

Conduttori elettronici

La differenza principale tra metalli, semiconduttori ed isolanti si può individuare nel valore della loro conduttività. I metalli conducono corrente molto facilmente, gli isolanti pochissimo, e i semiconduttori sono nel mezzo. Esiste, però, una differenza fondamentale tra il meccanismo di conduzione nei metalli da una parte e i semiconduttori/isolanti dall'altra. All'aumentare della temperatura la conduttività nei semiconduttori/isolanti aumenta, mentre la conduttività nei metalli mostra una leggera, ma graduale diminuzione. La dipendenza della conduttività dalla temperatura si può capire se si analizza la dipendenza dalla temperatura di n (numero dei portatori di carica), e (carica), μ (mobilità dei portatori di carica, poiché la conduttività è data da $\sigma = ne\mu$). Per tutti i conduttori elettronici e è la carica dell'elettrone e quindi costante ed indipendente da T . La mobilità μ è simile in tutti i materiali e diminuisce leggermente all'aumentare di T a causa delle collisioni tra gli elettroni mobili e i fononi (quanti di vibrazione di reticolo). Il valore di n e la sua dipendenza dalla temperatura sono responsabili della differenza tra metalli e semiconduttori/isolanti. Nei metalli n è molto grande e non varia con la temperatura. Nei semiconduttori/isolanti n aumenta in modo esponenziale con la temperatura e compensa abbondantemente la piccola diminuzione della mobilità. Di conseguenza σ aumenta rapidamente con la temperatura. Gli isolanti sono un caso estremo di semiconduttori in cui n è molto piccolo a temperatura ambiente. Alcuni isolanti diventano semiconduttori ad alta temperatura dove n diventa apprezzabile e viceversa alcuni semiconduttori diventano isolanti alle basse temperature.

Teoria di banda

La teoria di banda descrive la struttura elettronica di metalli, semiconduttori e isolanti. Proprietà caratteristiche dei metalli sono: a) essere conduttori di elettricità, b) cristallizzare in strutture compatte (cella cubica a facce centrate, esagonale o cubica a corpo centrato).

Da queste proprietà caratteristiche si può dedurre che: i) certi elettroni devono essere liberi di muoversi nel cristallo, ii) i legami non possono essere di tipo localizzato.

Le strutture elettroniche di metalli, semiconduttori e isolanti si possono descrivere in termini di teoria di banda o di zona. Tale teoria è supportata da dati spettroscopici. Ad es. nell'alluminio gli elettroni dei gusci più interni (1s,2s,2p) sono localizzati in orbitali atomici discreti sugli atomi di Al individuali, mentre gli elettroni di valenza (3s e 3p) occupano livelli di energia localizzati sull'intero cristallo metallico. Questi livelli sono come orbitali molecolari giganti, ognuno dei quali può contenere due elettroni soltanto. Nel solido ci sono un enorme numero di tali livelli separati l'uno dall'altro da differenze di energia molto piccole. Ad esempio, in un cristallo di Al che contiene N atomi, ogni atomo contribuisce con un orbitale 3s e il risultato è una banda, chiamata banda di valenza 3s, che contiene N livelli di energia molto vicini, tanto vicini da essere considerati un continuo. Gli orbitali 3p si comportano alla stessa maniera e il risultato è una banda di valenza 3p.

La differenza tra metalli, semiconduttori e isolanti dipende quindi:

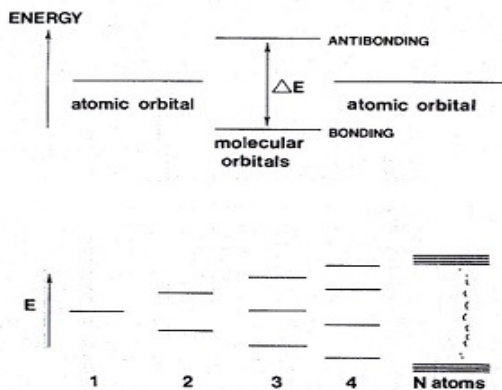
- a) dalla propria struttura di banda

- b) da come sono occupate le bande: tutte piene o parzialmente piene o vuote
- c) dall'energia di separazione tra bande piene e vuote (gap di banda)

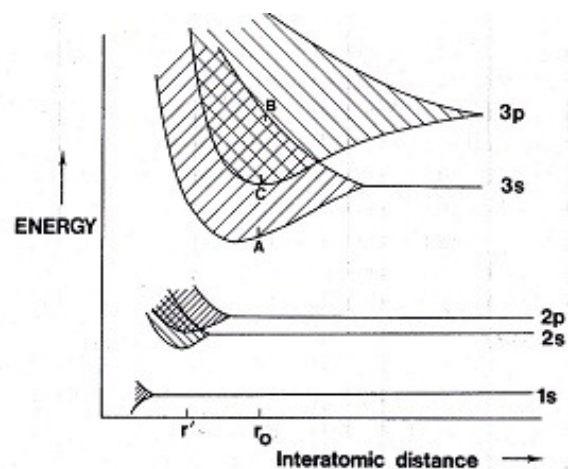
Due sono i possibili approcci teorici alla teoria di banda, uno di tipo "chimico" e uno di tipo "fisico".

Approccio chimico alla teoria di banda

In questo approccio la teoria degli orbitali molecolari, che si applica a molecole piccole di dimensione finita, viene estesa a strutture tridimensionali infinite. La conseguenza di questa estensione conduce ad un aumento del numero di orbitali molecolari. I metalli possono essere considerati come molecole infinitamente grandi. Per ogni orbitale atomico che viene immesso nel sistema si crea un orbitale molecolare e all'aumentare del numero di orbitali molecolari la separazione tra orbitali di legame e antilegame diminuisce fino ad arrivare ad un continuo di livelli di energia (Figura).

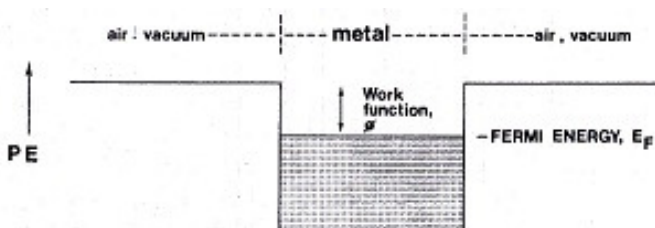


La struttura di banda calcolata del sodio metallico è riportata in figura. Alla distanza r_0 , corrispondente alla separazione interatomica, gli orbitali 3s e 3p su atomi adiacenti si sovrappongono significativamente per formare bande slargate 3s e 3p sovrapposte. Alla stessa distanza r_0 gli orbitali 1s, 2s, e 2p su atomi adiacenti non si sovrappongono (non si formano bande) e rimangono orbitali atomici discreti, associati agli atomi individuali. Il sodio ha un solo elettrone di valenza (3s) per atomo e poiché le bande 3s e 3p si sovrappongono, gli elettroni di valenza sono distribuiti sui livelli più bassi di entrambe le bande 3s e 3p. Questo spiega la presenza di una linea $k\beta$ nello spettro di emissione del sodio metallico (la linea $k\beta$ corrisponde alla transizione $3p \rightarrow 1s$).



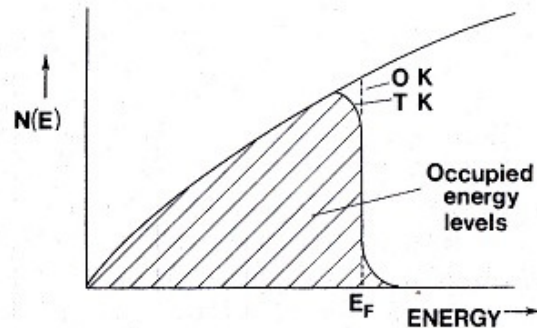
Approccio fisico alla teoria di banda

Nella teoria degli elettroni liberi di Sommerfeld un metallo è considerato come una buca di potenziale in cui gli elettroni di valenza, legati più debolmente, si possono muovere. In maniera analoga al problema quantomeccanico di una particella in una scatola, i livelli di energia che gli elettroni possono occupare sono quantizzati e sono occupati da due elettroni per livello, a partire

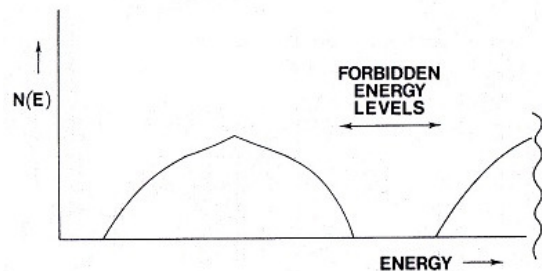


dal fondo della buca. Il livello più alto riempito allo zero assoluto è detto livello di Fermi e la sua corrispondente energia è l'energia di Fermi E_F . La funzione lavoro ϕ è l'energia richiesta per rimuovere gli elettroni di valenza dal livello di Fermi (analogia con il potenziale di ionizzazione di un atomo isolato).

Il diagramma della densità degli stati (figura) rappresenta il grafico del numero $N(E)$ di livelli di energia in funzione dell'energia E . Nel modello di Sommerfeld il numero dei livelli di energia disponibile aumenta costantemente all'aumentare dell'energia. Anche se sono quantizzati, i livelli di energia sono così numerosi che la differenza di energia tra due livelli adiacenti è tanto piccola da ottenere un continuo di energia. A temperature al di sopra dello zero assoluto alcuni elettroni nei livelli vicini al livello di Fermi hanno energia termica sufficiente per essere promossi nei livelli vuoti al di sopra del livello di Fermi. Di conseguenza, alle temperature ordinarie, alcuni stati al di sopra di E_F sono occupati e alcuni al di sotto di E_F sono vuoti. La elevata conduttività elettrica è data dallo scorrimento degli elettroni che occupano stati semioccupati nelle vicinanze di E_F . La promozione di un elettrone da un livello pieno sotto E_F ad uno vuoto sopra E_F darà quindi luogo a due elettroni mobili.



La teoria degli elettroni liberi è una grossa semplificazione della struttura elettronica dei metalli. In un modello più raffinato viene considerato l'arrangiamento regolare e periodico dei nuclei atomici del metallo (modello di Bloch). La conclusione di queste teorie più complesse è che non si può avere un continuo ininterrotto di livelli di energia, ma solo certe bande o intervalli di energia sono permessi agli elettroni. Di conseguenza il diagramma densità degli stati (figura) presenta delle discontinuità: bande di energia permessa sono separate da intervalli (gap) di energia proibita.



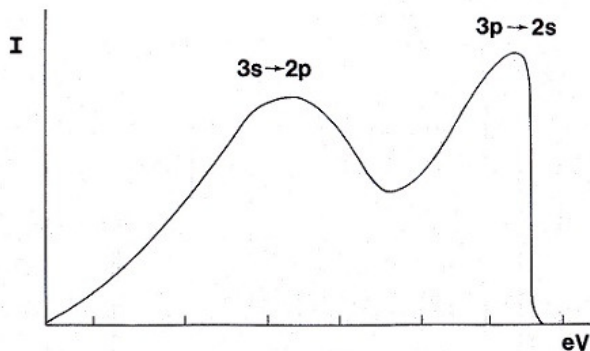
Conclusioni ottenute dai due approcci

Sia dall'approccio chimico che da quello fisico si arriva a conclusioni simili sull'esistenza di bande di energia in un solido e si ottiene un modello con bande di livelli di energia per gli elettroni di valenza. In alcuni materiali (metalli) le bande si sovrappongono, in altri materiali (semiconduttori/isolanti) esistono dei gap proibiti tra bande di energia.

Evidenze sperimentali della struttura di banda

Studi spettroscopici danno una evidenza sperimentale della struttura di banda in quanto si possono osservare le transizioni elettroniche tra differenti livelli di energia. Spettri di emissione di raggi X contengono bande o picchi di varia ampiezza. Picchi più stretti

corrispondono a transizioni tra livelli più interni degli atomi e indicano che questi livelli sono orbitali atomici discreti. Transizioni che coinvolgono elettroni di valenza danno picchi più larghi, che indicano la loro localizzazione in bande di energia.

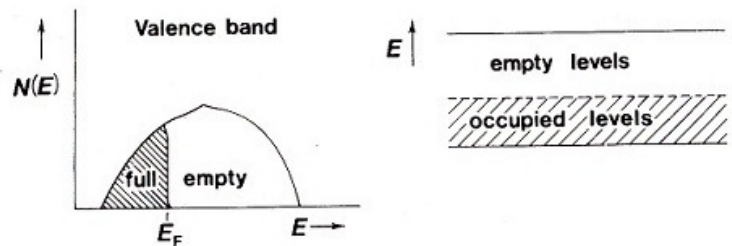


Nello spettro dell'alluminio metallico (figura) si osserva la transizione da $n=3$ a $n=2$ (cioè $M \rightarrow L$). Il cut-off rappresenta la transizione di elettroni che sono nella banda 3p e che hanno energia vicina a E_F . La forma dello spettro di emissione è molto simile al diagramma della densità degli stati calcolato per l'alluminio. A energie più basse si osserva una larga banda che corrisponde a transizioni dalla

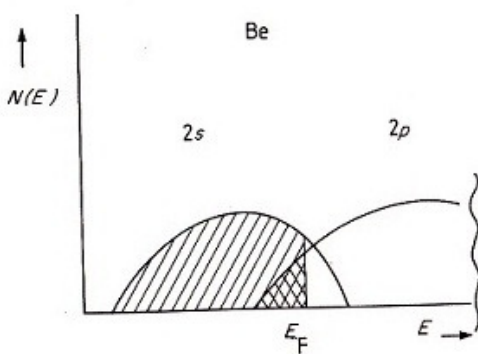
banda 3s. Questa si sovrappone ad un'altra banda ad energie più alte, che corrisponde a transizioni dalla banda 3p alla banda 3s.

Struttura di banda di metalli

I metalli sono caratterizzati da una struttura di banda in cui la banda più elevata è solo parzialmente occupata (zona ombreggiata in figura) inoltre alcuni livelli sotto al livello di Fermi sono vuoti e alcuni sopra di E_F sono occupati. Gli elettroni che occupano singolarmente gli stati nelle vicinanze del livello di Fermi possono muoversi e sono quindi responsabili dell'alta conduttività nei metalli. In alcuni metalli come il sodio, le bande si



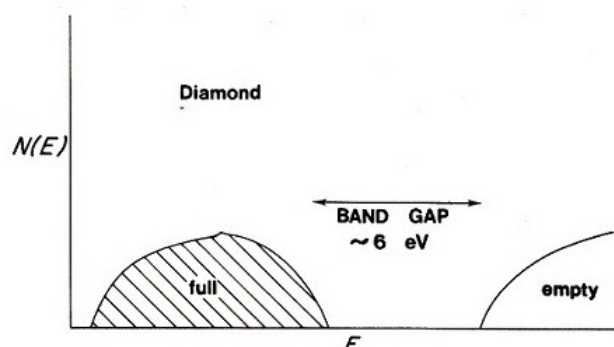
sovrappongono e questa sovrapposizione è responsabile delle proprietà metalliche, ad es. degli elementi alcalino-terrosi.



La struttura di banda del berillio presenta le bande 2s e 2p, entrambe solo parzialmente occupate, che si sovrappongono. Se non fossero sovrapposte, la banda 2s sarebbe piena, la 2p sarebbe vuota e il berillio non sarebbe un metallo.

Struttura di banda di isolanti

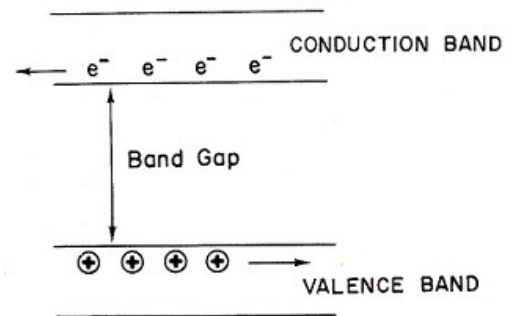
La banda di valenza degli isolanti è completamente piena ed è separata dalla successiva banda da un largo gap di energia proibita. Il diamante è un



eccellente isolante, con un gap di 6 eV. Pochissimi elettroni della banda di valenza hanno energia termica sufficiente per essere promossi nella banda successiva. La conduttività è quindi bassissima.

Struttura di banda di semiconduttori

I semiconduttori hanno una struttura di banda simile a quella degli isolanti, ma il gap di banda non è molto grande (0.5-3 eV). Alcuni elettroni della banda di valenza hanno, quindi, energia termica sufficiente per essere promossi nella banda superiore (banda di conduzione). Gli elettroni nella banda di conduzione sono i portatori di carica negativa e possono muoversi verso l'elettrodo positivo sotto l'influenza di una differenza di potenziale. La promozione di elettroni nella banda di conduzione lascia dei vuoti nei livelli elettronici che possono essere considerati come buche positive. Le buche positive si possono spostare (per salto di un elettrone nella buca) e si muovono nella direzione opposta a quella degli elettroni della banda di conduzione.



I semiconduttori possono essere di due tipi: **intrinseci** oppure **estrinseci**. Le differenze principali tra semiconduttori intrinseci ed estrinseci sono:

- I semiconduttori estrinseci hanno conduttività molto più elevate di simili conduttori intrinseci a temperatura ambiente (esempio il silicio).
- La conduttività dei semiconduttori estrinseci può essere controllata accuratamente controllando la concentrazione del drogante.

Si possono progettare e costruire materiali che abbiano il valore desiderato di conduttività introducendo una appropriata quantità di drogante. Nei semiconduttori intrinseci la conduttività può variare moltissimo per piccole variazioni di temperatura e per la presenza di piccolissime quantità di impurità. Il silicio usato come semiconduttore intrinseco deve quindi essere iper-puro.

Semiconduttori intrinseci: Sono materiali puri e hanno una struttura di banda come in figura. Nei semiconduttori intrinseci il numero di elettroni nella banda di conduzione è governato dall'ampiezza del gap di banda e dalla temperatura.

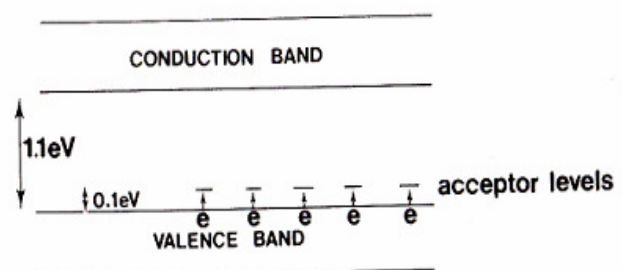
Il silicio è un semiconduttore intrinseco e il suo gap di banda è 1.1 eV (Tabella). La struttura di banda del silicio è differente da quella che ci si aspetterebbe per analogia con il sodio e magnesio. In Na e Mg le bande 3s e 3p si sovrappongono e sono parzialmente piene. Se questo andamento continuasse con il silicio e la struttura di banda fosse analoga, il silicio avrebbe carattere metallico, e questo non è osservato.

Element	Band gap (eV)	Type of material
Diamond, C	6.0	Insulator
Si	1.1	Semiconductor
Ge	0.7	Semiconductor
Grey Sn (> 13 °C)	0.1	Semiconductor
White Sn (< 13 °C)	0	Metal
Pb	0	Metal

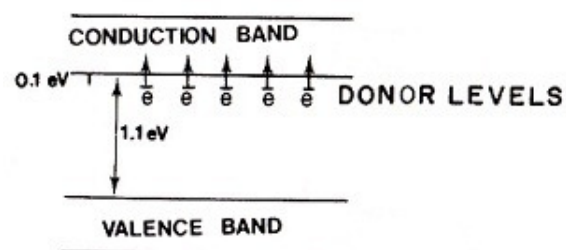
Il silicio presenta due bande separate da un gap, inoltre la banda più bassa (di conduzione) è piena e contiene quattro elettroni per atomo di silicio. Se il gap di banda corrispondesse alla separazione tra la banda s e la banda p, la banda s dovrebbe contenere solo due elettroni, e ciò non si osserva. Si può dare una spiegazione semplificata, considerando che il silicio ha una struttura cubica a facce centrate, dove ogni atomo forma 4 legami ibridi sp^3 disposti tetraedricamente. Ogni orbitale ibrido si sovrappone con un orbitale ibrido di un atomo adiacente per dare un orbitale molecolare di legame σ (contenente due elettroni) e uno di antilegame σ^* (vuoto). Gli orbitali σ individuali si sovrappongono per formare una banda σ (banda di valenza). Allo stesso modo anche gli orbitali molecolari di antilegame σ^* si sovrappongono e si forma la banda σ^* (banda di conduzione). La banda di valenza è piena perché contiene 4 elettroni per atomo di silicio mentre la banda di conduzione è vuota. Il gap di banda non è elevato, quindi anche a temperatura ambiente alcuni elettroni della banda di valenza possono avere energia termica sufficiente ad essere promossi nella banda di conduzione. Una volta arrivati nella banda di conduzione gli elettroni possono muoversi.

Semiconduttori estrinseci: nei semiconduttori estrinseci la conduttività è controllata dalle impurità (drogante). Il silicio può diventare un semiconduttore estrinseco per drogaggio con elementi del III o IV gruppo.

– semiconduttori di tipo p Se nel silicio puro introduciamo una piccola quantità di un elemento trivalente, come il gallio, ci saranno legami Si-Ga, ognuno deficiente di un elettrone. Nella struttura di banda i livelli di energia associati ai legami Ga-Si non entrano a far parte della banda di valenza ma rimangono come livelli discreti appena al di sopra della banda di valenza (gap 0.1 eV). Questi livelli contenenti un solo elettrone sono accettori di elettroni. a T ambiente alcuni elettroni della banda di valenza hanno energia termica sufficiente per saltare nei livelli accettori, lasciando nella banda di conduzione delle buche positive che possono muoversi. Il silicio drogato con gallio è chiamato semiconduttore di tipo p (o a buche positive).



– semiconduttori di tipo n: se il silicio puro viene drogato con un elemento del V gruppo, ad es. con arsenico, Ci saranno legami Si-As contenenti un elettrone in più di quelli necessari a formare quattro legami covalenti. Nella struttura di banda questi elettroni si occupano livelli discreti che si trovano 0.1 eV più in basso della banda di conduzione. Questi livelli sono detti livelli donatori, perché gli elettroni hanno energia termica sufficiente a saltare nella banda di conduzione, dove diventano liberi di muoversi. Il silicio drogato con arsenico è chiamato semiconduttore di tipo n.



Dipendenza della conduttività dalla temperatura nei semiconduttori

Un semiconduttore può essere estrinseco alle basse temperature ed intrinseco alle alte temperature. Nella zona A delle basse temperature la concentrazione del portatore di carica dipende dalla

temperatura. Solo pochi elettroni dei livelli accettori o donatori possono fare la transizione. All'aumentare della temperatura si arriva alla saturazione (zona B), quando la concentrazione dei portatori estrinseci ha raggiunto il suo massimo valore (cioè tutti gli

elettroni dei livelli accettori o donatori hanno fatto la transizione). In questa zona la concentrazione del portatore è indipendente da T e la conduttività mostra una leggera diminuzione, a causa della dipendenza della mobilità da T . A temperature ancora più alte (zona C) la concentrazione intrinseca dei portatori supera quella estrinseca e sia concentrazione che conduttività aumentano rapidamente. Per l'uso applicativo dei semiconduttori occorre avere materiali che sono nell'intervallo di saturazione (B), in cui la conduttività è poco sensibile alla temperatura. L'intervallo di saturazione può coprire un largo intervallo di temperature, con una scelta appropriata del materiale e del dopante.

