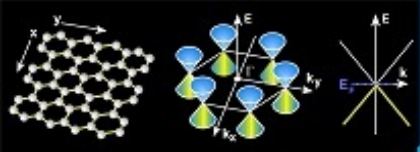
enquanto que para buracos:

$$\mu_p = \frac{e\tau_p}{m_h}, \quad (23)$$

- Para um campo elétrico aplicado na direção x obtemos facilmente a condutividade σ_0 dada por:

$$\frac{J_x}{E_x} = \sigma_0 = en\mu_n + ep\mu_p. \quad (24)$$

- vamos assumir um campo elétrico E_x e a possibilidade de geração de um campo eletrostático na direção z , E_z na presença de um campo magnético na direção y , $B_y = B_0$. O campo E_y poderá ser considerado nulo.



Segue das equações (20) e (21) que:

$$v_e^x = -\mu_n(E_x - v_e^z B_0) \quad (25)$$

$$v_e^y = -\mu_n E_y \quad (26)$$

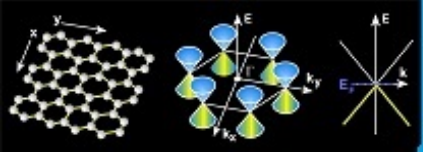
$$v_e^z = -\mu_n(E_z + v_e^x B_0) \quad (27)$$

$$v_h^x = +\mu_p(E_x - v_e^z B_0) \quad (28)$$

$$v_h^y = \mu_p E_y \quad (29)$$

$$v_h^z = +\mu_p(E_z + v_e^x B_0) \quad (30)$$

↪ Devemos resolver o sistema acima para as velocidades, em termos de E_x , E_y , E_z e B_y , ($B_x = B_z = 0$).



- Resolvendo as componentes x e y das velocidades em função de E_x , E_z e B_0 :

$$v_e^x = \frac{-\mu_n E_x - \mu_n^2 B_0 E_z}{1 + \mu_n^2 B_0^2} ; v_e^z = \frac{\mu_n^2 B_0 E_x - \mu_n E_z}{1 + \mu_n^2 B_0^2} \quad (31)$$

$$v_h^x = \frac{\mu_p E_x - \mu_p^2 B_0 E_z}{1 + \mu_p^2 B_0^2} ; v_h^z = \frac{\mu_p^2 B_0 E_x + \mu_p E_z}{1 + \mu_p^2 B_0^2} \quad (32)$$

- A densidade de corrente total devida a elétrons e lacunas é dada então por:

$$J_x = -nev_e^x + pev_h^x = \sigma_{xx} E_x + \sigma_{xz} E_z , \quad (33)$$

$$J_y = -nev_e^y + pev_h^y = \sigma_0 E_y , \quad (34)$$

$$J_z = -nev_e^z + pev_h^z = \sigma_{zx} E_x + \sigma_{zz} E_z , \quad (35)$$



- Da equação acima, $\mathbf{J} = \bar{\bar{\sigma}} \cdot \mathbf{E}$, define-se o tensor de condutividade:

$$\bar{\bar{\sigma}} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & \sigma_{xz} \\ 0 & \sigma_0 & 0 \\ \sigma_{zx} & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix}, \quad (36)$$

onde

$$\sigma_{xx} = \sigma_{zz} = \frac{n e \mu_n}{1 + \mu_n^2 B_0^2} + \frac{p e \mu_p}{1 + \mu_p^2 B_0^2}, \quad (37)$$

$$\sigma_{xz} = -\sigma_{zx} = \frac{n e \mu_n^2 B_0}{1 + \mu_n^2 B_0^2} - \frac{p e \mu_p^2 B_0}{1 + \mu_p^2 B_0^2}, \quad (38)$$

$$\sigma_{yy} = \sigma_0 = n e \mu_n + p e \mu_p. \quad (39)$$



- Experimento de Hall: aplica-se um campo elétrico E_x e um campo magnético $B_y = B_0$ ao material. Ao atingir a condição de equilíbrio a força magnética sobre os portadores de cargas irá induzir um campo de natureza eletrostática E_z capaz de anular a densidade de corrente na direção z , ou seja, $J_z = 0$ e para tanto:

$$J_z = 0 = \sigma_{zx}E_x + \sigma_{zz}E_z \Rightarrow E_z = -\frac{\sigma_{zx}}{\sigma_{zz}}E_x .$$

- O coeficiente de Hall a ser determinado para a configuração mostrada na figura anterior pode ser definido da seguinte forma:

$$R_H = -\frac{E_z}{J_x B_y} . \quad (40)$$

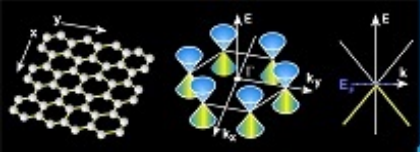


- Devemos determinar E_x em função da densidade de corrente J_x , que é a grandeza medida experimentalmente:

$$J_x = \sigma_{xx}E_x + \sigma_{xz}E_z \rightarrow E_x = \frac{1}{\sigma_{xx}} (J_x - \sigma_{xz}E_z) .$$

- Substituindo a expressão acima na equação para E_z temos:

$$E_z = -\frac{\sigma_{zx}}{\sigma_{zz}\sigma_{xx}} (J_x - \sigma_{xz}E_z) = -\frac{\sigma_{zx}}{\sigma_{zz}^2} J_x - \frac{\sigma_{xz}^2}{\sigma_{zz}^2} E_z .$$



Simplificando, obtemos finalmente:

$$E_z = -\frac{\sigma_{zx}}{\sigma_{zz}^2 + \sigma_{xz}^2} J_x . \quad (41)$$

- Em experimentos usualmente realizados $\mu_n^2 B_0^2 \ll 1$ e $\mu_p^2 B_0^2 \ll 1$, de tal forma que possamos aproximar a equação acima:

$$E_z = \frac{n e \mu_n^2 - p e \mu_p^2}{(n e \mu_n + p e \mu_p)^2} J_x B_y . \quad (42)$$

- O coeficiente de Hall para um semicondutor no limite de baixo campo magnético aplicado é dado por:

$$R_H = \frac{p e \mu_p^2 - n e \mu_n^2}{(n e \mu_n + p e \mu_p)^2} . \quad (43)$$



- Observe que o sinal do coeficiente de Hall em um material semicondutor, de maneira geral não depende apenas da densidade de elétrons e lacunas, mas também da mobilidade dos portadores.
- Em muitos materiais intrínsecos R_H não é nulo, mesmo que $p = n$ nesse caso. As mobilidades em geral são diferentes.

Pode-se definir o coeficiente $b = \mu_n/\mu_p$ tal que:

$$R_H = \frac{p - nb^2}{e(p + nb)^2} .$$

R_H se anula para $p = nb^2$.



Mobilidades Típicas nos Materiais

● Em Metais Nobres como Cu, Au, Ag temos em torno de 10^{29} elétrons/ m^3 e a condutividade $\sim 5 \times 10^7$ S/m. Para o Cobre especificamente $n = 1.56 \times 10^{29}$ elétrons/ m^3 e $\sigma = 5.7 \times 10^7$ S/m, de tal forma que:

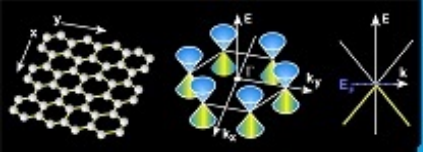
$$\mu = \frac{\sigma}{ne} = 2 \times 10^{-3} \text{m}^2 / (\text{V} \cdot \text{s}) .$$

● Materiais em 2 dim. com altas mobilidades tem sido obtidos:

↪ Grafeno: $\mu \sim 20 \text{m}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$

↪ 2DEG (2D Electron Gas): $\mu \sim 300 \text{m}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ em baixas temperaturas

↪ Por outro lado, em Semicondutores Orgânicos até agora desenvolvidos obtiveram-se resultados na ordem de $\mu \sim 10^{-3} \text{m}^2 / (\text{V} \cdot \text{s}) = 10 \text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ ou menor.

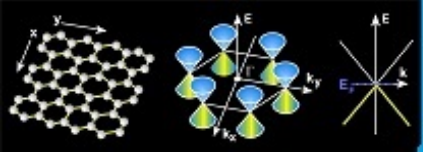


↪ Para os semicondutores usualmente empregados, onde temos dois tipos de portadores, temos em temperatura ambiente:

Elemento	μ_n (cm ² /(V.s))	μ_p (cm ² /(V.s))	$b = \mu_n/\mu_p$
Diamante	1800	1200	1.5
Silício	1350	480	2.81
Germanio	3600	1800	2.0
GaAs	8000	300	26.7
InP	4500	100	45.0
SiC	100	10-20	5-10

↪ Se $b > 1$ o coeficiente de Hall R_H é negativo, como seria no material tipo N, mesmo no material intrínseco, onde $n = p$.

↪ Em geral, buracos tem mobilidades menores por conta da estrutura de bandas, que tem maior degenerescência na BV produzindo processos de espalhamento interbandas, o que reduz a mobilidade dos buracos em relação aos elétrons na BC.



Magnetorresistência (MR)

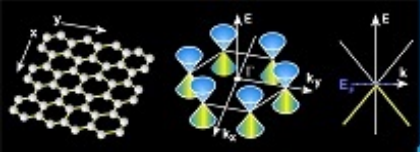
- O fenômeno de MR convencional corresponde à variação da resistência elétrica de um material na presença de um campo magnético aplicado.
 - Observe que o tensor de condutividade para o semiconductor na presença de campo magnético aplicado B_y tem componentes que sofrem a influência desse campo nas direções ortogonais ao campo aplicado.
 - Veja que σ_{xx} , σ_{xz} , σ_{zx} , σ_{zz} sofrem alterações na presença do campo aplicado $B_y = B_0$, mas $\sigma_{yy} = \sigma_0$ não.
- ↪ Pode-se estimar quanto a condutividade ou a resistividade do material variam em função do campo aplicado. A matriz de resistividade é dada por $\bar{\rho} = \bar{\sigma}^{-1}$.



~> É usual definir a MR da seguinte forma:

$$MR = \frac{\Delta R}{R} = \frac{\rho_B - \rho_0}{\rho_B} . \quad (44)$$

onde ΔR é a variação da resistência elétrica pela aplicação do campo magnético B_0 e é proporcional à diferença na resistividade com e sem campo aplicado. A normalização é assumida em relação ao valor de resistência com campo aplicado.



↪ Invertendo a matriz de condutividade temos:

$$\bar{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{xx} & 0 & \rho_{xz} \\ 0 & \rho_0 & 0 \\ \rho_{zx} & 0 & \rho_{zz} \end{pmatrix}, \quad (45)$$

$$\rho_{xx} = \rho_{zz} = \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xz}^2}, \quad (46)$$

$$\rho_0 = \frac{1}{\sigma_0}, \quad (47)$$

$$\rho_{xz} = -\rho_{zx} = -\frac{\sigma_{xz}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xz}^2}, \quad (48)$$



↪ Levando em conta até termos de ordem quadrática para o campo magnético aplicado em regime de baixos campos aplicados, é possível mostrar que para $B_y = B_0$, com campo elétrico E_x e $J_z = 0$, temos

$$J_x = \frac{1}{\rho_{xx}} E_x$$

resultando na seguinte expressão para a magnetorresistência:

$$MR = \frac{\Delta R}{R} = T_M \mu^2 B_0^2 ,$$

onde $0.3 < T_M < 3$ é uma constante e μ é uma mobilidade típica dos portadores, mostrando que a aplicação do campo magnético aumenta a resistividade da amostra. Os valores de MR convencionais ficam na faixa de até 3%.

↪ Existem algumas situações em que é possível que a MR seja negativa, mas aqui não é o caso.



Referências deste Capítulo

- [1] Materiais e Dispositivos Eletrônicos, Sérgio M. Rezende, Ed. Livraria da Física, 2004, 2a. Edição.
- [2] Semiconductor Physics, K. Seeger, 6th ed., Springer, Solid State Science Series vol. 40, 1997.
- [3] Physics of Semiconductor Devices, S. M. Sze, Wiley, 1981.
- [4] Introduction to Solid State Theory, O Madelung, Springer, 1996.
- [5] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics.
- [6] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, Solid state physics, Saunders College (1976).