Materiais Elétricos e Magnéticos para Engenharia

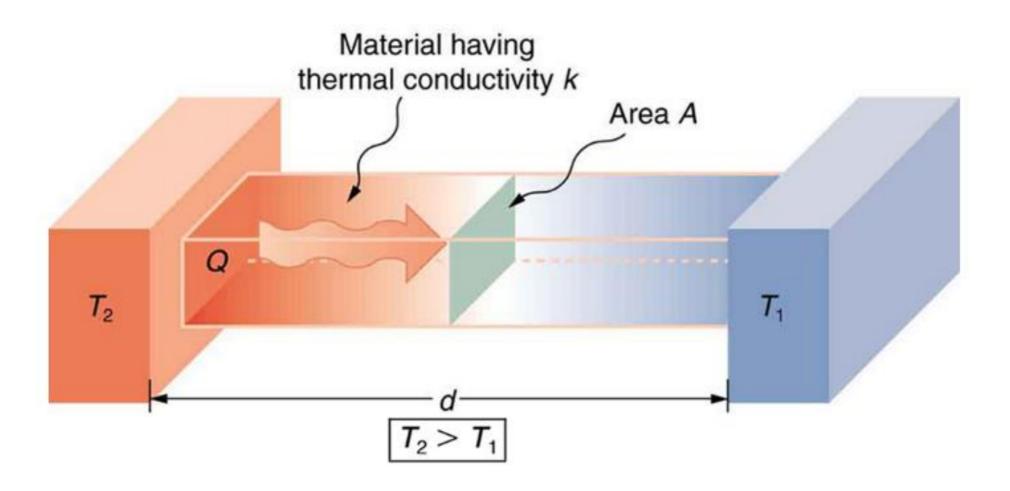
Professor: Marcus V. Batistuta

Aula-4
Metais e Semicondutores
Termoeletricidade

1º Semestre de 2018

FGA - Universidade de Brasília

Condutividade Térmica



$$rac{\Delta Q}{\Delta t} = rac{kA\Delta T}{d}$$

Lei de Fourier (1822)

$$\stackrel{
ightarrow}{q}=-k
abla T$$

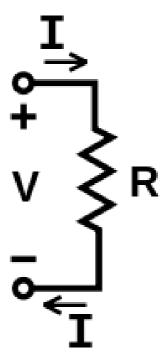
 \overrightarrow{q} is the local heat flux density, W·m⁻² \overrightarrow{k} is the material's conductivity, W·m⁻¹·K⁻¹, ∇T is the temperature gradient, K·m⁻¹.

Lei de Ohm (1827)

$$I=rac{V}{R}$$

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$$

$$R=
horac{\iota}{a}$$

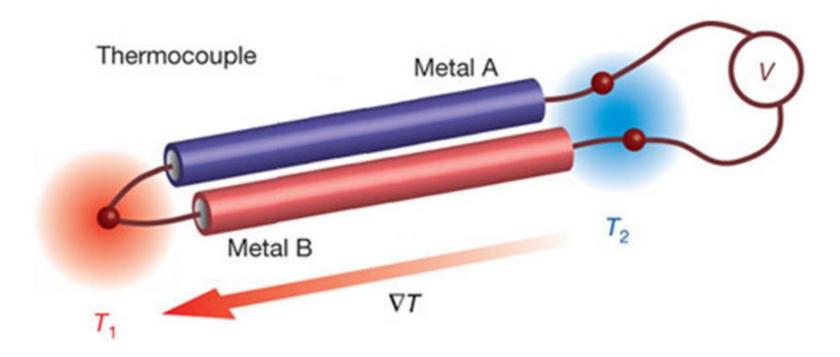


Termoeletricidade



Ohm, Georg Simon (1789–1854) Termopar de Cobre e Bismuto

Efeito Seebeck (1821)



$$\vec{J} = -\sigma \nabla V - \sigma S(T) \nabla T$$

$$\vec{J} = \vec{J} = 0$$

$$\nabla V = -S(T) \nabla T$$

Efeito Seebeck

(Em Equilíbrio Térmico)

$$\nabla V = -S(T)\nabla T \qquad \frac{\partial S}{\partial T} \approx 0$$

$$\begin{cases} \text{Metal-X: } \frac{\Delta V_X}{\Delta x} \approx -S_X \frac{\Delta T_X}{\Delta x} \\ \text{Metal-Y: } \frac{\Delta V_Y}{\Delta x} \approx -S_Y \frac{\Delta T_Y}{\Delta x} \end{cases}$$

Equilíbrio:
$$\Delta T_X = \Delta T_Y = T_h - T_c$$

Efeito Seebeck

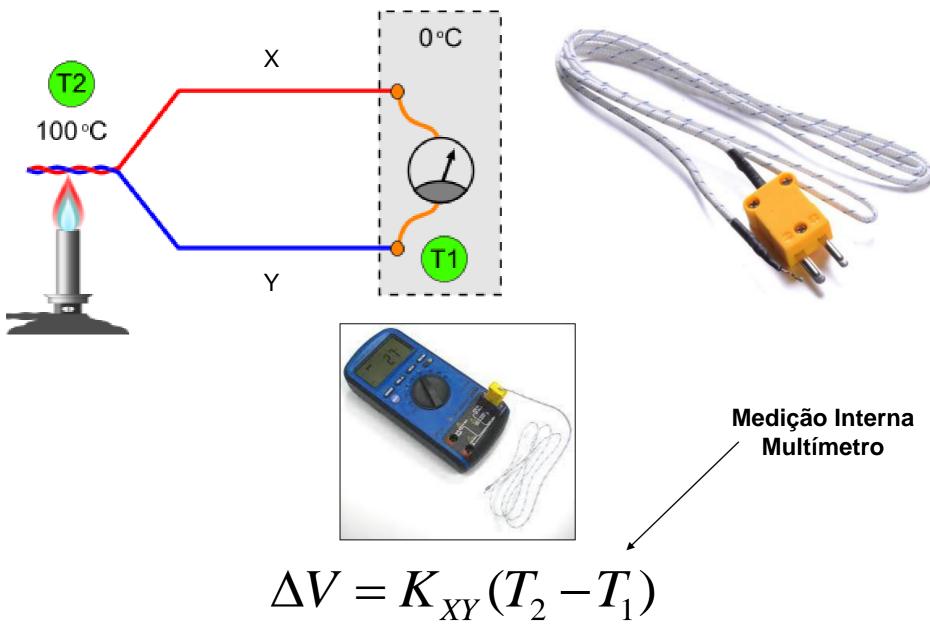
(Em Equilíbrio Térmico)

$$\begin{cases} (V_0-V_Y)=\Delta V_Y=-S_Y(T_h-T_c)\\ (V_0-V_X)=\Delta V_X=-S_X(T_h-T_c) \end{cases}$$
 Subtrain

$$(V_X - V_Y) = (S_X - S_Y)(T_h - T_c)$$

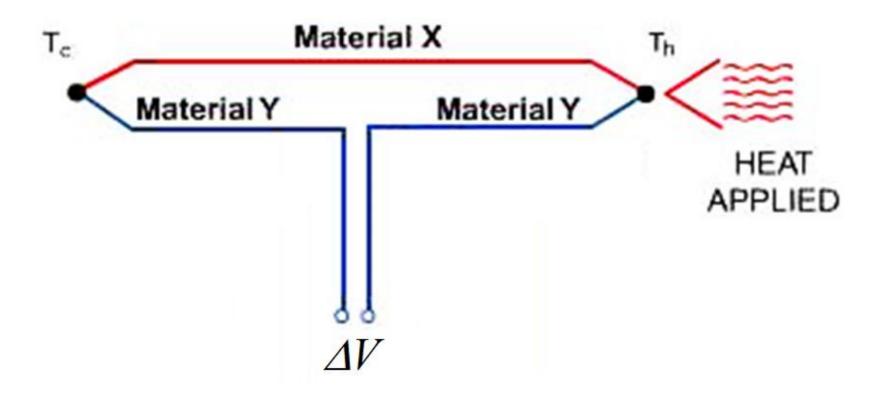
$$\Delta V = V_X - V_Y = K_{XY}(T_h - T_c)$$

Termopar com Multímetro

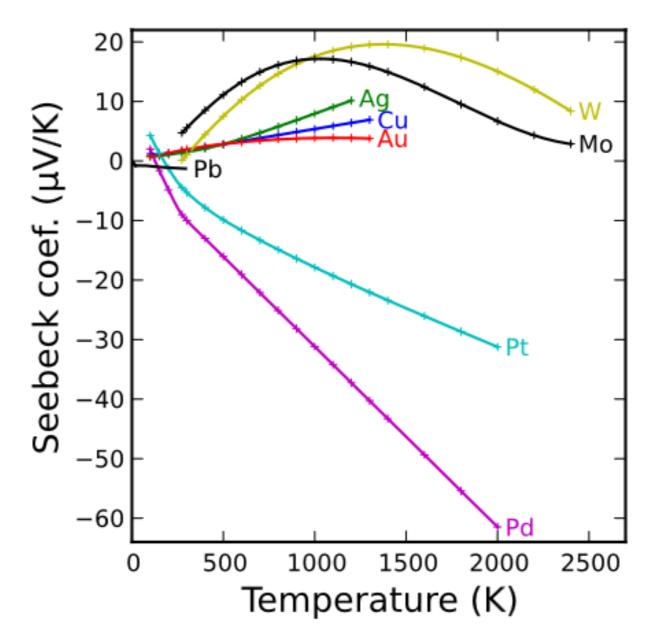


Efeito Seebeck

Termopar

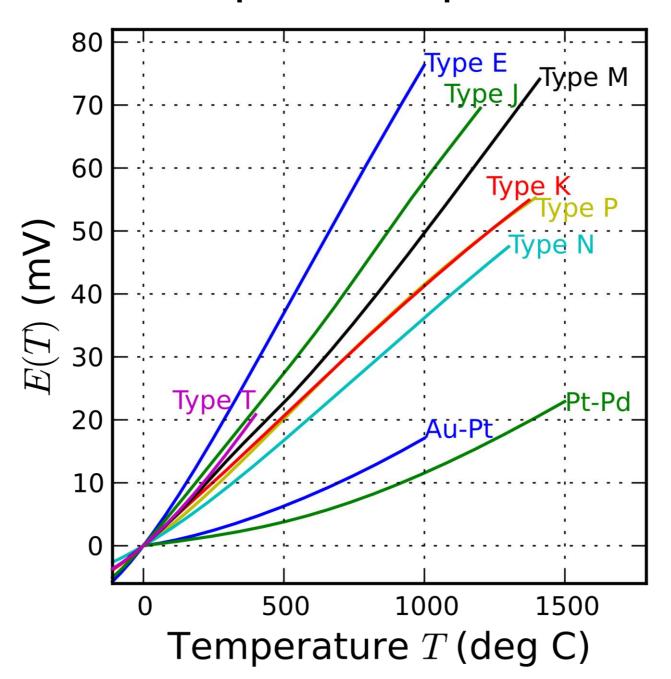


$$\Delta V = K_{XY}(T_h - T_c)$$



Absolute Seebeck coefficients of various metals up to high temperatures, mainly from Cusack & Kendall (1958). The data for lead (Pb) is from Christian, Jan, Pearson, Templeton (1958).

Tipos de Termopares



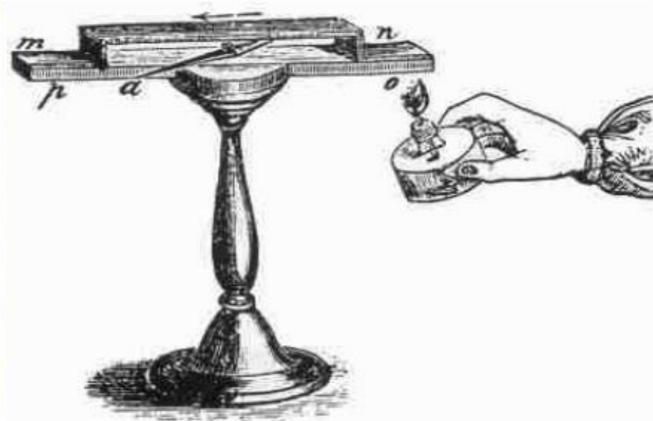
Tipos de Termopares

Type	Material		Color Code	Range (°C)		
Thermocouple Grade	Positive Wire	Negative Wire	7	Minimum	Maximum	
J	Iron	Constantan	+8	0	750	
K	Chromel	Alumel	+80-	-200	1250	
Т	Copper	Constantan	+	-200	350	
Е	Chromel	Constantan	+	-200	900	

Experimento: Efeito Seebeck (1821)



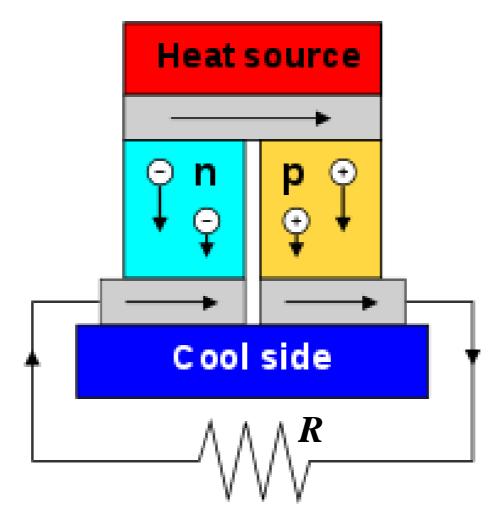
Thomas Seebeck



Instrument used by Seebeck to observe the deflection of a compass needle (a) due to a thermoelectric induced current from heating the junction of two different metals (n and o).

Efeito Seebeck

Semicondutores

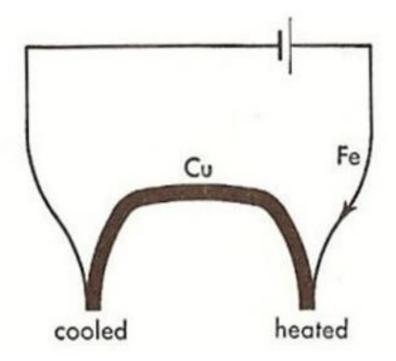


$$RI = (S_p - S_n)(T_h - T_c)$$

Experimento: Efeito Peltier (1834)



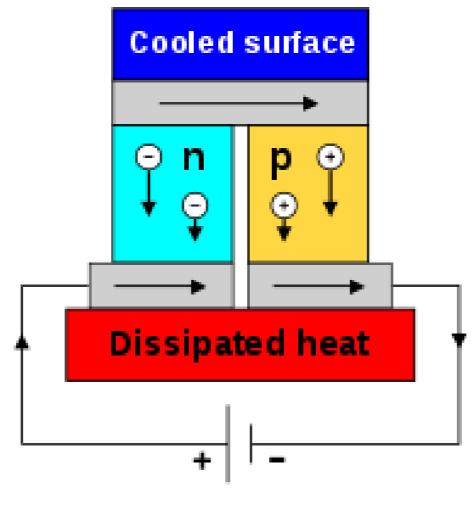
Jean Charles Athanase Peltier



From Duckworth, Electricity & Magnetism, p 181

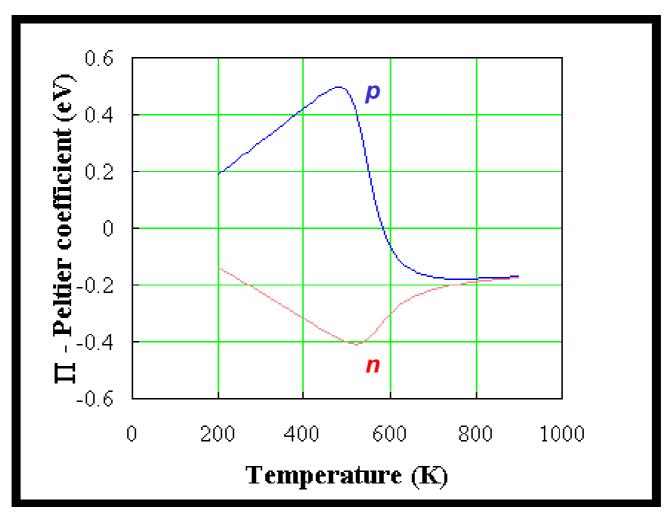
Efeito Peltier

Semicondutores



$$\frac{\partial Q}{\partial t} = (\prod_{A} - \prod_{B})I$$

Coeficientes Peltier vs. Temperatura Silício



Dopado: 10¹⁴ [cm⁻³]

Efeito Thomson (Lord Kelvin - 1854)

$$\dot{Q}_{Thomson} = -\tau I \nabla T$$

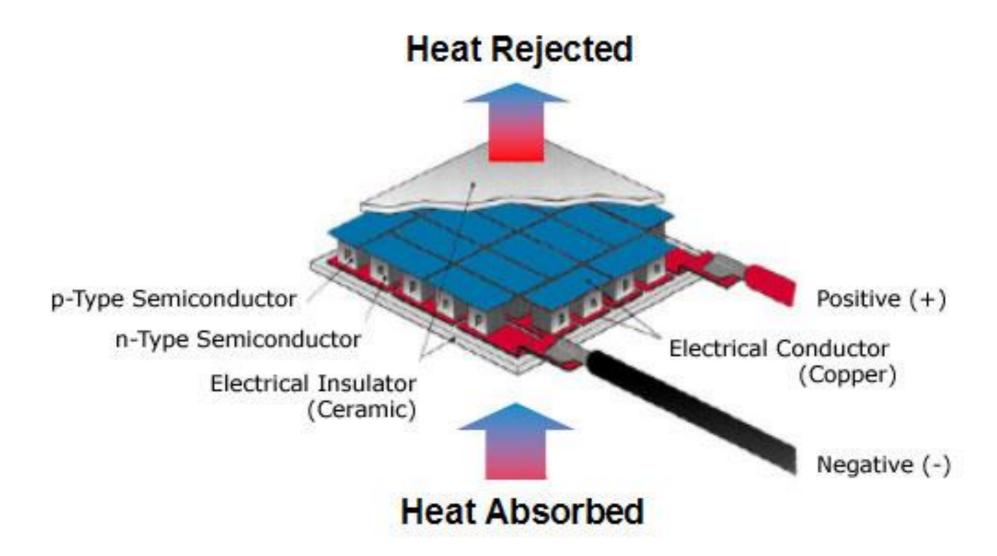
$$\dot{q} = -\mathcal{K}\mathbf{J} \cdot \nabla T$$

$$\mathcal{K} \equiv rac{d\Pi}{dT} - S$$
 Primeira Relação de Thomson

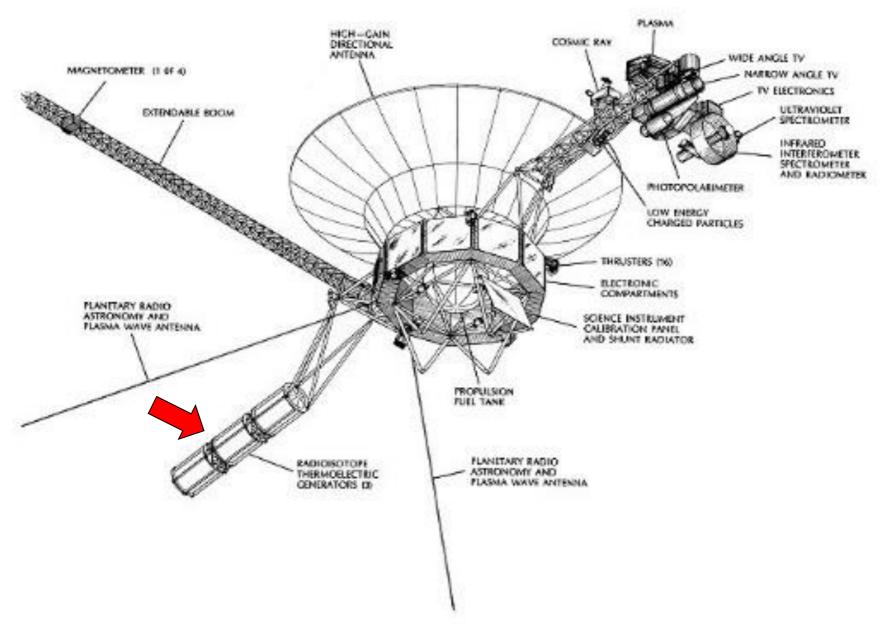
$$\Pi = TS$$
 Segunda Relação de Thomson

$$\mathcal{K} = T rac{dS}{dT}$$

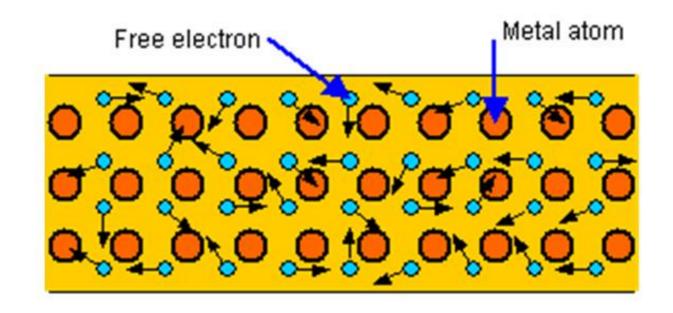
Refrigeração Termoelétrica Efeito Peltier

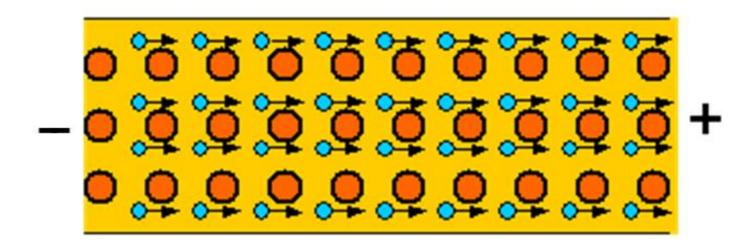


Gerador Termoelétrico (Radioisótopos) Sonda Espacial Voyager

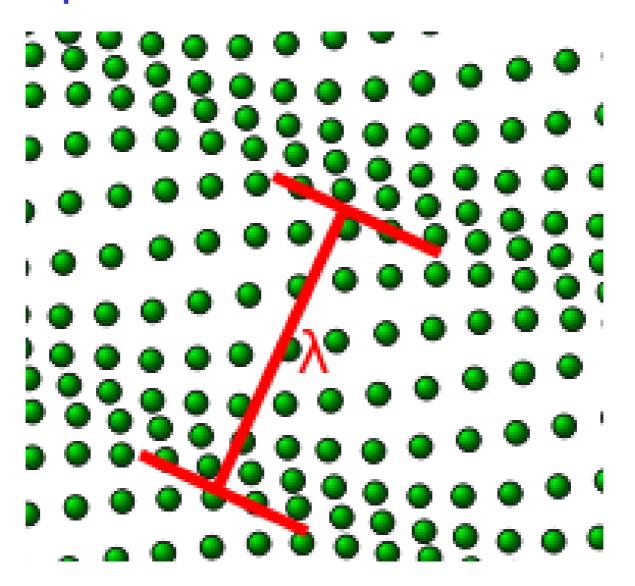


Corrente Elétrica em Metais





FônonsCapacidade e Condutividade Térmicas



O Mecanismo da Corrente Elétrica em Metais

$$a = \frac{dv}{dt} = -\frac{e}{m^*} \,\mathcal{E}$$

$$v = at$$

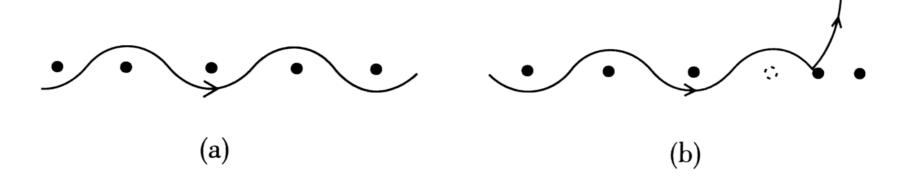


Figura 4.13: a) Deslocamento do patinador em movimento "zig-zag" ao longo de uma fileira regular de obstáculos. b) Ilustração da colisão provocada por um obstáculo "fora do lugar".

Elétron em Matéria Sólida

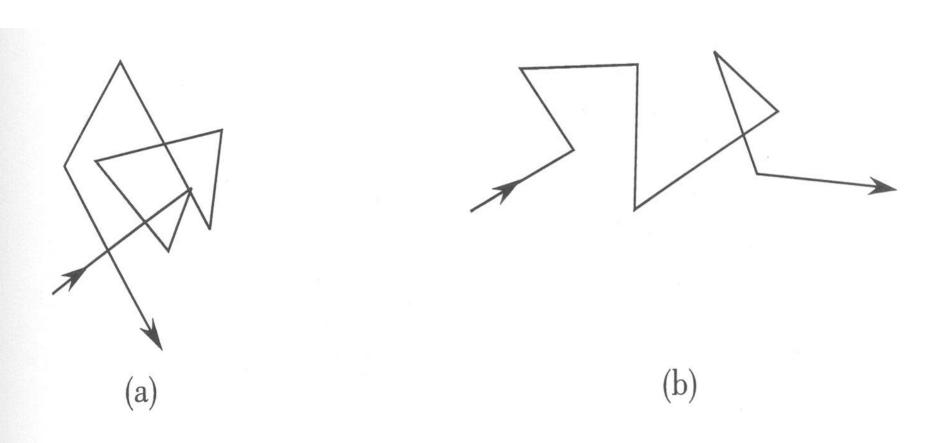


Figura 4.14: Ilustração do movimento de um elétron num sólido: a) Sem campo externo aplicado, a velocidade média é nula. b) Na presença de campo elétrico, além do movimento rápido e aleatório há um deslocamento contínuo que resulta numa corrente elétrica.

Estados Preenchidos

$$k < k_F$$

$$+\vec{k} \longleftrightarrow -\vec{k}$$

$$\Sigma \vec{k} = 0$$

$$F_x = (-e)(-\mathcal{E}) = e\mathcal{E}$$

$$\delta k_x = \frac{e\mathcal{E}}{\hbar} \, \delta t$$

$$\vec{k} \xrightarrow{\delta t} \vec{k} + \hat{x}\delta k_x$$

Momento Cinético Total: $N\delta k_r$

$$N\delta k_x$$

Tempo de Colisão

$$\vec{v} = \hbar \vec{k} / m^*$$

$$ec{v}=\hbarec{k}/m^*$$
 $v_x=rac{e\;\mathcal{E}\; au}{m^*}$ Velocidade de Deriva (Média)

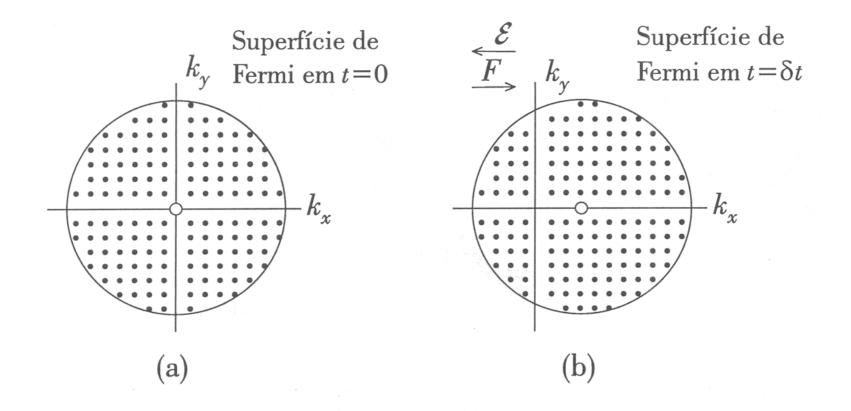


Figura 4.15: (a) Os pontos representam estados ocupados no espaço \vec{k} no cristal não perturbado. O círculo representa a interseção da esfera de Fermi com o plano $k_x k_y$. (b) Com a aplicação de um campo elétrico na direção -x os estados ocupados se deslocam de δk_x dado pela Eq.(4.24).

$$J_x = (-e)Nv_x = -Ne^2\tau \mathcal{E}/m^*$$

$$V = R I$$

$$R = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{A} \qquad \sigma = 1/\rho$$

$$J = I/A$$
 $V = \mathcal{E}L$

$$J = \sigma \mathcal{E}$$

Modelo de Drude (1900):
$$\sigma = \frac{N \mathrm{e}^2 au}{m^*}$$

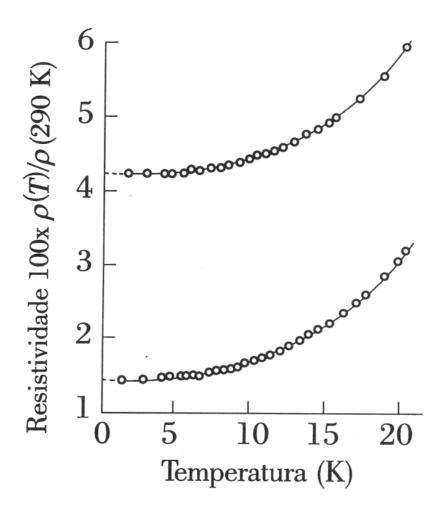


Figura 4.16: Variação da resistividade de potássio em baixas temperaturas.

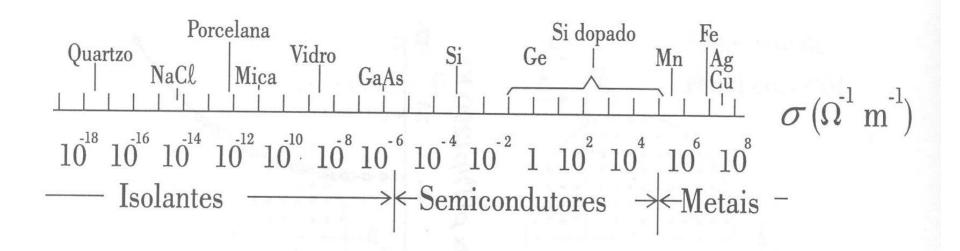


Figura 4.17: Condutividade em Ω^{-1} m $^{-1}$ de uma variedade de materiais à temperatura ambiente.

$$\overline{\ell} = v_F \ au$$
 Livre Caminho Médio

$$v_F = \hbar k_F/m^*$$
 Velocidade de Fermi

Exemplo 4.3: Sabendo que o tempo de colisão dos elétrons livres na prata à temperatura ambiente é 3.8×10^{-14} s e que a concentração de elétrons livres é 5.86×10^{22} cm⁻³, calcule: a) A resistência de um fio de prata de seção reta 0.1 mm^2 e comprimento 100 m; b) A corrente elétrica no fio quando uma tensão de 1.6 V é aplicada nas extremidades; c) A velocidade de deriva dos elétrons na situação do item b.

a) Para calcular a resistência é preciso inicialmente obter a condutividade, dada pela Equação

(4.30),
$$\sigma = \frac{N e^2 \tau}{m^*} = \frac{5,86 \times 10^{22} \times 10^6 \times 1,6^2 \times 10^{-38} \times 3,8 \times 10^{-14}}{9,1 \times 10^{-31}}$$
$$\sigma = 6,26 \times 10^7 (\Omega \text{m})^{-1}.$$

A resistência do fio é,

$$R = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{A} = \frac{100 \text{ m}}{6,26 \times 10^7 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1} \times 1 \times 10^{-7} \text{ m}^2} = 16 \Omega$$

b) A corrente no fio é,

$$I = \frac{V}{R} = \frac{1,6}{16} = 0,1 \text{ A}$$
.

c) A velocidade de deriva é relacionada com a corrente por meio da Eq. (4.26),

$$v = \frac{J}{Ne} = \frac{I}{Ne A} = \frac{0, 1}{5,86 \times 10^{28} \times 1,6 \times 10^{-19} \times 10^{-7}}$$

 $v = 1,7 \times 10^{-4} \text{ m/s}$

Lei de Wiedemann-Franz (1853)

Condutividade Térmica =>
$$\kappa$$
 [W/K] — = constante (Mesma temperatura) Condutividade Elétrica => σ [Siemens/m]

Constante de Lorenz (1872)

$$rac{\kappa}{\sigma} = LT$$
 Aplicável aproximadamente a metais. (elétrons livres)

$$L = rac{\kappa}{\sigma T} = rac{\pi^2}{3} igg(rac{k_B}{e}igg)^2 = 2.44 imes 10^{-8} \, \mathrm{W} \, \Omega \, \mathrm{K}^{-2}$$

Semicondutores – Gap Indireto

Silício (Si): $E_g=1,12~{\rm eV}$

Germânio (Ge): $E_g=0.66~{\rm eV}$

Temperatura Ambiente

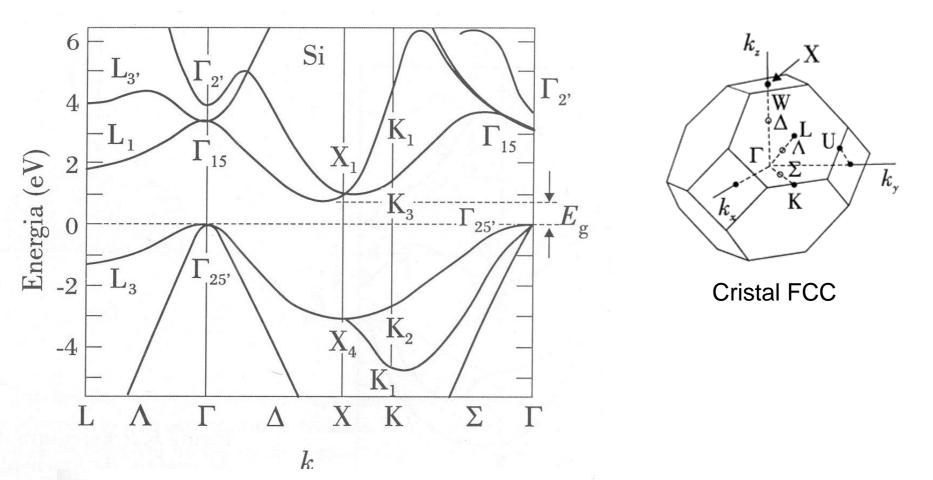
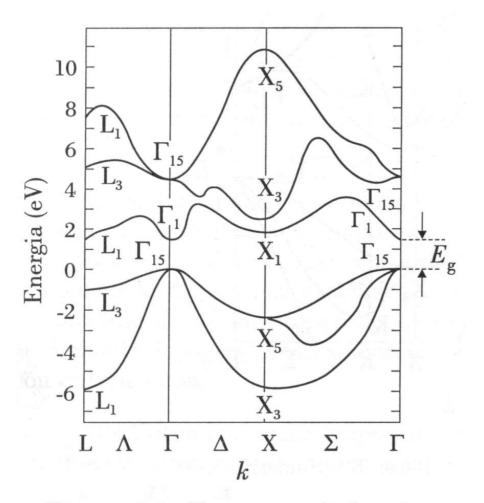


Figura 5.1: Estrutura de bandas de energia do silício (Si) [Hummel].

Semicondutores – Gap Direto

Arseneto de Gálio (GaAs): $E_g=1,43~{\rm eV}$

Temperatura Ambiente



III-V	II-IV			
InSb (.0, 18 eV)	PbTe (0,30 eV)			
InP (1,35 eV)	PbS (0.35 eV)			
GaP $(2,26 \text{ eV})$	CdTe (1,45 eV)			
	CdS (2,42 eV)			

Figura 5.2: Estrutura de bandas de energia de arseneto de gálio (GaAs) [Hummel].

$$E_f - E_i = \pm \hbar \omega$$

$$\vec{k}_f - \vec{k}_i = \pm \vec{k}$$

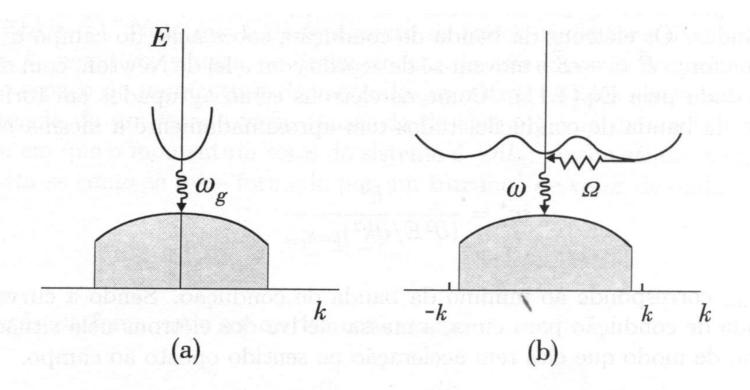


Figura 5.3: (a) Bandas de valência e de condução em semicondutor de gap direto. Neste caso, a transição através do gap ocorre com a emissão de um fóton de freqüência $\omega_g = E_g/\hbar$ e com vetor de onda desprezível na escala da figura. (b) No semicondutor de gap indireto, a transição através do gap envolve um fóton de freqüência $\omega \approx \omega_g$ e $k \approx 0$ e um fônon de freqüência Ω muito menor que ω_g e vetor de onda $k \simeq k_{ZB}$, de tal forma a conservar energia e momentum totais.

Tabela 1 Largura da banda proibida em alguns semicondutores (i: banda proibida direta; d: banda proibida indireta)

$E_{ m g},{ m eV}$					$E_{\rm g},{ m eV}$		
Semicondutor	Tipo	0 K	300 K	Semicondutor	Tipo	0 K	300 K
Diamante	i	5,4		SiC(hex)	i	3,0	_
Si	i	1,17	1,11	Te	d	0,33	_
Ge	i	0,744	0,66	$\mathrm{HgTe^{a}}$	d	-0,30	
α Sn	d	0,00	0,00	PbS	d	0,286	0,34-0,37
InSb	d	0,23	0,17	PbSe	i	0,165	0,27
InAs	d	0,43	0,36	PbTe	i	0,190	0,29
InP	d	1,42	1,27	CdS	d	2,582	2,42
GaP	i	2,32	2,25	CdSe	d	1,840	1,74
GaAs	d	1,52	1,43	CdTe	d	1,607	1,44
GaSb	d	0,81	0,68	SnTe	d	0,3	0,18
AlSb	i	1,65	1,6	$\mathrm{Cu_2O}$	d	2,172	_

 $^{^{\}mathrm{a}}$ O HgTe é um semimetal; as bandas se superpõem e E_{g} é negativa.

Massa Efetiva

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

Massa Efetiva – Elétrons na Banda de Condução: $m_e^* = \frac{\pi}{(\partial^2 E/\partial k^2)_{k=k_{mc}}}$

Agrupados em torno do mínimo da banda de condução (Massa Positiva)

Massa Efetiva – Elétrons na Banda de Valência:
$$m_b^* = -\frac{\hbar^2}{(\partial^2 E/\partial k^2)_{k=k_{mv}}}$$

Agrupados em torno do topo da banda de valência (Massa Negativa)

$$\vec{F} = -e\vec{\mathcal{E}} \qquad \vec{k}_b = -\vec{k}_e \qquad \vec{F}_e = \hbar \, \frac{d\vec{k}_e}{dt} = -\hbar \, \frac{d\vec{k}_b}{dt}$$

Massa Efetiva

Cristal	$oldsymbol{E_g}(\mathrm{eV})$	m_e^*/m_0	m_b^st/m_0	
Co	0,66	$m_c^* = 0,55$	$m_{v}^{*} = 0,31$	
Ge	0,00	$m_e^* = 0,12$	$m_b^* = 0,23$	
Si	1,12	$m_c^* = 1,10$	$m_v^* = 0,56$	
51	-,	$m_e^* = 0,26$	$m_b^* = 0,38$	
GaAs	1,43	0,068	0,5	
InSb	0,18	0,013	0,6	
InP	1,29	0,07	0,4	
	,			

Tabela 5.1: Energias do gap e massas efetivas de semicondutores importantes a 300 K. $m_0 = 9, 1 \times 10^{-31}$ kg é a massa de repouso do elétron. Em Si e Ge, m_c^* e m_v^* são as massas que entram no cálculo das densidades de estados das bandas de condução e de valência, enquanto m_e^* e m_b^* são as massas de deslocamento de elétrons e buracos [Sze e Yang].

Criação e Recombinação de Pares Elétron-Buraco

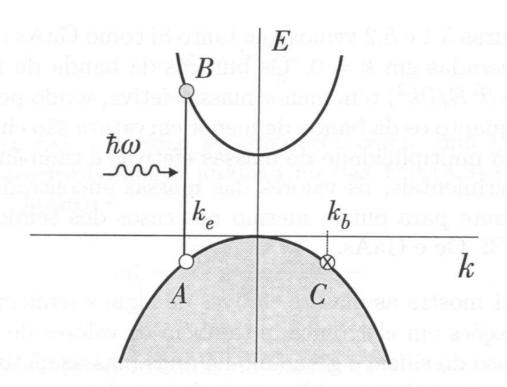


Figura 5.5: Absorção de um fóton de energia $\hbar\omega$ e vetor de onda desprezível acompanhada da criação de um par elétron-buraco em semicondutor de gap direto.

$$n = p = n_i$$

Equilíbrio Térmico Semicondutor Intrínseco

Exemplo 5.1: Um feixe de laser de comprimento de onda 5145 Å com área 1 mm² e potência 10 mW incide num semicondutor, sendo totalmente absorvido em processo de geração de pares elétron-buraco ao longo de uma distância 100 μ m. Supondo que a eficiência de conversão de fótons em pares elétron-buraco é 10 %, calcule a taxa de criação de pares em cm⁻³s⁻¹.

Inicialmente é preciso calcular o número de fótons por unidade de tempo no feixe de laser. Usando (2.31), podemos determinar a energia de cada fóton,

$$h\nu = h \frac{c}{\lambda} = \frac{6,63 \times 10^{-34} \text{J.s} \times 3,0 \times 10^8 \text{m.s}^{-1}}{5145 \times 10^{-10} \text{m}} = 3,86 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

O número de fótons por unidade de tempo é a razão entre a potência do laser e a energia do fóton,

$$\frac{P}{h\nu} = \frac{10 \times 10^{-3} \text{W}}{3,86 \times 10^{-19} \text{J}} = 2,59 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}.$$

Como a cada 10 fótons absorvidos um par elétron-buraco é gerado, a taxa de criação de pares por unidade de volume é,

$$r = \frac{1}{10} \frac{2,59 \times 10^{16} \text{s}^{-1}}{1 \times 10^{-2} \text{cm}^2 \times 100 \times 10^{-4} \text{cm}} = 2,59 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{s}^{-1}$$

Concentração de Portadores em Equilíbrio Térmico

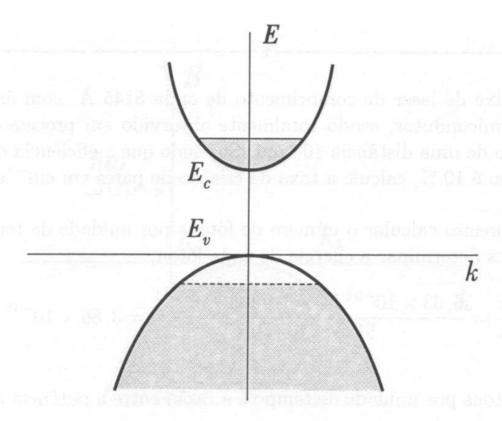


Figura 5.6: Bandas parabólicas em semicondutor utilizadas para o cálculo da densidade de estados.

$$E - E_c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*} \qquad E_v - E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_v^*}$$

Densidade de Estados

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} \qquad D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_v^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2}$$

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_v^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2}$$

Concentração de Elétrons

$$n = \int_{E_c}^{\infty} D(E) f(E) dE$$

$$T \simeq 290 \text{ K}$$

$$T \simeq 290 \text{ K}$$
 $k_B T \simeq 0,025 \text{ eV}$

$$E - E_F \gg k_B T$$



$$E - E_F \gg k_B T$$
 $f(E) \simeq e^{-(E - E_F)/k_B T}$

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_{E_c}^{\infty} (E - E_c)^{1/2} e^{-(E - E_F)/k_B T} dE$$

Concentração de Elétrons

$$x \equiv (E - E_c) \qquad a \equiv k_B T$$

$$= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} e^{-(E_c - E_F)/k_B T} \int_0^\infty x^{1/2} e^{-x/a} dx$$

$$n = N_c e^{-(E_c - E_F)/k_B T}$$

$$n = N_c e^{-(E_c - E_F)/k_B T}$$

$$N_c = 2 \left(\frac{m_c^* k_B T}{2\pi \hbar^2}\right)^{3/2}$$

Concentração de Buracos

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} [1 - f(E)]D(E)dE$$

$$E_F - E \gg k_B T$$
 $1 - f(E) \simeq e^{(E - E_F)/k_B T}$

$$p = N_v e^{-(E_F - E_v)/k_B T}$$

$$N_v = 2 \left(\frac{m_v^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$$

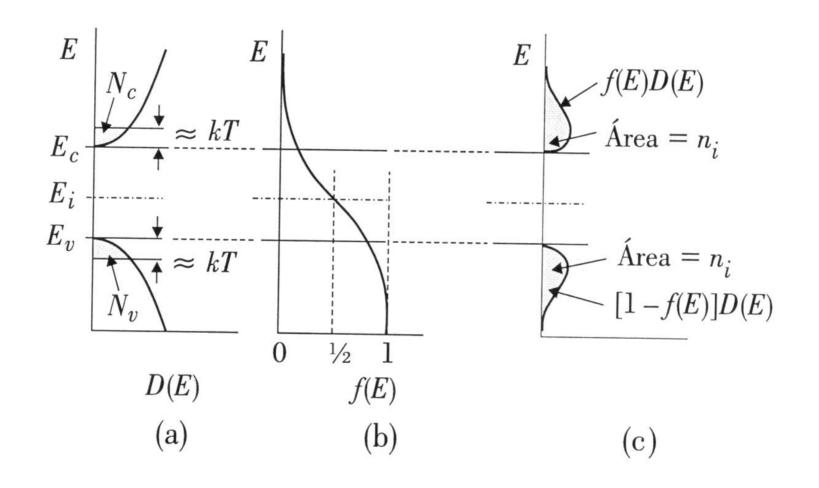


Figura 5.7: Ilustração gráfica do cálculo da concentração de portadores no semicondutor intrínseco: (a) As linhas cheias representam as densidades de estados D(E) nas duas bandas; (b) A distribuição de Fermi-Dirac f(E); (c) As densidades de portadores nas duas bandas numa temperatura T>0. As áreas hachuradas em (c) correspondem às concentrações efetivas de estados.

Exemplo 5.2: Calcule a probabilidade de ocupação f(E) de um estado com energia E acima do nível de Fermi, $E = E_F + 0, 2$ eV, a uma temperatura 290 K, usando a expressão exata e também a aproximada (5.15).

Inicialmente calculamos o valor da energia térmica em eV,

$$k_B T = 1,38 \times 10^{-23} \times 290 \text{ J} = \frac{1,38 \times 10^{-23} \times 290}{1,6 \times 10^{-19}} = 0,025 \text{ eV}.$$

Então,

$$e^{(E-E_F)/k_BT} = e^{0.2/0.025} = e^8 = 2980.96$$
.

A probabilidade calculada pela distribuição de Fermi-Dirac é,

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - E_F)/k_B T}} = \frac{1}{1 + 2980, 96} = 3,3535 \times 10^{-4}$$
.

O valor calculado com a expressão (5.15) é,

$$f(E) = \frac{1}{2980,96} = 3,3546 \times 10^{-4}$$
,

que é praticamente igual ao calculado com a expressão exata.

Nível de Fermi Intrínseco

$$E_i = \frac{1}{2}(E_c + E_v) + \frac{3}{4} k_B T \ln \frac{m_v^*}{m_c^*}$$

Concentração Intrínseca de Portadores

$$n_i = N_c e^{-(E_c - E_i)/k_B T}$$
 $p_i = N_v e^{-(E_i - E_v)/k_B T}$
 $n_i = p_i = \sqrt{n_i p_i} = (N_c N_v)^{1/2} e^{-E_g/2k_B T}$

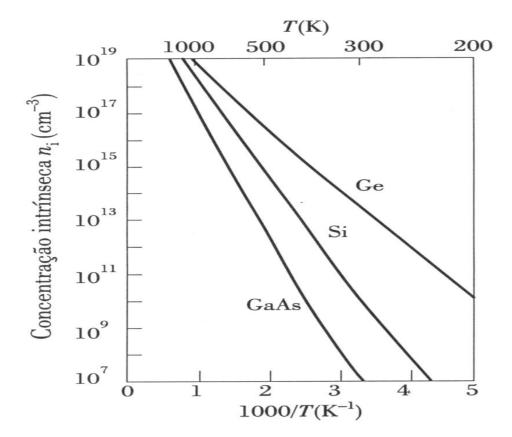


Figura 5.8: Variação das concentrações de portadores intrínsecos em Ge, Si e GaAs medidas experimentalmente [Sze].

Características dos Principais Semicondutores

Grandeza	Ge	Si	GaAs
Átomos ou moléculas (10 ²² /cm ³)	4,42	5.0	0.01
Parâmetro da rede a (Å)	5,658	5,0 $5,431$	2,21
Constante dielétrica ϵ/ϵ_0	16,0	11,8	5,654 $10,9$
Gap de energia E_a (eV)	0,68	1,12	1,43
Concentração intrínseca n_i (cm ⁻³)	$2,5 \times 10^{13}$	$1,5 \times 10^{10}$	10^{7}
Concentração efetiva N_c (cm ⁻³)	$1,04 \times 10^{19}$	$2,8\times10^{19}$	$4,7 \times 10^{17}$
Concentração efetiva N_v (cm ⁻³)	$6,1\times10^{18}$	$1,02 \times 10^{19}$	$7,0 \times 10^{18}$
Mobilidade $\mu_n \ (\text{cm}^2/\text{V.s})$	3900	1350	8600
Mobilidade $\mu_p \ (\text{cm}^2/\text{V.s})$	1900	480	400
Coeficiente de difusão D_n (cm ² /s)	100	35	220
Coeficiente de difusão $D_p \text{ (cm}^2/\text{s)}$	50	12,5	10

Tabela 5.2: Valores de grandezas importantes em Ge, Si e Ga
As a $T=300~\rm K$ [Sze e Streetman].

Exemplo 5.3: Obtenha uma expressão numérica para a concentração de elétrons na banda de condução de um semicondutor hipotético, intrínseco, com $m_c^* = m_v^* = m_0$ e calcule seu valor para $E_g = 1,0$ eV e T = 300 K.

Para
$$m_c^* = m_v^* = m_0$$
, (5.17) e (5.21) dão

$$N_c = N_v = 2 \left(\frac{m_0 k_B}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} T^{3/2}$$

$$= 2 \left(\frac{9, 1 \times 10^{-31} \text{kg} \times 1, 38 \times 10^{-23} \text{J/K}}{2 \times 3, 14 \times 1, 054^2 \times 10^{-68} \text{J}^2 \text{ s}^2}\right)^{3/2} T^{3/2}$$

$$= 4,83 \times 10^{21} T^{3/2} (\text{kg s}^2/\text{J})^{3/2} .$$

Veja que como o joule é a unidade de energia no sistema internacional, $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^2$. Portanto, a unidade da expressão acima é m⁻³, que é a unidade de concentração (número por volume) no sistema internacional. Usando (5.25) e convertendo m³ em cm³, a concentração de elétrons pode ser escrita como,

$$n_i = 4.83 \times 10^{15} T^{3/2} e^{-E_g/2k_BT} \text{cm}^{-3} \text{ K}^{-3/2}$$
.

Para calcular o valor da exponencial, vamos exprimir a energia térmica em 300 K em unidades de eV,

$$k_B T = 1,38 \times 10^{-23} \times 300 \text{ J} = \frac{1,38 \times 10^{-23} \times 300}{1,6 \times 10^{-19}} = 0,026 \text{ eV}.$$

Então,

$$n_i = 4,83 \times 10^{15} \times 300^{3/2} \times e^{-(1,0/0,052)}$$

$$n_i = 1,12 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$$