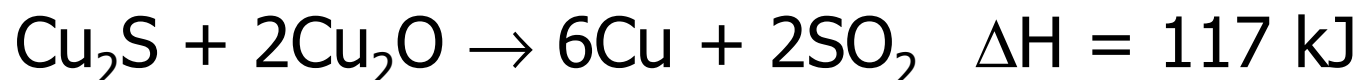




TECNOLOGIA DEL RAME: CONVERSIONE DELLE METALLINA



- Processi chimici di conversione:



- Rame grezzo (98% di purezza), presenti residui di Cu_2O con colorazione scura (rame nero).
- Impurezze metalliche del rame:
 - Ni, Sn e Co in gran parte si allontanano nella scoria;
 - Bi, Pb, Zn, Fe reagiscono ed in parte si allontanano;
 - Au, Ag, Pt non reagiscono e restano nel rame.



TECNOLOGIA DEL RAME: AFFINAZIONE TERMICA DEL RAME GREZZO

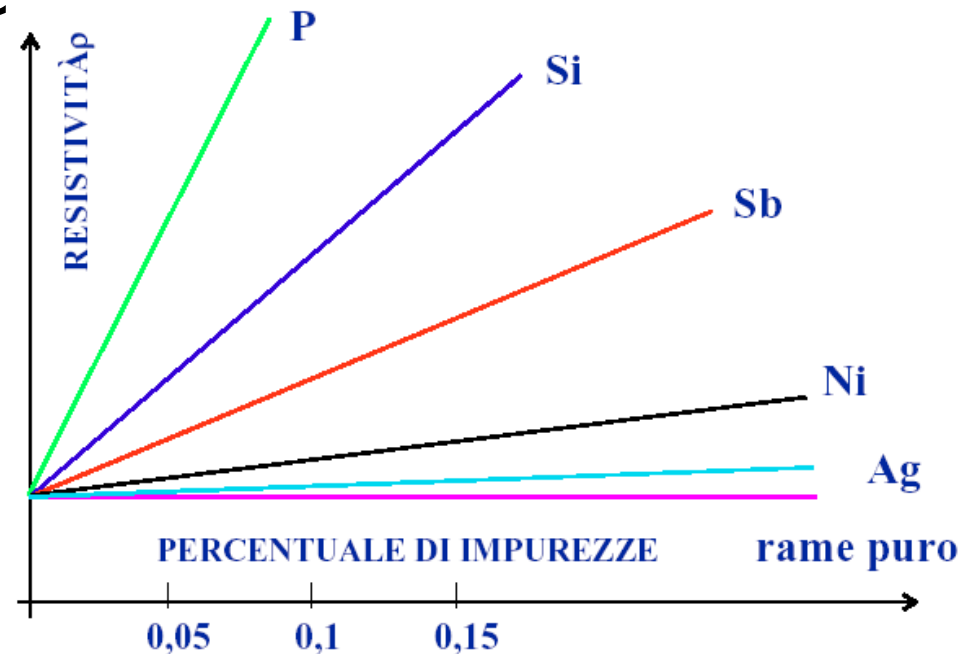
- La purezza del rame grezzo (98 %) non è adatta per usi tecnologici.
- L'affinazione termica è un processo in forno a due stadi:
 - 1) il rame grezzo fuso è posto in atmosfera ossidante, che produce una scoria contenente i metalli meno nobili;
 - 2) si sottopone quindi il rame fuso ad atmosfera riducente (H_2 e CO) per ridurre i residui di solfuro ed ossido di rame.
- La purezza del rame così ottenuto è circa il 99 %, non ancora soddisfacente per l'uso come conduttore elettrico.
- Questo rame (anodi di rame) è la materia prima della raffinazione elettrolitica



TECNOLOGIA DEL RAME: RAFFINAZIONE ELETTROLITICA DEL RAME



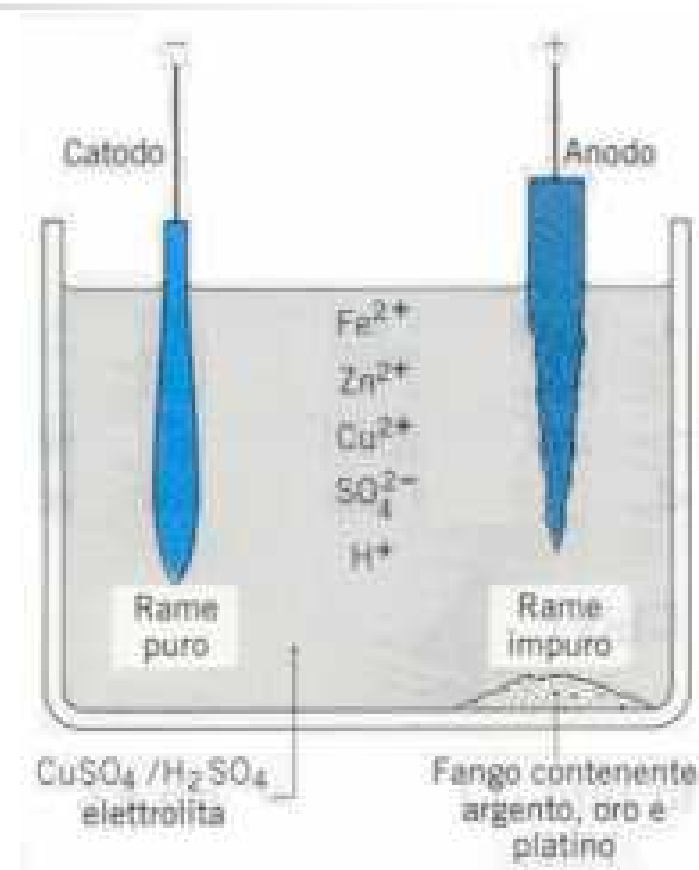
- Necessità di purezza così spinta per il rame elettrotecnico.





TECNOLOGIA DEL RAME: RAFFINAZIONE ELETTROLITICA DEL RAME

- Condizioni del bagno elettrolitico:
- $\text{H}_2\text{SO}_4 \sim 200 \text{ g/l}$; $\text{Cu}^{+2} \sim 20 \text{ g/l}$
- $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$
- Anodo (polo +): rame da raffinare:
- Catodo (polo -): lastra di rame purissimo
- Tensione di funzionamento: 0.3 V
- Densità di corrente utilizzata: 150-300 A/m²
- Reazioni di elettrodo:
 - Anodo (ossidazione): $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{+2} + 2e^-$
 - Catodo (riduzione): $\text{Cu}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$





TECNOLOGIA DEL RAME: RAFFINAZIONE ELETTROLITICA DEL RAME

- Conseguenze della raffinazione elettrolitica:
 - Le impurezze meno nobili (Fe, Zn) vanno in soluzione all'anodo ma non si depositano al catodo (non possono inquinare le lastre catodiche)
 - Le impurezze più nobili (Au, Pt, Ag) non vanno in soluzione all'anodo e formano i fanghi anodici (materiali di pregio).
 - Le impurezze date da composti non vanno in soluzione ma entrano nei fanghi; il Cu_2O reagisce con H_2SO_4 e ne produce impoverimento; esso va rigenerato periodicamente.
- Purezza ottenuta col processo elettrochimico: 99.96-99.98 %.
- Il rame così ottenuto, fuso in ambienti esenti da O_2 , prende il nome di Cu-OF (rame oxygen free).

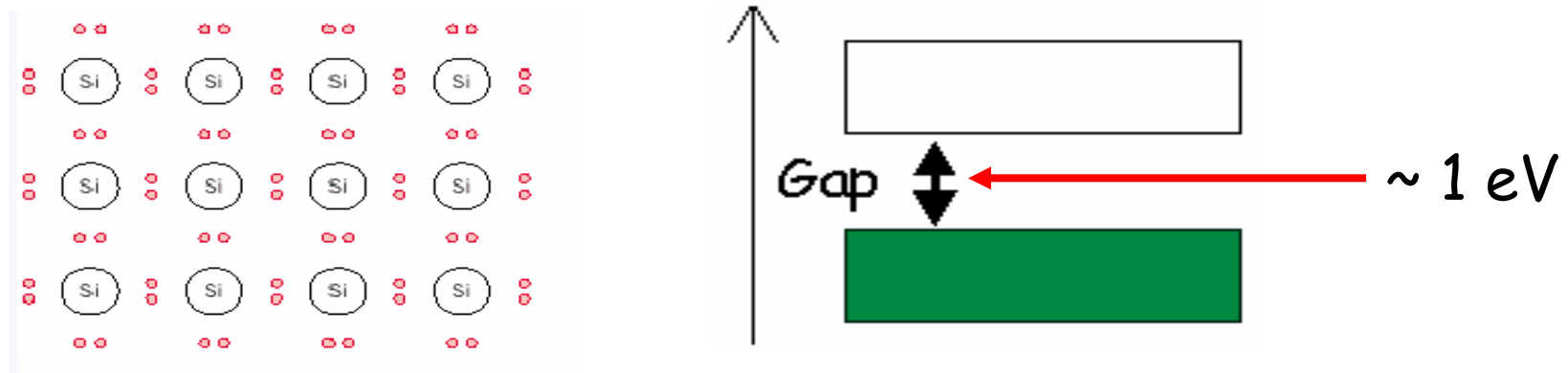


SEMICONDUTTORI

- Solidi covalenti con *conducibilità elettrica* intermedia tra quella dei conduttori e degli isolanti.
- Fino agli anni 50 erano poco usati
- Scoperta nel 1947 del transistor fatta da Bardeen, Shockley e Brattain (Premio Nobel per la fisica nel 1956).
- Dispositivo allo **stato solido** in grado di amplificare e di funzionare come interruttore (poteva sostituire le valvole).
- Il grande successo è dovuto alle continue miniaturizzazione dei dispositivi (tecnologia dei materiali) oggi nell'ordine di $0.1 \mu\text{m}$.



SEMICONDUTTORI

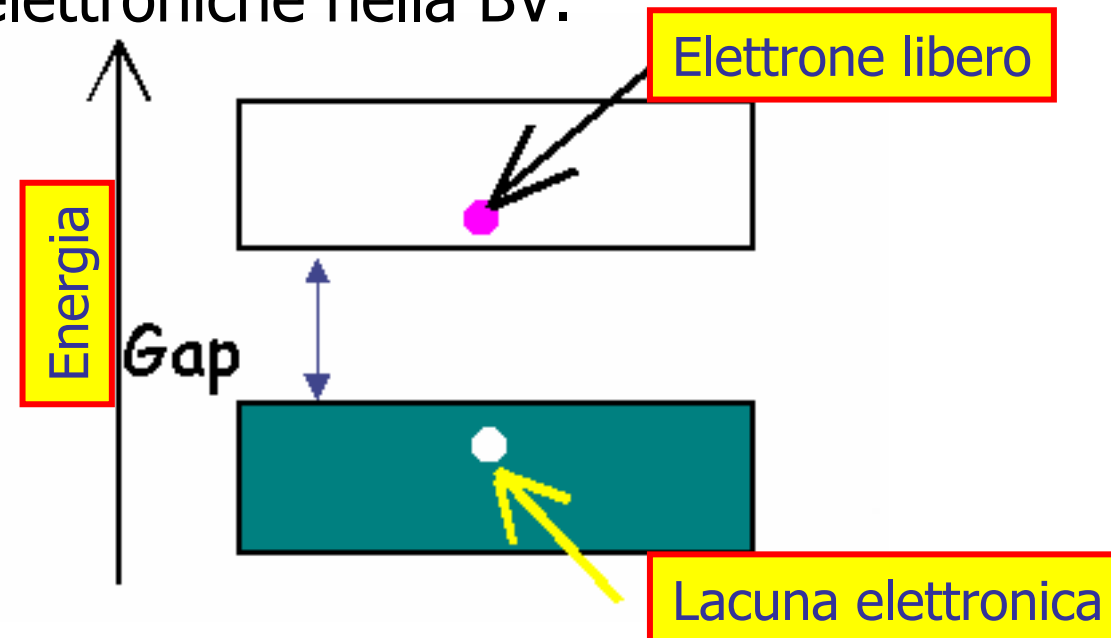


- Nei semiconduttori gli atomi sono legati tra loro con legami covalenti
- Nei semiconduttori BV e BC sono separate da un gap di energia E_g non molto elevato ($\sim 1-2$ eV).



SEMICONDUTTORI INTRINSECI

- I semiconduttori puri sono detti intrinseci. E_g non molto elevata $\Rightarrow$ un certo numero di e^- viene eccitato termicamente nella BC a 300 K (T ambiente) .
- Portatori di carica nei semiconduttori: elettroni liberi nella BC e lacune elettroniche nella BV.

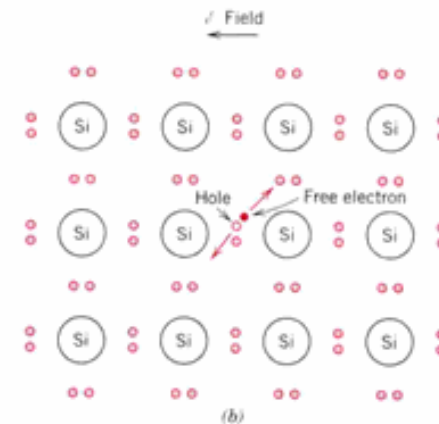
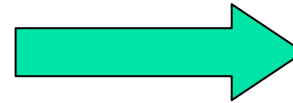




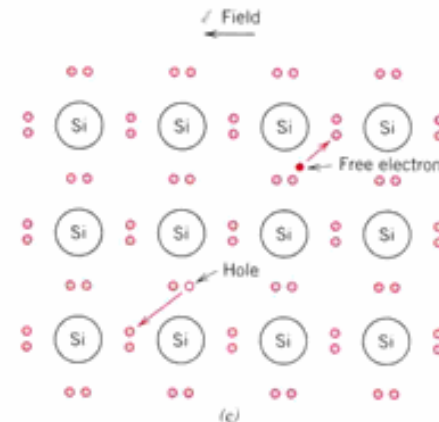
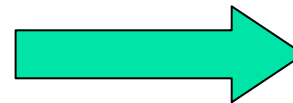
LACUNE ED ELETTRONI LIBERI



Creazione di una
coppia elettrone-lacuna



Movimento della coppia
elettrone-lacuna



I portatori di carica sono soggetti a ricombinazione



SEMICONDUTTORI INTRINSECI: CONDUCIBILITÀ



- **Elettroni liberi**: concentrazione n (elettroni/m³), mobilità μ_e (Vsm⁻²) e carica trasportata e (1.6x10⁻¹⁹ coul)
- **Lacune elettroniche**: concentrazione p (lacune/m³), mobilità μ_p (Vsm⁻²) e carica trasportata e (1.6x10⁻¹⁹ coul)

$$\sigma = ne\mu_e + pe\mu_p$$

- Nei semiconduttori intrinseci $n = p = n_i$ e quindi

$$\sigma = n_i e (\mu_e + \mu_p)$$

- n_i dipende dalla temperatura e dal energia di gap E_g . Per determinare tale concentrazione occorre utilizzare la distribuzione di Fermi-Dirac.



CONCENTRAZIONI DEI PORTATORI DI CARICA INTRINSECI (n e p)



- La concentrazione di elettroni presenti tra E ed E+dE è data dal prodotto della densità di stati tra E e E+dE per la probabilità di occupazione f(E) (distribuzione di Fermi-Dirac)

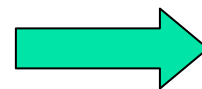
$$n = \int_{E_C}^{E_{top}} N(E) f(E) dE$$

E_C = fondo della BC

E_{top} = top della BC

Densità efficaci degli stati nella BC e sono $f(T)$

Risultato della integrazione per T tali che $E - E_F \gg kT$



$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right)$$



CONCENTRAZIONI DEI PORTATORI DI CARICA INTRINSECI



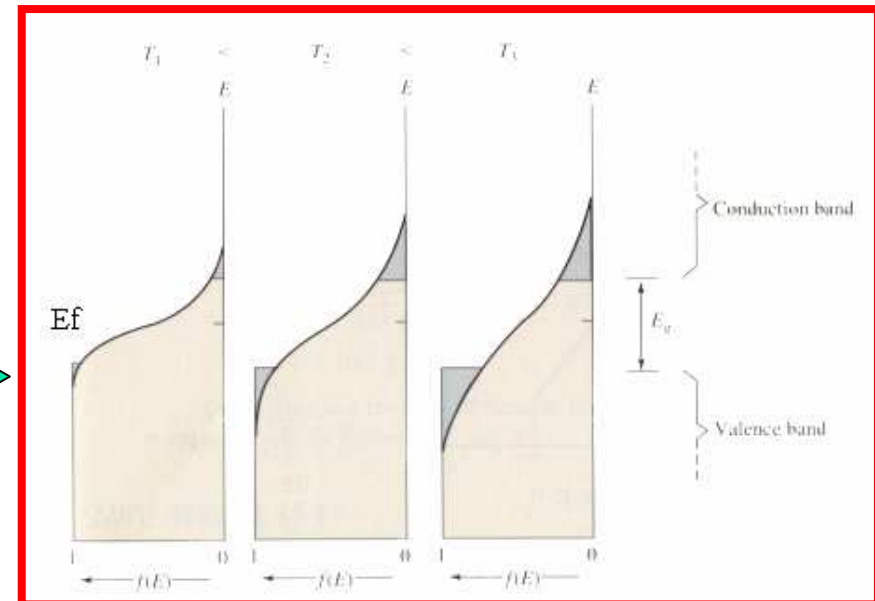
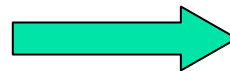
- In modo analogo si perviene alla concentrazione delle lacune elettroniche

$$p = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right)$$

Top della BV

Densità efficaci degli stati nella BV e sono $f(T)$

“sparpagliamento” degli elettroni nella BC al variare della T





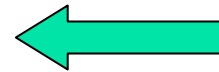
CONCENTRAZIONI DEI PORTATORI DI CARICA INTRINSECI



- A 300 K per i semiconduttori tipici N_C e $N_V \approx 2.5 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$.
- Nei semiconduttori intrinseci $n = p = n_i$ e quindi

$$np = n_i^2 = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right)$$

$$n_i = (N_C N_V)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)$$



Concentrazione dei portatori intrinseci al variare della temperatura

Legge di azione di massa
(intrinseci ed estrinseci)

$$np = n_i^2$$



SEMICONDUTTORI INTRINSECI: CONDUCIBILITÀ



La conducibilità elettrica è quindi:

$$\sigma = n_i e (\mu_e + \mu_h) = e (\mu_e + \mu_h) (N_C N_V)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)$$

La conducibilità elettrica cresce in modo praticamente esponenziale con la temperatura (trascurabile la dipendenza da T di N_C , N_V e delle mobilità) $\Rightarrow$ il fattore preesponenziale raggruppabile in un unico termine σ_0 , indipendente da T:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)$$



SEMICONDUTTORI INTRINSECI: CONDUCIBILITÀ

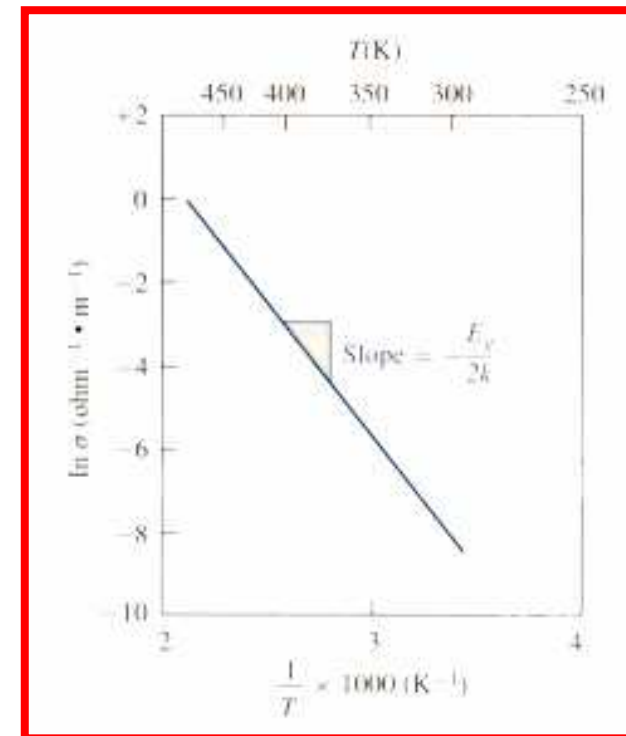
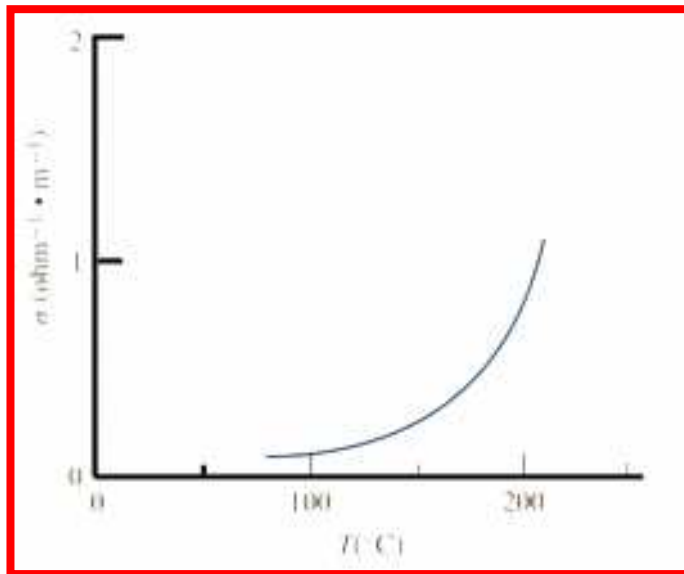


Diagramma della conducibilità elettrica in funzione della temperatura.



SEMICONDUTTORI INTRINSECI: LIVELLO E_F



$$n = p \Rightarrow N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right)$$

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_C}{N_V} \cong \frac{E_C + E_V}{2}$$

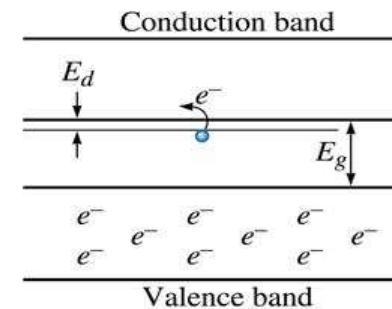
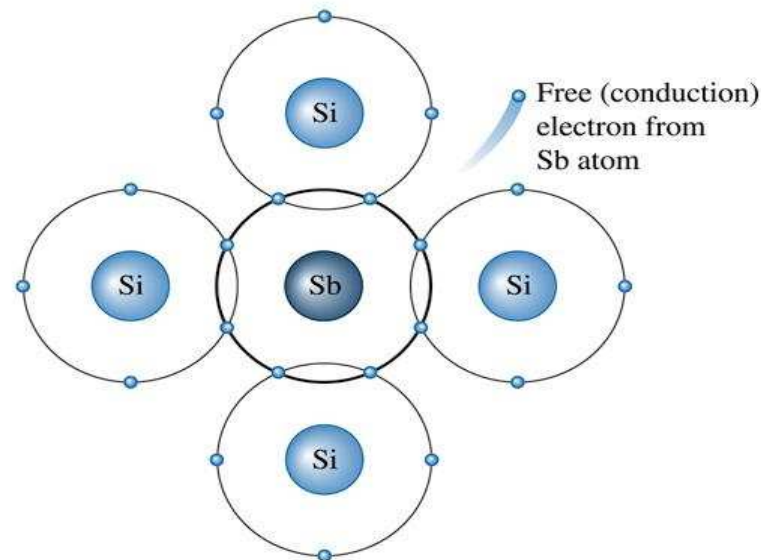
- $N_V \cong N_C \Rightarrow E_F$ cade a metà della banda di energia proibita



SEMICONDUTTORI ESTRINSECI



Drogaggio del silicio (difetto *sostituzionale*) con un elemento del gruppo V (P, As o Sb).



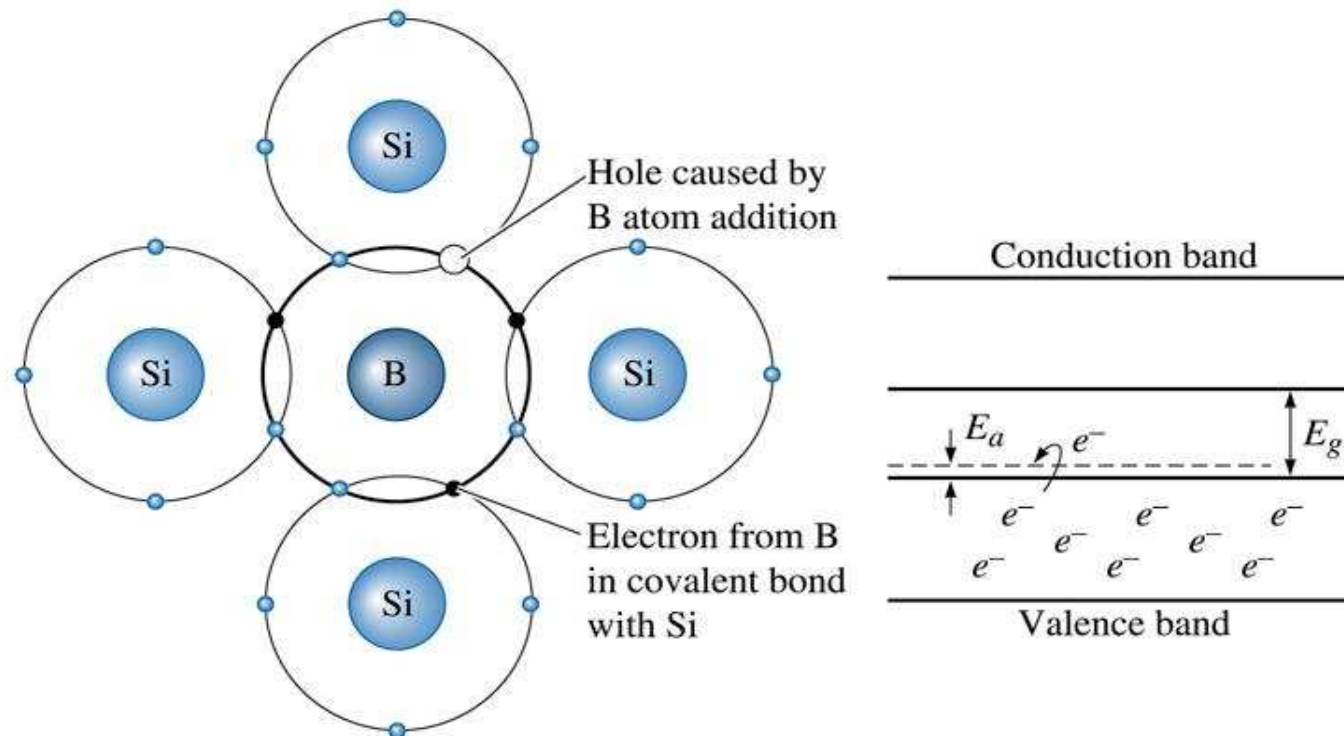
Drogaggio con elemento del gruppo V: **semiconduttore di tipo-n**



SEMICONDUTTORI ESTRINSECI



Drogaggio del silicio (difetto *sostituzionale*) con un elemento del gruppo III (B o Al)



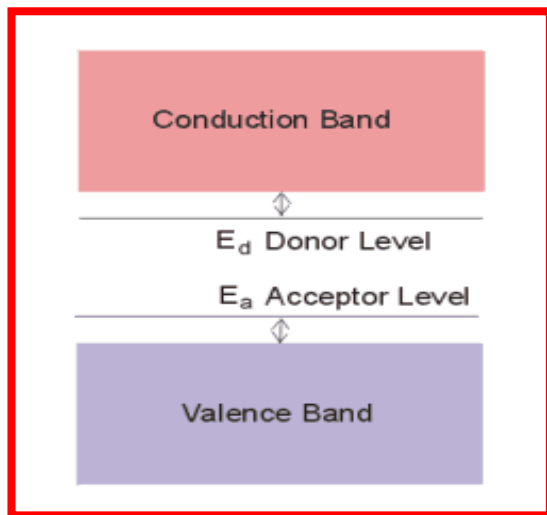
Drogaggio con elemento del gruppo III: **semiconduttore di tipo-p**



SEMICONDUTTORI ESTRINSECI



- Gli atomi (P o As ad esempio) che forniscono un elettrone in più del necessario sono detti elementi donatori; gli atomi (B o Al per esempio) che forniscono un elettrone in meno sono detti elementi accettori.
- Modificazioni della struttura a bande energetiche nei semiconduttori estrinseci.

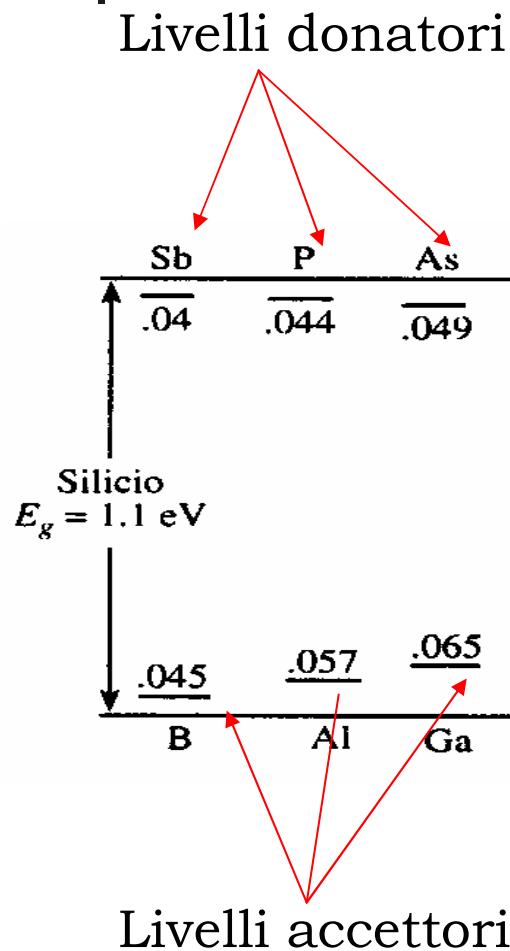


Relazione approssimata per l'energia di legame (quella che trattiene il V° elettrone su P)

$$E = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2\epsilon_r^2h^2}$$



SEMICONDUTTORI ESTRINSECI



- Ipotesi della completa ionizzazione dei droganti: per ogni donatore aggiunto il suo elettrone aggiuntivo è nella BC e per ogni atomo accettore si forma una lacuna elettronica nella BV. L'atomo donatore diventa ione (+) mentre l'atomo accettore diventa ione (-).
- Ipotesi ragionevole perché $E_C - E_d$ (e $E_a - E_V$) $\approx 0.04\text{-}0.05 \text{ eV}$ (a 300 K, $kT = 0.026 \text{ eV}$).
- Ipotesi è valida se il drogaggio è inferiore a $10^{25} \text{ atomi/m}^3$.



SEMICONDUTTORI ESTRINSECI: PORTATORI DI CARICA



Concentrazione dei portatori nei semiconduttori estrinseci

Semiconduttore	Concentrazione dei portatori di maggioranza	Concentrazione dei portatori di minoranza
Tipo n	n_n (concentrazione di elettroni in materiale di tipo n)	p_n (concentrazione di lacune in materiale di tipo n)
Tipo p	p_p (concentrazione di lacune in materiale di tipo p)	n_p (concentrazione di elettroni in materiale di tipo p)

- Nei semiconduttore estrinseci $n \neq p$.
- Legge di azione di massa continua a valere:

$$np = n_i^2$$



SEMICONDUTTORI ESTRINSECI: CONCENTRAZIONE DEI PORTATORI



- Drogaggio con N_d atomi donatori/ m^3 nell'ipotesi di completa ionizzazione.
- Cariche presenti: n elettroni ($-$), p lacune ($+$), N_d ioni ($+$)
- Bilancio della carica: $n = p + N_d$
- Legge di azione di massa: $np = n_i^2$
- 2 equazioni e 2 incognite (n e p)



SEMICONDUTTORI ESTRINSECI: CONCENTRAZIONE DEI PORTATORI



- Nell'ipotesi $N_d^2/4 \gg n_i^2$:

$$n \approx N_d \text{ e } p \approx n_i^2/N_d$$

- Conducibilità elettrica per i semiconduttori estrinseci:

$$\sigma = ne\mu_e + pe\mu_p = N_de\mu_e + n_i^2/N_de\mu_p \approx N_de\mu_e$$

$$\sigma = N_de\mu_e \text{ tipo-n}$$

$$\sigma = N_ae\mu_h \text{ tipo-p}$$