

TEMA 3: MATERIALES ELECTRÓNICOS Y MICROESTRUCTURAS SEMICONDUCTORAS

• MATERIALES ELECTRÓNICOS

- **Semiconductores elementales**
 - Si, Ge.
- **Semiconductores compuestos**
 - Binarios (III-V, II-VI, IV-VI, IV-IV)
 - Ternarios y Cuaternarios
- **Otros semiconductores**
 - Óxidos semiconductores
 - Semiconductores amorfos
 - Polímeros semiconductores
- **Otros materiales**
 - Dieléctricos, metales

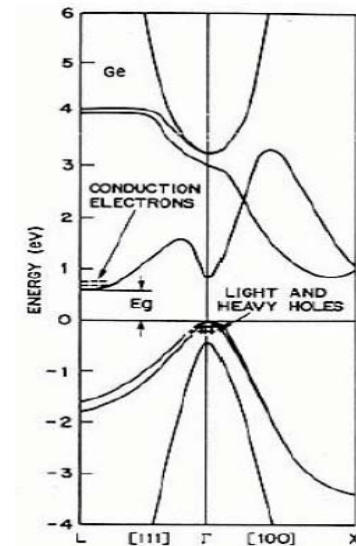
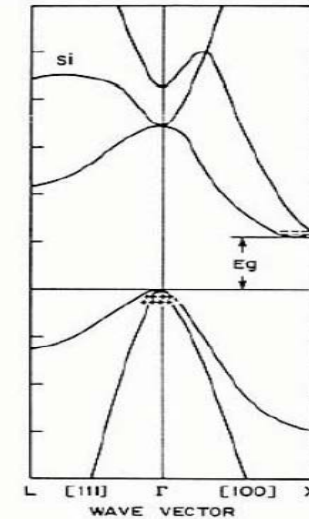
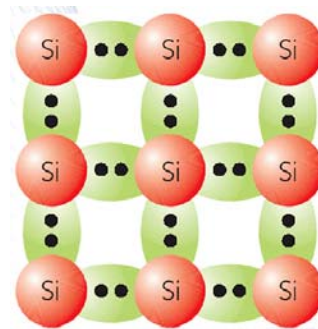
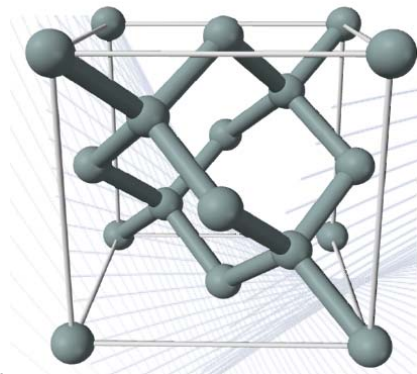
SEMICONDUCTORES ELEMENTALES

Silicio

- Material muy abundante
- Estable y resistente ($T_f = 1687 \text{ K}$)
- $E_g (T=300 \text{ K}) = 1.12 \text{ V}$ (se mantiene intrínseco a temperaturas más altas)
- Dieléctricos importantes (SiO_2 , Si_3N_4)
- Electrónica y microelectrónica de Si

Germanio

- $E_g (T = 300 \text{ K}) = 0.66 \text{ eV}$
- Crecimiento a temperaturas más bajas ($T_f = 1211\text{K}$)
- Alta movilidad de portadores (adecuado en dispositivos de alta velocidad)



• SEMICONDUCTORES ELEMENTALES

Algunos parámetros importantes:

Compuesto	Red	a (nm)	E_g (eV) _{300K}	m_e^*	m_h^*	μ_e (cm ² /Vs)	ϵ_r	n_i 300 K (cm ⁻³)
Si	FCC (diamante)	0.543	1.12 (i)	0.92/ 0.19	0.54/ 0.15	1450	11.9	$1.5 \cdot 10^{10}$
Ge	FCC (diamante)	0.565	0.66 (i)	1.57/ 0.082	0.28/ 0.04	3900	16.2	$2.3 \cdot 10^{13}$

En tecnología es importante conocer:

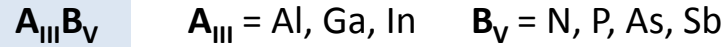
- Tipo de estructura
- Parámetro de red
- Valor y tipo de E_g
- Movilidad (μ_e)

Aplicaciones:

- **Silicio:** Electrónica, energía fotovoltaica
- **Germanio:** Fotodetectores y electrónica

SEMICONDUCTORES COMPUESTOS

COMPUESTOS III-V

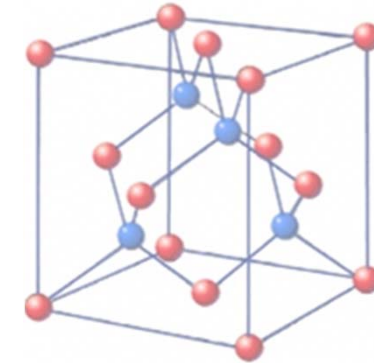


Ej: GaAs, GaSb, GaN, InP, InSb.....

Compuesto	$E_g(\text{eV})_{300\text{K}}$	m_e^*	$\mu_e (\text{cm}^2/\text{Vs})$	ϵ_r
AIP	2.45 (i)	-	-	-
AlAs	2.16 (i)	0.15	-	10.1
AlSb	1.58 (i)	0.12	200	14.4
GaN	3.4 (d)	-	900	-
GaP	2.26 (i)	0.82	110	11.1
GaAs	1.42 (d)	0.067	8500	13.1
GaSb	0.73 (d)	0.042	5000	15.7
InP	1.35 (d)	0.08	4600	12.4
InAs	0.36 (d)	0.023	83000	14.6
InSb	0.17 (d)	0.014	80000	17.7

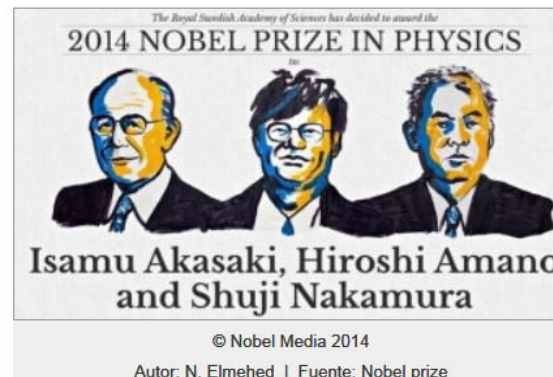
• SEMICONDUCTORES COMPUESTOS

- Estructura Zinc-Blenda (GaN wurtzita)
- Fácil clivado en (110) (Estructura diamante, fácil clivado en (111))
- Enlace con carácter parcialmente iónico
- La movilidad aumenta al decrecer el E_g
- Buenas propiedades de transporte



Aplicaciones:

- Buenas propiedades de transporte (electrónica de alta frecuencia), GaAs, InP
- Optoelectrónica (LEDs): GaAs, GaN, GaP, InP, baratos y buen rendimiento
- Fotodetectores (InSb)



SEMICONDUCTORES COMPUESTOS

COMPUESTOS II-VI


 $A_{II} = \text{Zn, Cd, Hg}$
 $B_{VI} = \text{O, S, Se, Te}$

Ej.: CdTe, ZnSe, CdSe, ZnO,...

Compuesto	E_g (eV)	m_e^*	μ_e (cm ² /Vs)	ϵ_r
ZnO	3.4 (d)	0.38	200	9
ZnS	3.7 (d)	0.4	165	8.3
ZnSe	2.7 (d)	0.17	530	9.1
ZnTe	2.25 (d)	0.17	530	10.1
CdO	2.4 (d)	0.14	200	-
CdS	2.4 (d)	0.24	340	9.5
CdSe	1.7 (d)	0.13	800	10
CdTe	1.44 (d)	0.1	1050	9.6
HgO	* (d)	-	-	-
HgS	* (<0 (d))	-	-	-
HgSe	* (<0 (d))	0.025	-	-
HgTe	* (<0 (d))	0.02	20000	-20

• SEMICONDUCTORES COMPUESTOS

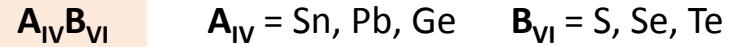
- Estructura zinc blenda o wurtzita
- Buenas propiedades ópticas (gap directo)
- Compuestos de Hg semimetales (?)

Aplicaciones:

- Detectores de IR (CdTe, HgTe)
- Dispositivos de fotovoltaicos (CdS)
- Sensores

SEMICONDUCTORES COMPUESTOS

COMPUESTOS IV-VI



Ej.: PbS, PbSe, PbTe, SnTe,...

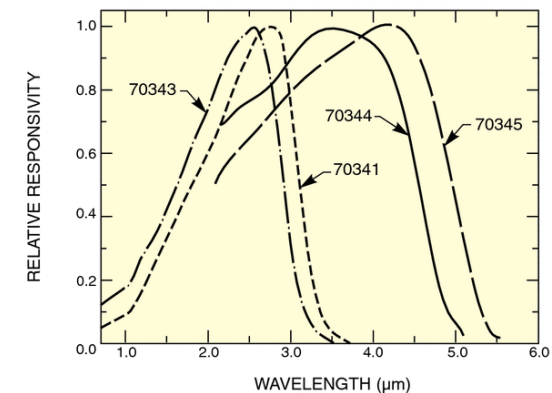
Compuesto	E_g (eV) _{300K}	m_e^*	μ_e (cm ² /Vs)	ϵ_r
SnS	1.1 (d)	-	-	-
SnSe	0.9 (d)	0.08	-	-
SnTe	0.19 (d)	0.07	800	1200
PbS	0.41 (d)	0.08	700	174
PbSe	0.28 (d)	0.05	1000	250
PbTe	0.32 (d)	0.041	6000	310

• SEMICONDUCTORES COMPUESTOS

- 5 electrones en promedio, enlaces s2p3
- Estructura de NaCl
- Valores de E_g muy pequeños y directos
- Enlace parcialmente metálico ($E_g \downarrow$; $\mu \uparrow$)
- ϵ_r elevada (poca interacción coulombiana con impurezas, $\mu \uparrow$ a $T \downarrow$)
- Casos particulares: SnO, PbO (óxidos metálicos con $E_g \uparrow$)

Aplicaciones:

- Detectores en el rango IR (PbS, PbSe)
- Fotoconducción (\downarrow resistencia cuando se expone a radiación IR).
PbS (1.3- 3.2 μm), PbSe (1.3-5.2 μm)



SEMICONDUCTORES COMPUESTOS

COMPUESTOS IV-IV



Ej: SiC, SiGe ($Si_{1-x}Ge_x$)

13	IIIA	14	IVA	15	VA	16	VIA		
5	10.81	6	12.011	7	14.007	8	15.999		
	B	C	N	O					
	BORO	CARBONO	NITRÓGENO	OXÍGENO					
13	26.982	14	28.086	15	30.974	16	32.065		
	Al	Si	P	S					
	ALUMINIO	SILICIO	FÓSFORO	AZUFRE					
30	65.38	31	69.723	32	72.64	33	74.922	34	78.96
	Zn	Ga	Ge	As	Se				
	CINCO	GALIO	GERMANIO	ARSENICO	SELENIO				
48	112.41	49	114.82	50	118.71	51	121.76	52	127.60
	Cd	In	Sn	Sb	Te				
	CADMIO	INDIO	ESTANO	ANTIMONIO	TELURO				
80	200.59	81	204.38	82	207.2	83	208.98	84	(209)
	Hg	Tl	Pb	Bi	Po				
	MERCURIO	TALIO	PLOMBO	BISMUTO	POLONIO				

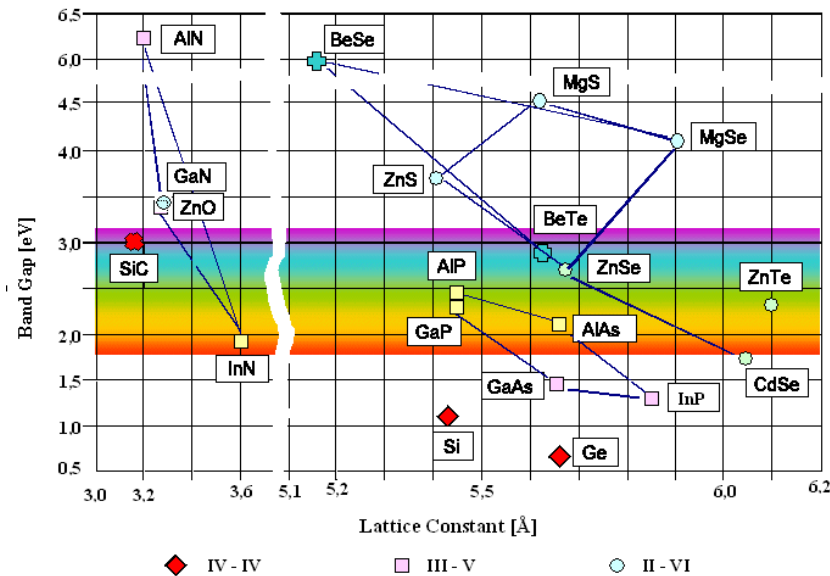
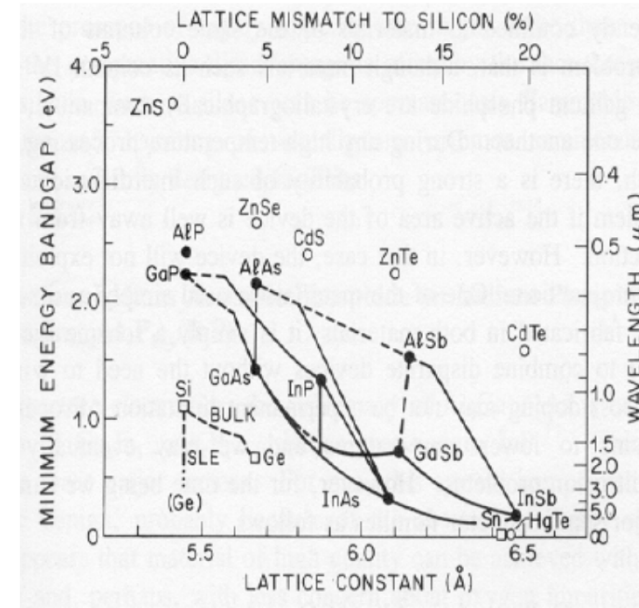
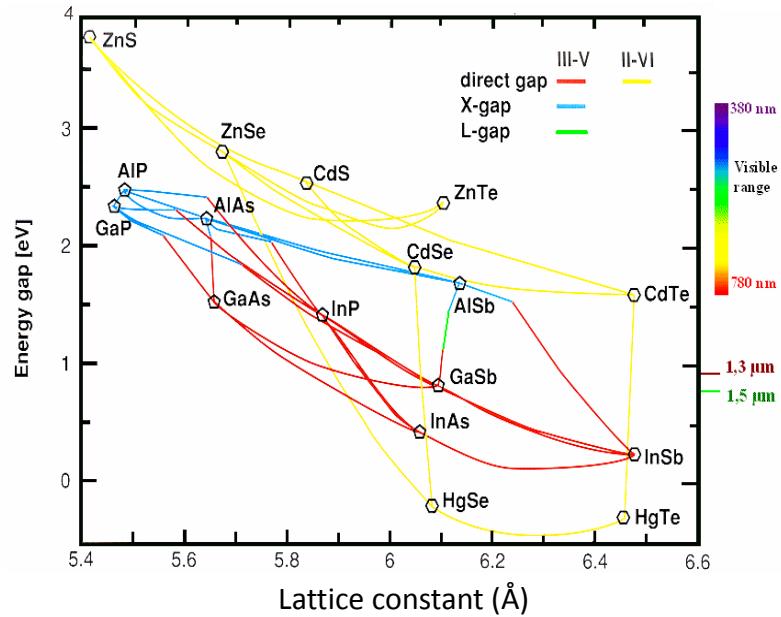
SiC:

- Politipos (3C SiC, 4H SiC, 6H SiC) cúbica + hexagonal
- ↑ dureza, resistentes a T (2700°C)
- Aplicaciones eléctricas: diodos alta tensión

Si_{1-x}Ge_x:

- Crecimiento por capas tensionadas
- Aplicaciones en dispositivos más rápidos

SEMICONDUCTORES COMPUESTOS



SEMICONDUCTORES COMPUESTOS

COMPUESTOS TERNARIOS Y CUATERNARIOS

Variación de la fracción de los elementos presentes en el compuesto \Rightarrow distintos parámetros de red o E_g
Requieren de gran control durante el crecimiento.

Ternario:

Ej. $A_xB_{1-x}C$ con A y B del grupo III y C del grupo V

El parámetro de red del ternario suele seguir la Ley de Vegard:

Ej. : $In_xGa_{1-x}As$

$$a(In_xGa_{1-x}As) = x \cdot a_{InAs} + (1-x) \cdot a_{GaAs}$$

Para calcular el E_g suele emplearse una relación empírica:

$$E_g(A_xB_{1-x}C) = E_{g0} + bx + cx^2$$

E_{g0} del binario de menor gap, b y c parámetros de ajuste.

Posibilidad de variar entre E_g directo e indirecto

Cuaternario:

Ej. $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ con A y B del grupo III y C y D del grupo V

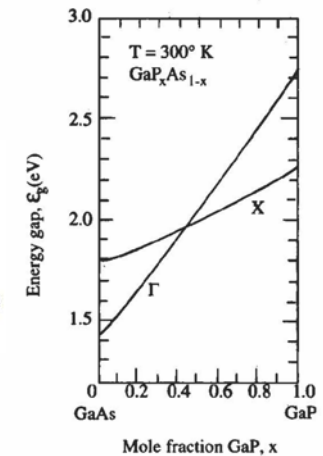
$(Al_xGa_{1-x}As_yP_{1-y})$



GaP – indirecto

GaAs – directo

$$E_g = 1.424 + 1.150x + 0.176x^2$$



• SEMICONDUCTORES COMPUESTOS

ALGUNOS SISTEMAS TERNARIOS Y CUATERNARIOS

- **$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$** :
 - Combina propiedades de AlAs y GaAs (parámetros de red parecidos)
 - Intervalo de energía directo (buena emisión luminiscente en VIS), alta movilidad, buena miscibilidad
 - Inconvenientes: Afinidad Al-O puede degradar prop. eléctricas, alta recombinación superficial
 - Difícil pasivación superficial
 - AlGaAs/GaAs base de dispositivos optoelectrónicos (detectores y fuentes de luz en el VIS, fototransistores)
- **$\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$** : LEDs en el rango visible
- **$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$** :
 - Se ajusta bien al parámetro de red del InP
 - Sin Al y con baja recombinación superficial (comienza a sustituir al $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ en muchos dispositivos)
 - Buena movilidad y emisión óptica adecuada para comunicaciones (1.3 – 1.5 μm).
 - Inconvenientes: Elevado precio y dificultad de crecimiento. InP se evapora a 360 °C

• SEMICONDUCTORES COMPUESTOS

- **Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}** (combinación de GaAs, InSb)
 - Variación del parámetro de red entre 0.565 – 0.647 nm
 - E_g directos entre 0.18 y 1.43 eV (T=300K)
 - Alta movilidad (ya que ↓E_g) entre 6000 – 80000 cm²/Vs
 - Inconvenientes: dificultad de fabricación, elevadas corrientes de pérdidas (requiere refrigeración)
- **Cd_xZn_{1-x}Te** (CdTe y ZnTe).
 - Variación de E_g entre 1.4 y 2.2 eV (T = 300 K)
 - Detector de radiación, rayos x y γ.
- **Cd_xHg_{1-x}Te**
 - Se crece sobre sustratos de CdTe (difíciles de obtener con elevada pureza).
 - En los compuestos con ↑Hg ⇒ E_g ≈ 0
 - Aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos (IR)
 - Inconvenientes: requiere refrigeración, no muy buenas prop. mecánicas, presencia de Hg.

• SEMICONDUCTORES COMPUESTOS

SEMICONDUCTORES DE GAP ANCHO

- **ZnO** (II-VI), E_g (300 K) = 3.3 eV directo,

Electrónica, optoelectrónica, piezoeléctrico, luminiscente a TA..., resistente a las altas temperaturas, operación a potencias elevadas

- **GaN** (III-V), E_g (300 K) = 3.4 eV (d), absorción elevada

LEDs-UV, laser violeta basado en GaN

Base de sistemas ternarios y cuaternarios AlGaN, InGaN...

SEMICONDUCTORES DE GAP ESTRECHO

PbSe (0.27 eV) , PbS (0.41 eV), PbTe (0.31 eV), InAs (0.36 eV), InSb (0.17 eV)

Aplicaciones: Detectores infrarrojo, termoelectricidad

• OTROS SEMICONDUCTORES

ÓXIDOS SEMICONDUCTORES

Ej: SnO_2 (3.6 eV), In_2O_3 (3.6 eV), TiO_2 (3.2 eV), Ga_2O_3 (4.8 eV),...

ITO (indium-tin oxide) $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, $n \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $\rho \sim 10^{-4} \Omega\text{cm}$

Conductores transparentes (**TCO-Transparent Conducting Oxides**).

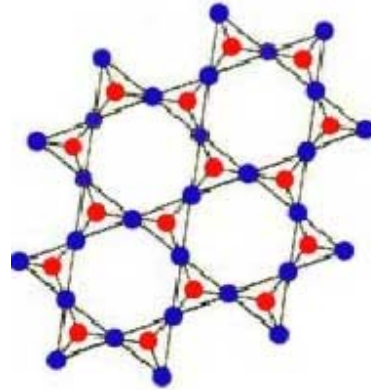
- Vacante de oxígeno actúa como dador → favorece la conductividad
- E_g elevado → transparentes en el VIS

Facilidad de modificar sus propiedades mediante dopado.

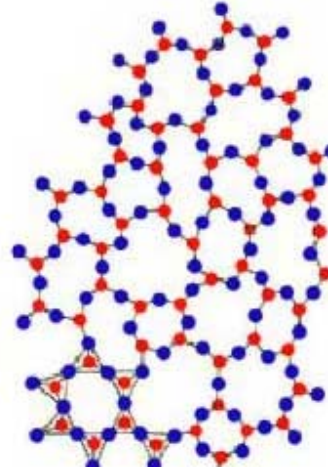
Aplicaciones fotovoltaicas, recubrimientos reflectantes IR, sensores de gases....

• OTROS SEMICONDUCTORES

SEMICONDUCTORES AMORFOS



Cristal



Amorfo (orden local, enlaces)

Modelo de red aleatoria continua:

Se mantiene el carácter tetraédrico de los enlaces Si. El carácter amorfo lo induce la distorsión.

Se puede variar el carácter amorfo.

Baja movilidad ($\mu_n \sim 10-20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), buena absorción, dificultad de dopado.

Aplicaciones: células solares (bajo rendimiento y precio), transistores de película delgada, fotoconductores

Ej.: Si o Ge amorfos con enlace tetraédrico (α -Si, α -Ge). α -Si, α -Si:H

α -Si: células solares ($E_g \sim 1.55 \text{ eV}$), baja eficiencia.

• OTROS SEMICONDUCTORES

SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS

The Nobel Prize in Chemistry 2000



Alan J. Heeger
Prize share: 1/3



Alan G. MacDiarmid
Prize share: 1/3



Hideki Shirakawa
Prize share: 1/3

Premio Nobel de Química 2000
“Descubrimiento y desarrollo de polímeros conductores”

The Nobel Prize in Chemistry 2000 was awarded jointly to Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid and Hideki Shirakawa *“for the discovery and development of conductive polymers”*.

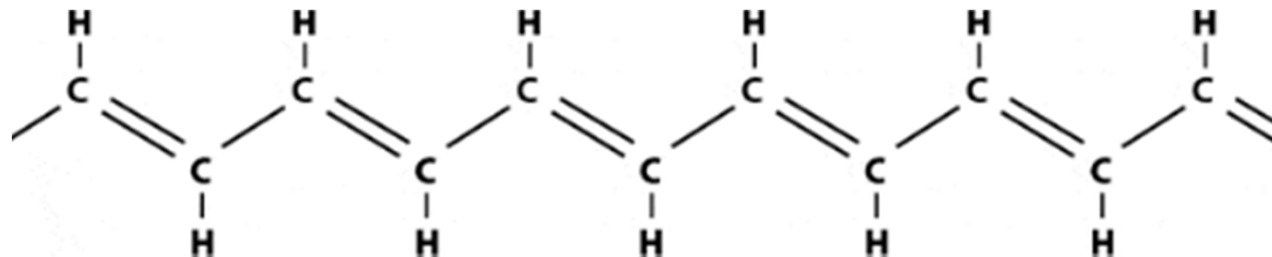
Photos: Copyright © The Nobel Foundation

• OTROS SEMICONDUCTORES

POLÍMEROS SEMICONDUCTORES

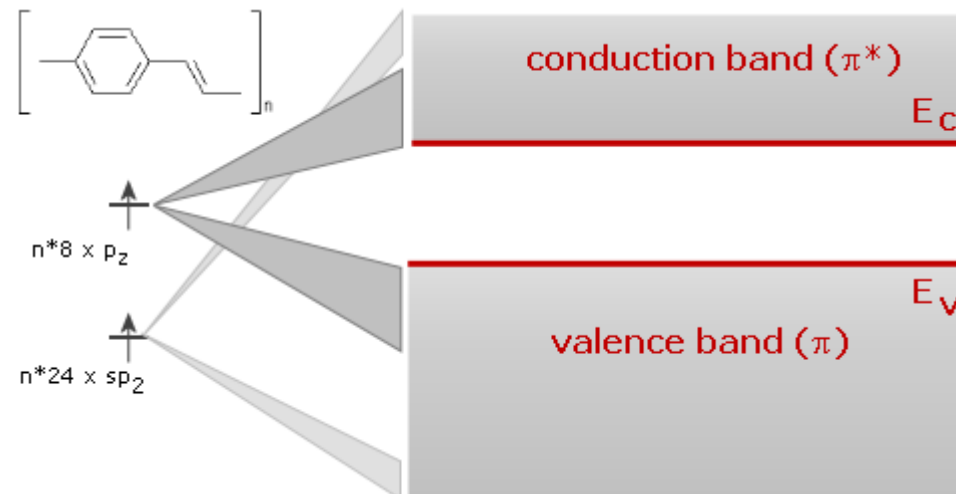
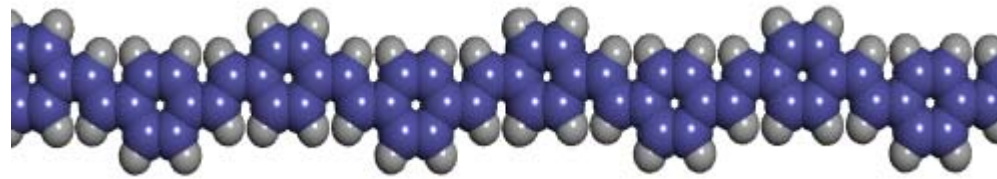
- Carga eléctrica atrapada en un nivel, electrónico, material aislante
- Salto de carga eléctrica a lo largo de la cadena (*hopping*) \Rightarrow conductividad ($\pi \rightarrow \pi^*$)
- También pueden conducir por transferencia de carga
- La conductividad depende del tipo de hibridación de los orbitales s-p del C.
- Estructura de bandas similar a la de un semiconductor de gap estrecho
- Posibilidad de dopado (I⁻, As...)

Ej: Polietileno, poliacetileno, PEDOT...



poliacetileno

• OTROS SEMICONDUCTORES



• OTROS MATERIALES ELECTRÓNICOS

DIELÉCTRICOS

Aislantes basados en Si (microelectrónica de Si)

- Óxidos nativos (SiO_2)

- Nitruros (Si_3N_4)

(aislantes importantes para MOS, p.ej, con buen parámetro de ajuste)

Pasivación de superficie:

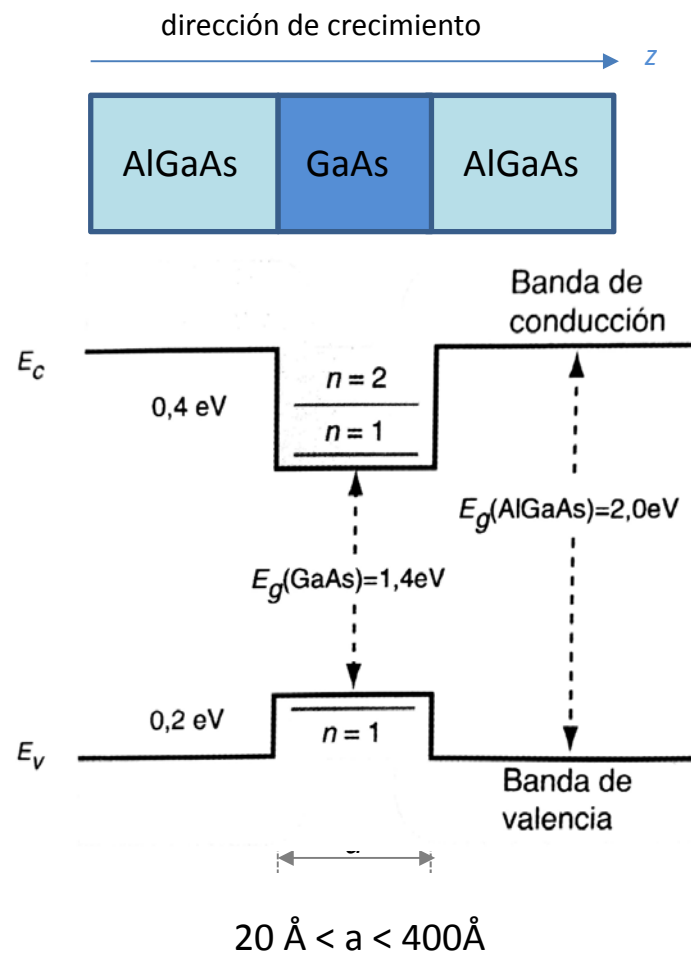
- Tratamientos químicos para reducir recombinación de portadores en superficie

• MICROESTRUCTURAS SEMICONDUCTORAS

- **Heterouniones**
- **Pozos cuánticos**
- **Superredes**
- **Hilos y puntos cuánticos**
- **Nanomateriales electrónicos (tema 8)**

• HETEROUNIONES Y POZOS CUÁNTICOS

- **Homounión:** Unión formada por un único semiconductor pero con diferente dopado (Ej: p/n)
- **Heterounión:** Unión de dos materiales semiconductores con diferente E_g



$$E_g(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As})_{x=0.3} = 2 \text{ eV}$$

$$E_g(\text{GaAs}) = 1.4 \text{ eV}$$

e^- de BC (GaAs) \Rightarrow barrera de 0.4 eV

h^+ de BV (GaAs) \Rightarrow barrera de 0.2 eV

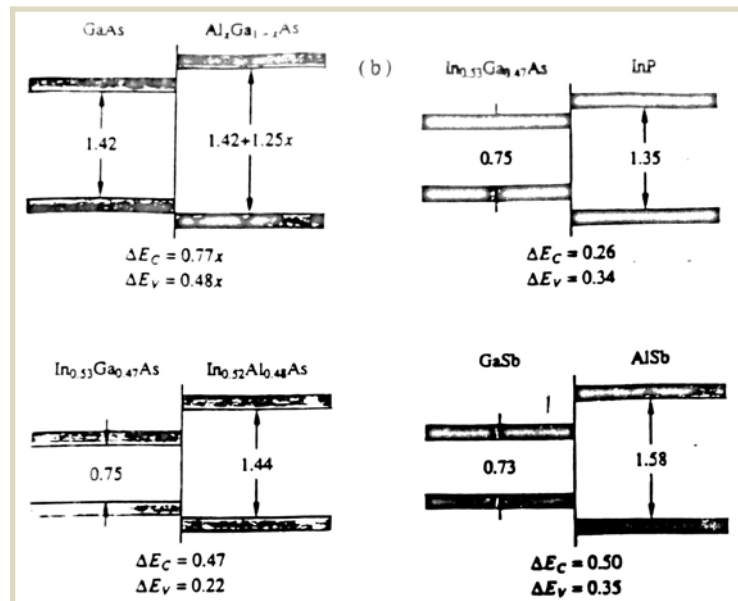


Movimiento limitado en z , pero libre en x, y

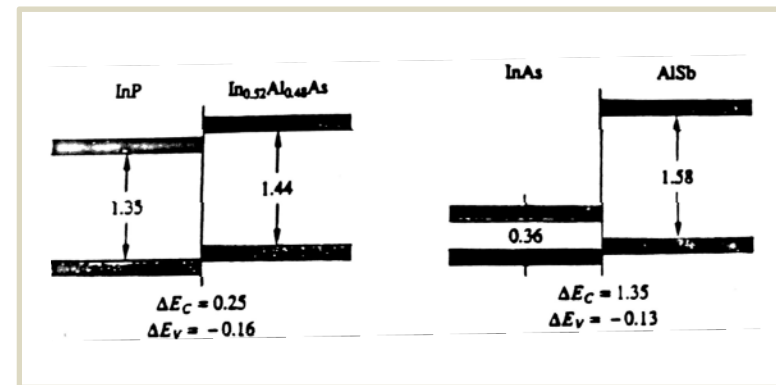
• HETEROUNIONES Y POZOS CUÁNTICOS

Tipos de Heterouniones:

- **Tipo 1:** E_C y E_V del material de menor gap, caen dentro del E_g del material con mayor gap.
- **Tipo 2:** E_C o E_V del material de menor gap, caen dentro del E_g del material con mayor gap



TIPO 1



TIPO 2

En función del dopado:

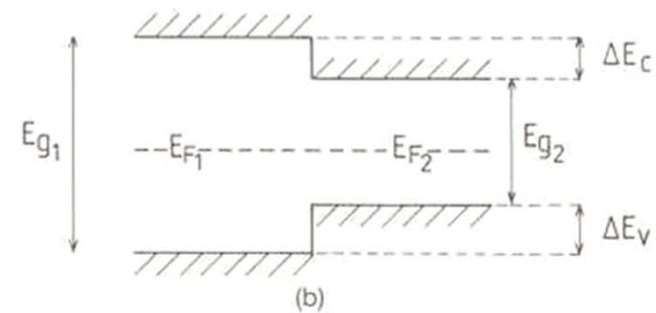
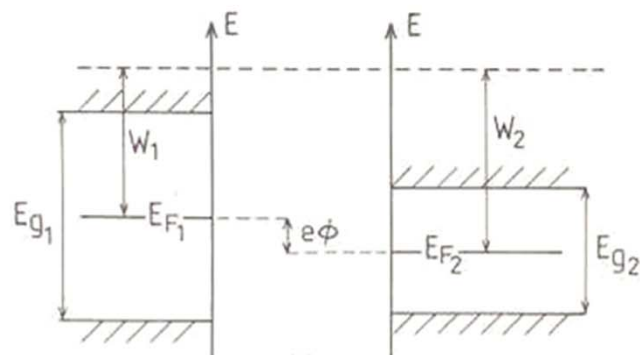
- **Heterounión isotipo:** Mismo dopado (nN, pP)
- **Heterounión anisotipo:** Dopado variable (nP, Np)

• HETEROUNIONES Y POZOS CUÁNTICOS

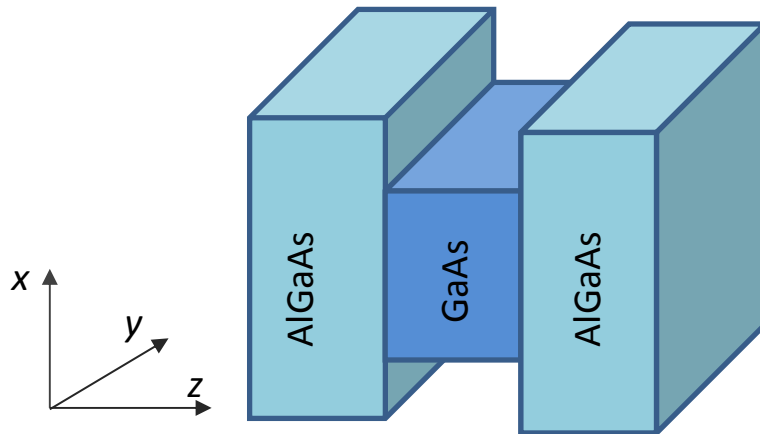
- Crecimiento controlado (MBE)
- Componentes con parámetro de red similar
- Aplicaciones optoelectrónicas (MODFET, transistor bipolar,...)

En general se trabaja con compuestos **III-V**

- Cinética de crecimiento bien conocida
- Elevada discontinuidad E_g
- Baja m^* y elevada μ
- Fácil dopado



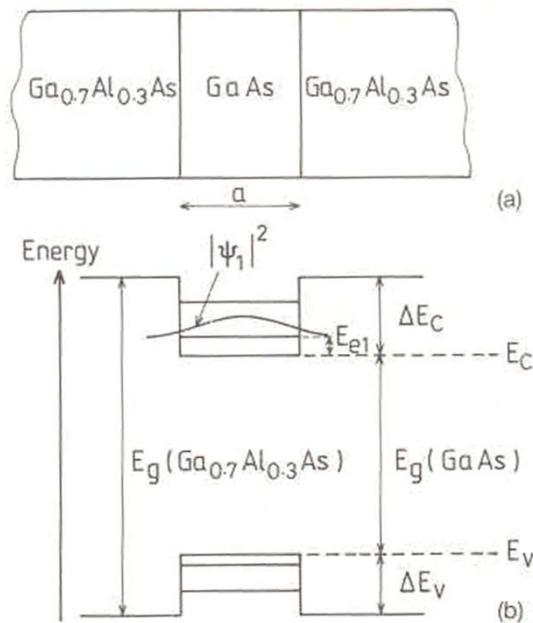
HETEROUNIONES Y POZOS CUÁNTICOS



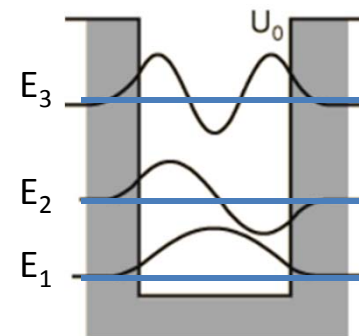
Suponiendo tipo n, en el GaAs:

Los e^- se mueven libremente en x, y

Los e^- están confinados en $z \Rightarrow$ **Pozo de potencial**



Quantización de niveles (en la dirección z):



$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e a^2} n^2 \quad n = 1, 2, \dots$$

m_e : masa efectiva de e^- en el pozo (GaAs)

a : anchura del pozo

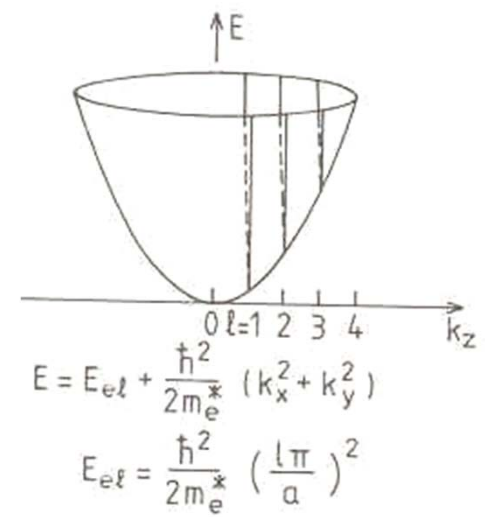
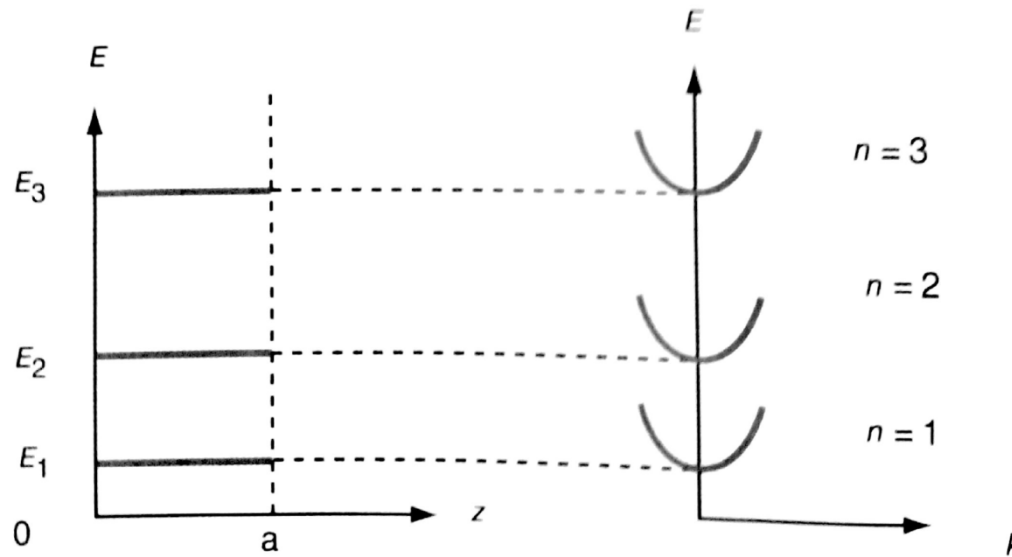
Si $\downarrow a, \downarrow m_e \Rightarrow \uparrow$ Efectos cuánticos

HETEROUNIONES Y POZOS CUÁNTICOS

Dirección z : e- confinados (E_n)

Direcciones x, y: e- libres (pero con m^*)

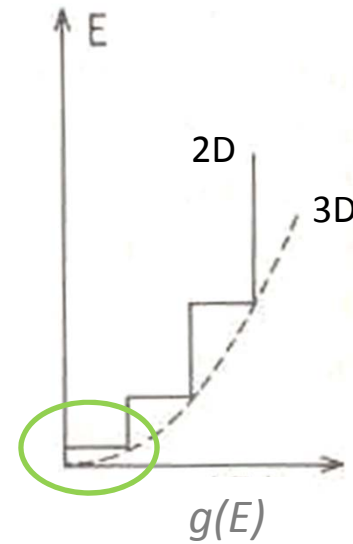
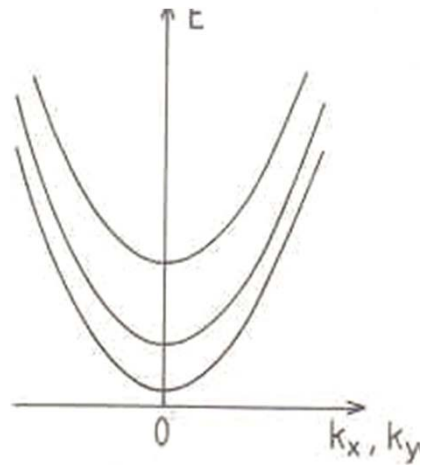
$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m_e} (k_x^2 + k_y^2) + E_n$$



El estado de menor energía (sin nodos) es el más confinado, con Ψ más localizada.

• HETEROUNIONES Y POZOS CUÁNTICOS

Densidad de estados



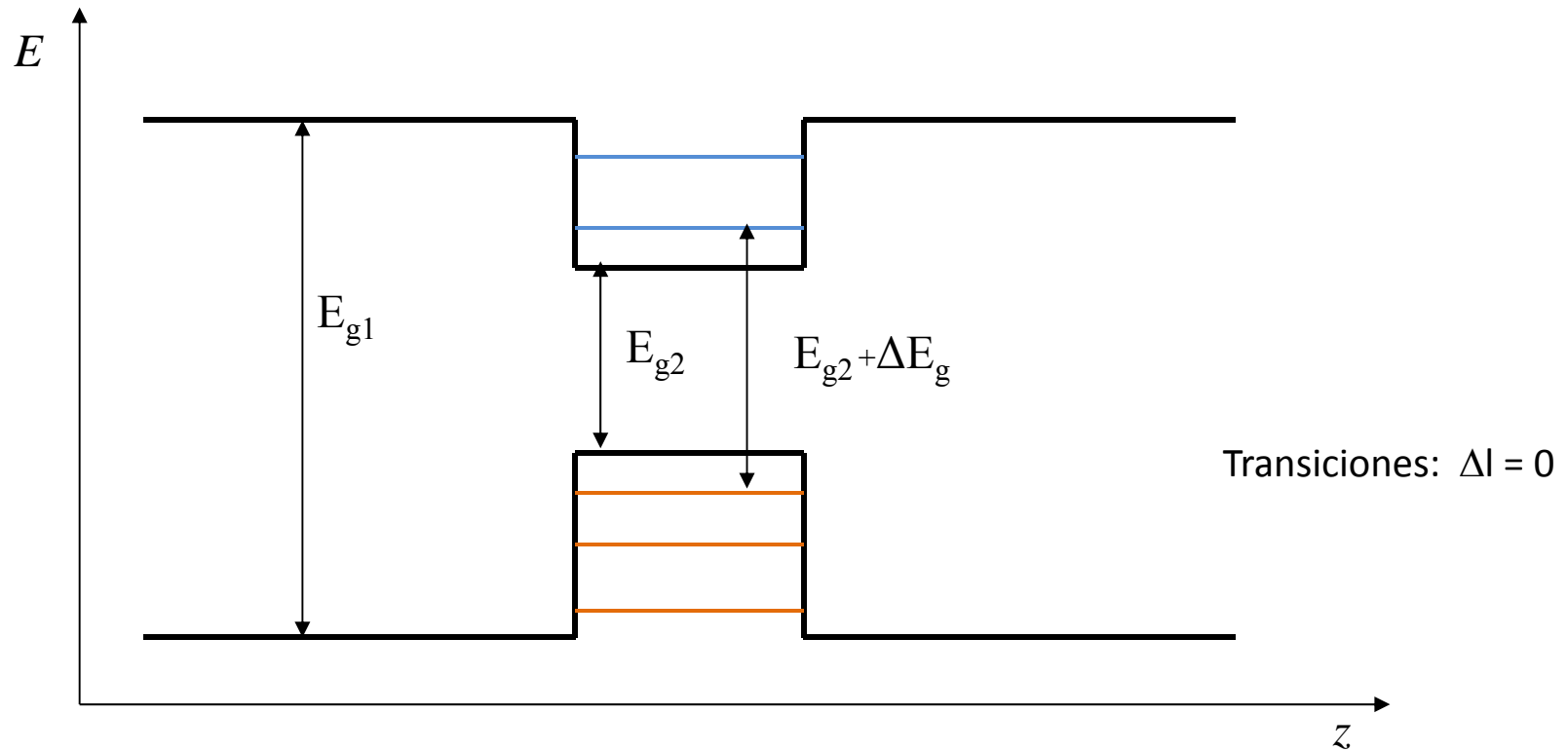
$$g_{2D}(E) = \frac{m_e}{\pi\hbar^2}$$

3D: D.O.S es proporcional a $E^{1/2}$

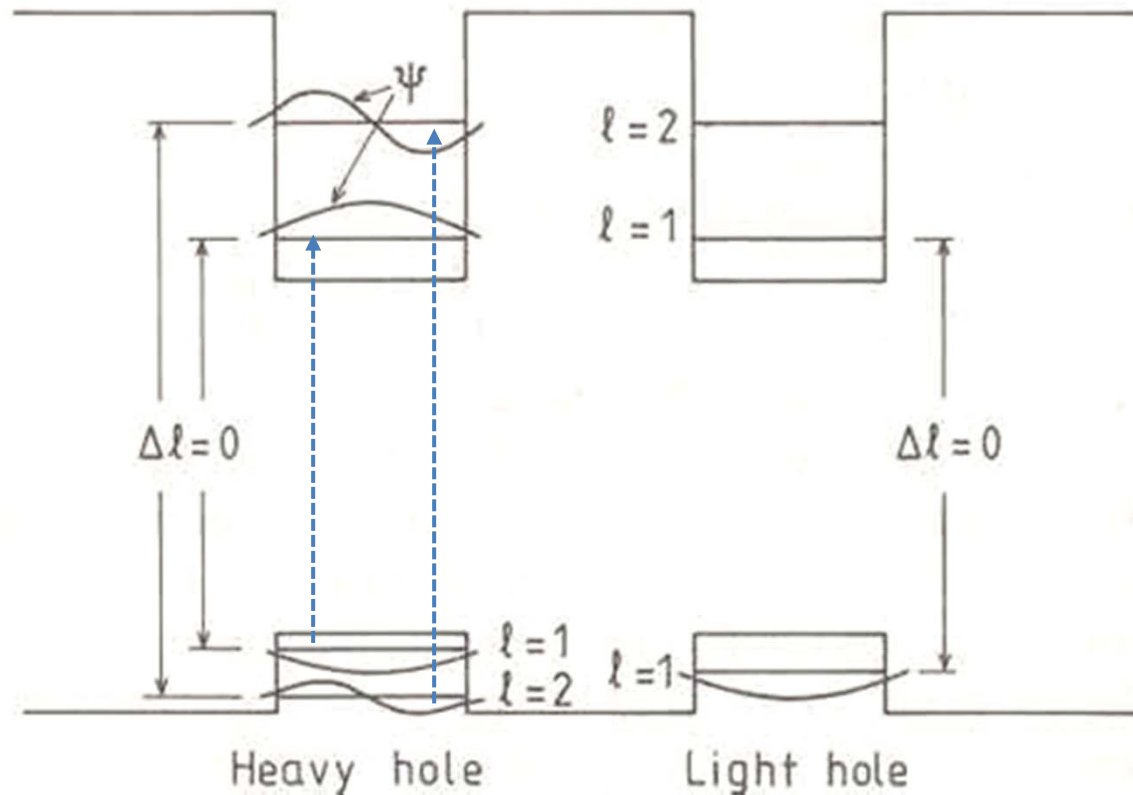
2D: D.O.S es contante para cada energía E_n (debido al confinamiento en z). Función escalonada

D.O.S en el fondo de BC deja de ser nula.

• HETEROUNIONES Y POZOS CUÁNTICOS



- El borde de absorción aumenta respecto al del semiconductor original, debido a los efectos de tamaño.



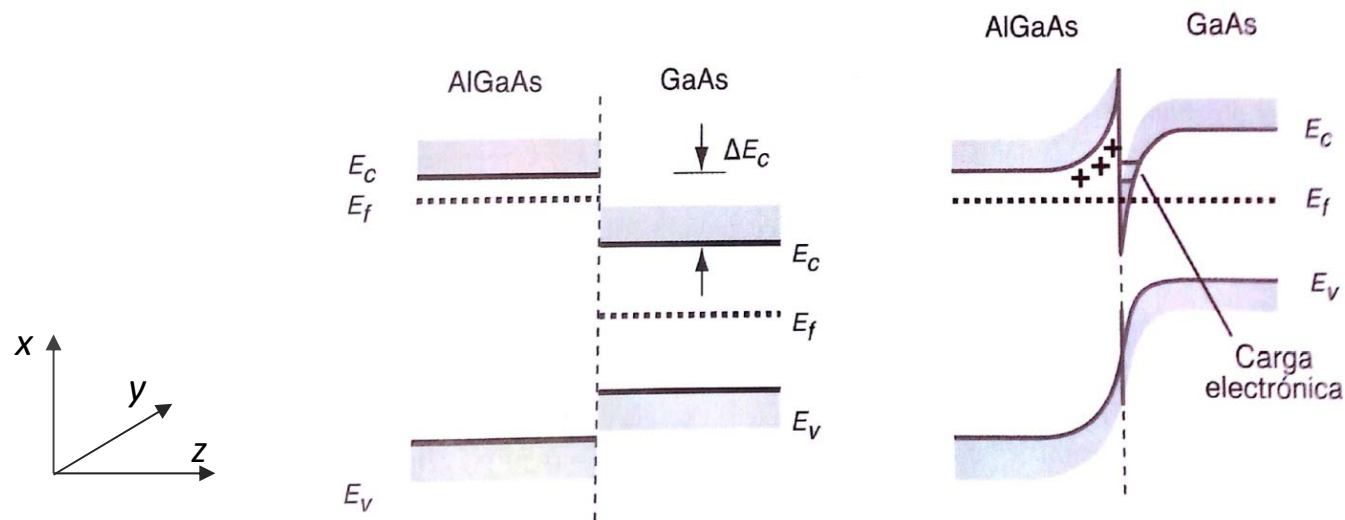
- Transiciones: $\Delta l = 0$
- Las posiciones de los niveles dependen del semiconductor y de la anchura del pozo, por lo que pueden modificarse en función de las propiedades ópticas requeridas.

• HETEROUNIONES Y POZOS CUÁNTICOS

Heterouniones moduladas en dopaje

- El dopado induce un doblado de bandas.

Ej: Heterounión de AlGaAs (dopado tipo n) y GaAs intrínseco.



- Trasvase de carga de átomos donadores en AlGaAs a GaAs.
- Campo eléctrico y doblado de bandas en la zona de la intercara (carga libre acumulada en región $\sim 10^{1-2} \text{Å}$).
- Formación de pozo cuántico triangular en la intercara \rightarrow confinamiento de electrones en z
- Alta movilidad de los electrones en la intercara, plano x y, sin impurezas (MODFET de alta frecuencia)

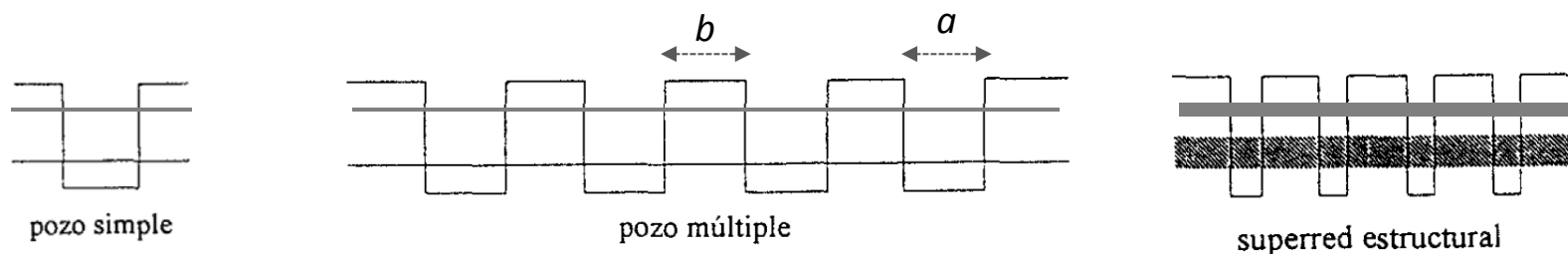
• POZOS CUÁNTICOS MÚLTIPLES Y SUPERREDES

Pozos Cuánticos Múltiples:

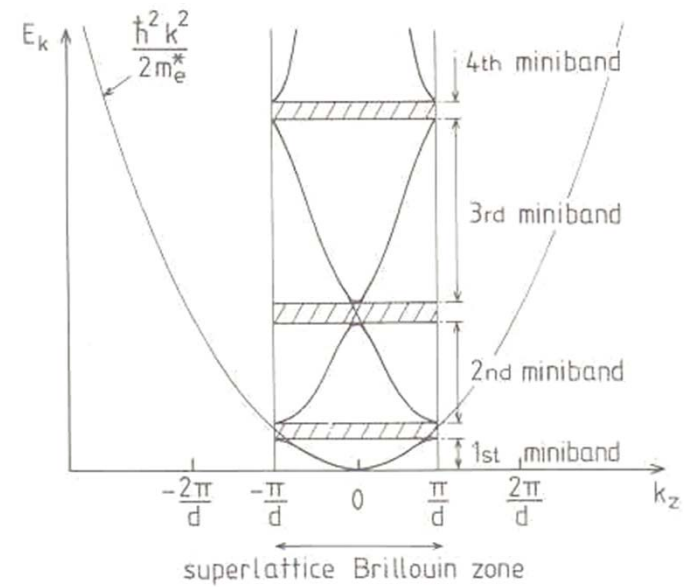
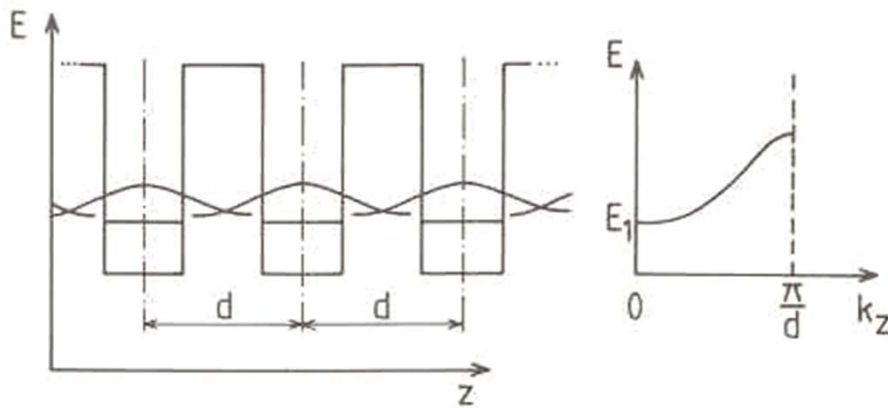
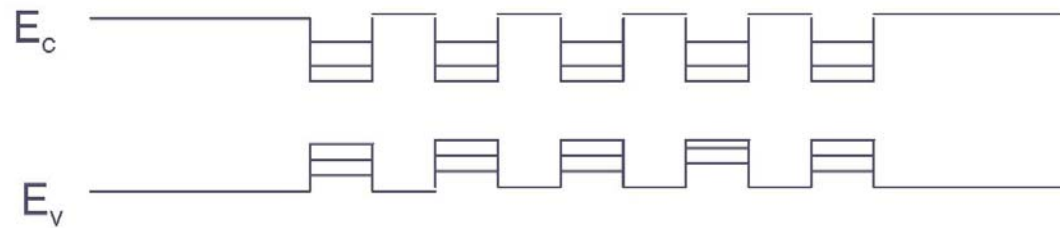
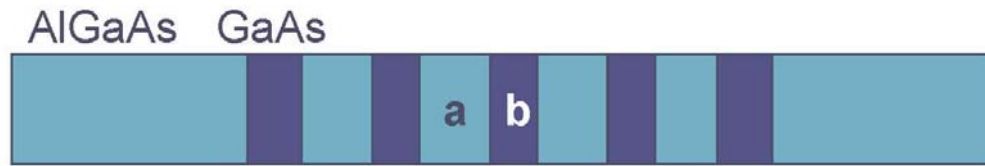
- Unión de múltiples pozos cuánticos separados por barreras de potencial
- El espectro de niveles de energía es similar al de un pozo individual, excepto por ligeras variaciones
- Multiplican la respuesta del material (ej: fotodetectores de IR).

Superred:

- Unión de múltiples pozos cuánticos (anchura a) separados por barreras de potencial (anchura b) con $b < a$
- Solapamiento de funciones de onda de electrones en sucesivos pozos.
- Las energías permitidas para los electrones forman bandas de energía.
- Periodo de la superred $d = a + b$ (superior a parámetro de red del semiconductor \rightarrow minibandas)



• POZOS CUÁNTICOS MÚLTIPLES Y SUPERREDES



• PUNTOS CUÁNTICOS E HILOS CUÁNTICOS

Puntos cuánticos: estructuras 0D

Hilos cuánticos: estructuras 1D

