

12. PROPRIEDADES ELÉCTRICAS

ÍNDICE

12.1. Objectivos.....	2
12.2. Introdução.....	3
12.3. Condutividade e estrutura de bandas.....	5
12.3.1. Teoria das Bandas para Metais.....	5
12.3.2. Teoria das Bandas aplicada a Não Metais.....	8
12.4. Teorias da Condutividade Eléctrica dos Metais.....	11
12.4.1. Introdução.....	11
12.4.2. Teoria Quântica do Electrão Livre. Gás de Fermi.....	12
12.5. Semicondutores	21
12.6. Variação da Condutividade de Metais e Semicondutores com a Temperatura	24
12.6.1. Metais.....	24
12.6.2. Semicondutores Intrínsecos.....	25
12.6.3. Semicondutores Extrínsecos.....	29
Apêndice 12.1 – Evolução da Separação 2β para 4β em H_N quando $N \approx N_A$, na Aproximação TOM–CLOA (ou “tight-binding”). Densidade de Estados, $\rho(\epsilon)$.....	42
Apêndice 12.2 – Densidade de Portadores de Carga num Semicondutor Intrínseco.....	45

12.1. Objectivos

No final deste capítulo o aluno deve ser capaz de:

1. Identificar os parâmetros que determinam a condutividade.
2. Identificar os comportamentos eléctricos tipo (isolador, semiconductor e condutor metálico)
3. Relacionar o tipo de comportamento eléctrico com os diagramas de bandas de energia de materiais cristalinos.
4. Avaliar o efeito da temperatura sobre o grau de preenchimento das bandas de energia.
5. Descrever a variação da condutividade dos metais com a temperatura e com o efeito das impurezas.
6. Distinguir semicondutores intrínsecos e extrínsecos e descrever a respectiva estrutura de bandas de energia.
7. Saber como varia a condutividade dos semicondutores intrínsecos com a temperatura.
8. Distinguir semicondutores extrínsecos de tipo n e de tipo p e descrever como são obtidos.
9. Descrever o efeito da temperatura sobre a concentração e a mobilidade dos portadores de carga dos semicondutores extrínsecos.
10. Descrever a variação da condutividade de um semiconductor extrínseco com a temperatura.

12.2. Introdução

A corrente eléctrica é o movimento orientado de cargas eléctricas em resposta a um campo eléctrico. A maior ou menor facilidade de transporte de carga eléctrica é quantificada pela **condutividade eléctrica**, σ , ou pelo seu inverso, a **resistividade**, ρ . As cargas eléctricas podem ser electrões, como no caso dos metais e dos semicondutores, ou iões, como acontece, por exemplo, em soluções aquosas de sais iónicos. Neste capítulo, iremos apenas considerar a corrente eléctrica resultante do movimento de electrões.

As propriedades eléctricas (condutividade ou resistividade) dependem fortemente da estrutura dos materiais, visto que esta determina também a estrutura electrónica. Do ponto de vista das propriedades eléctricas é útil distinguir dois tipos de materiais: *moleculares* e “*elementares*”. Estes últimos, que englobam os cristais iónicos, cristais covalentes e compostos metálicos, são formados por uma base atómica, obtendo-se orbitais “moleculares” (cristalinas) que se estendem a todo o cristal. Na descrição da estrutura dos materiais moleculares, há dois níveis de aproximação: um primeiro, em que ocorre a formação de moléculas; e um segundo, em que estas moléculas interagem para formar agregados amorfos ou cristalinos (em que as moléculas não perdem a sua individualidade). Se, no caso dos materiais “elementares”, os electrões se encontram “deslocalizados por todo o cristal”, no caso dos compostos moleculares o grau de deslocalização depende da intensidade das interacções. Um exemplo típico que engloba os dois arranjos é a **grafite**: num plano, os átomos estão covalentemente ligados, havendo uma banda π semipreenchida que confere à grafite uma elevada condutividade eléctrica. A interacção entre planos é do tipo van der Waals, havendo alguma sobreposição das orbitais $2p_z$ na direcção perpendicular aos planos da grafite, sendo esta a direcção de menor condutividade.

Os electrões só podem responder ao campo exterior, ou seja, aumentar a sua energia na presença do campo, se existirem níveis não ocupados acessíveis e energeticamente muito próximos. Esta condição é semelhante à que deve ser satisfeita, por exemplo, para que uma molécula possa absorver um fotão com comprimento de onda na região do ultravioleta–visível. Como veremos, a corrente eléctrica que circula num material quando se aplica aos seus extremos um determinado campo eléctrico é determinada pela sua **condutividade**, σ . Esta depende do número de portadores de carga por unidade de volume (**densidade de portadores**, n) e da sua facilidade de movimento em resposta ao campo exterior, ou seja, da sua **mobilidade**, μ . Esta dependência é expressa pela relação $\sigma = n \times e \times \mu$, sendo e o módulo da carga do electrão. Neste capítulo iremos discutir as propriedades eléctricas dos materiais em termos da sua condutividade ou, mais concretamente, em termos dos factores de que ela depende (n e μ).

A interpretação física do efeito de campos eléctricos sobre os electrões, ou mais genericamente, das propriedades eléctricas dos materiais, foi evoluindo paralelamente aos desenvolvimentos da Física e da Química e, mais concretamente, com a evolução dos modelos atómicos. A descrição

dos electrões como partículas que, por terem carga, respondem a um campo eléctrico, passando a ter uma velocidade resultante segundo a direcção do campo, está na base das teorias clássicas da condutividade e das teorias estabelecidas no início do desenvolvimento da Mecânica Quântica.

A Mecânica Quântica introduz os conceitos de *quantificação da energia electrónica* e de *funções de onda*. Assim, no caso dos metais e dos semicondutores inorgânicos como o silício, a função de onda que descreve o electrão encontra-se deslocalizada ao longo de todo o cristal, sendo o movimento do electrão descrito como uma progressão de uma onda (ou, mais correctamente, de um *pacote de ondas*) sob o efeito de um campo eléctrico, correspondendo a um aumento de energia do electrão. Uma simplificação usual na descrição das propriedades eléctricas consiste em considerar os electrões como partículas, mas usando os conceitos de Mecânica Quântica para determinar os níveis acessíveis e a densidade electrónica.

Como se referiu, as propriedades eléctricas dos materiais estão intimamente relacionadas com a sua estrutura atómica/molecular, por esta determinar quer o número de electrões que podem ser influenciados pelo campo eléctrico quer a sua mobilidade. Consequentemente, pretende-se usar as ferramentas desenvolvidas nos capítulos anteriores em relação ao estudo da estrutura dos materiais para desenvolver um quadro genérico de descrição das propriedades eléctricas.

A condutividade eléctrica apresenta uma variação muito grande: dos isoladores (ou dieléctricos), com condutividades da ordem de $10^{-17} \text{ S m}^{-1}$ (siemens por metro), para os metais (em que a condutividade atinge valores da ordem de 10^7 S m^{-1}), e, finalmente, para os supercondutores que, em determinadas condições, exibem uma condutividade infinita! A Fig. 12.1 (abaixo) mostra valores típicos de condutividade de vários materiais à temperatura ambiente.

Como explicar uma tão grande variação da condutividade eléctrica entre os diferentes materiais?

A variação da condutividade com a temperatura também não é igual para todos os materiais. A Fig. 12.2 (abaixo) ilustra dois comportamentos limite: um em que a condutividade aumenta por arrefecimento (comportamento característico dos metais), e outro em que a condutividade diminui por arrefecimento (comportamento característico dos semicondutores).

Como se explica este efeito diferenciado da temperatura sobre a condutividade?

Nas secções seguintes iremos, primeiro, relacionar a condutividade com a estrutura cristalina e electrónica dos materiais; e depois abordar resumidamente as teorias da condutividade eléctrica. Como se verá, a explicação desta diversidade de comportamento eléctrico é mais uma consequência da quantificação da energia electrónica, conjugada com a estrutura dos materiais.

Muitos dos conceitos abordados neste capítulo encerram um desenvolvimento que sai fora do âmbito deste curso. Para comentários e desenvolvimentos complementares iremos usar “caixas”. Para desenvolvimentos mais elaborados, apresentaremos apenas os resultados, remetendo o leitor para referências especializadas.

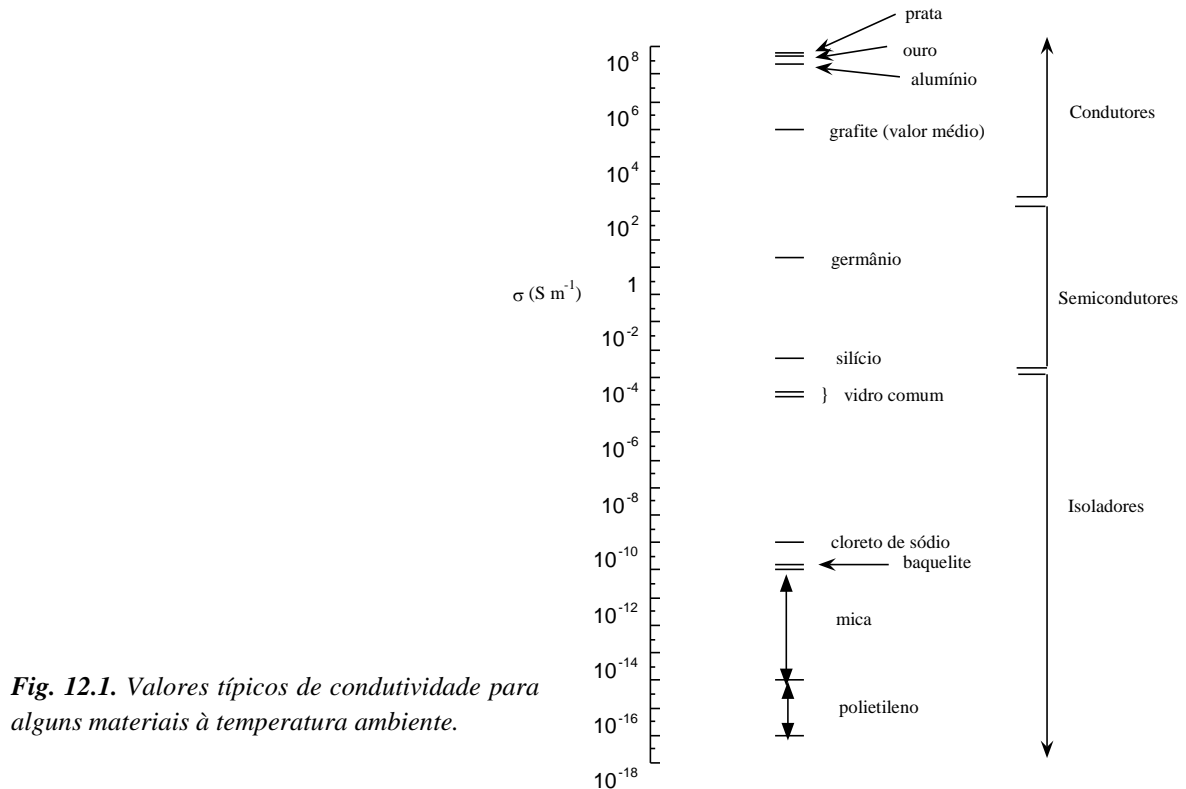


Fig. 12.1. Valores típicos de condutividade para alguns materiais à temperatura ambiente.

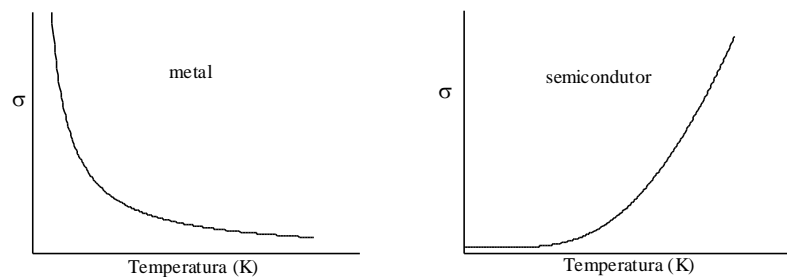


Fig. 12.2. Variação típica da condutividade eléctrica com a temperatura para metais e para semicondutores/isoladores. A distinção entre semicondutores e isoladores baseia-se no valor da barreira de energia (hiato) que os electrões têm que vencer para poderem “responder” ao campo exterior.

12.3. Condutividade e estrutura de bandas

Depois do estudo da ligação química e da introdução do conceito de bandas de níveis de energia em metais, cristais covalentes e cristais iónicos, vejamos agora como é que as propriedades eléctricas destes materiais resultam da respectiva estrutura de bandas.

12.3.1. Teoria das Bandas para Metais

O modelo do electrão livre – que, como veremos, é uma extensão do modelo da partícula na caixa unidimensional para três dimensões – é usado para descrever a condutividade dos metais. Contudo, não permite explicar a existência de materiais semicondutores ou isoladores eléctricos. A racionalização destes comportamentos só é possível se se considerar a configuração electrónica dos átomos e o seu arranjo periódico. A conjugação das características ondulatórias do electrão com a existência de um arranjo periódico dos iões resulta no aparecimento de níveis ou bandas proibidos.

A ligação metálica foi abordada no Cap. 7. Recorde-se que, no caso dos metais, os átomos, por possuírem baixa electronegatividade, ligam-se a um elevado número de vizinhos. Consequentemente, as orbitais moleculares do sistema passam a dispor-se energeticamente em bandas.

O metal unidimensional mais simples seria constituído por uma cadeia de N átomos de hidrogénio igualmente espaçados, H_N . A Fig. 12.3 ilustra a formação de uma banda para este caso hipotético, abordado no Cap. 7.

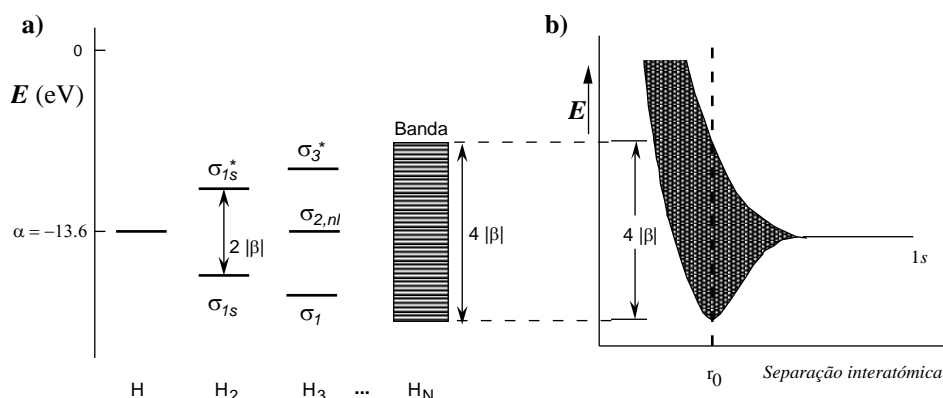


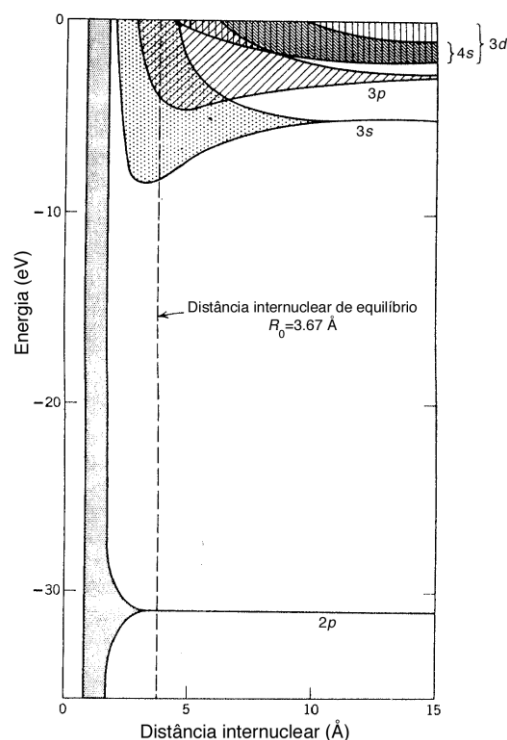
Fig. 12.3. a) Formação de uma banda no metal unidimensional hipotético H_N . Como se referiu na aproximação TOM/CLOA (Cap. 4), α é o integral de Coulomb e β o integral de ressonância. Note a duplicação da separação $2|\beta|$ entre σ_{1s} e σ_{1s}^* em H_2 para uma largura de banda de $4|\beta|$ em H_N (ver Apêndice 1). Na obtenção das OM (níveis da banda de energia) para o H_N , considerou-se a aproximação de que as repulsões interelectrónicas são nulas. Dos N níveis da banda, $N/2$ são ligantes e $N/2$ são antiligantes. **b)** Evolução da largura de banda em função da separação interatômica na cadeia de átomos de hidrogénio: à distância internuclear de equilíbrio, a largura de banda é $4|\beta|$.

No caso de H_N , uma vez que cada átomo contribui com um electrão, a banda contendo N níveis estaria assim semipreenchida a 0 K. Veremos adiante que as propriedades metálicas previstas para este caso estão associadas à existência desta banda, que se encontra parcialmente ocupada. Há assim níveis acessíveis aos electrões, que podem por isso responder a um campo eléctrico aumentando a sua energia (sendo assim promovidos a níveis de energia superiores).

O sódio, com configuração electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, é um metal. A formação de uma banda no sódio pode também ser exemplificada para o caso simples de um sólido unidimensional, formado por uma cadeia de átomos de sódio. Como se viu no Cap. 4, consideramos que as orbitais moleculares resultam da combinação linear das orbitais atómicas de valência – as únicas que coalescem significativamente. Recorde-se que, genericamente (como se viu para o caso de H_N), da combinação de N níveis atómicos resultam N níveis moleculares.

A Fig. 12.4 mostra as bandas de energia do sódio. Neste caso, a separação energética entre as orbitais de valência $3s$ e $3p$ é relativamente pequena, e à distância internuclear de equilíbrio temos uma banda sp com $4N$ níveis de energia com contribuição das orbitais s e p , como se viu no estudo da ligação metálica (Cap. 7).

Fig 12.4 – Diagrama de bandas de energia para o sódio. As orbitais mais exteriores coalescem para distâncias internucleares maiores, enquanto as orbitais interiores, nomeadamente a orbital 2p, praticamente não coalescem à distância internuclear de equilíbrio, r_0 . Esta observação é consistente com a simplificação dos diagramas de energia das orbitais moleculares, ao considerar apenas a sobreposição (combinação) das orbitais atómicas de valência. (Figura adaptada de R.M. Rose, L.A. Shepard, J. Wulff, “Electronic Properties”, John Wiley & Sons, INC., New York, 1966, segundo J.C. Slater, Phys. Rev. **45**, p.794, 1934.)



No limite em que N é da ordem do número de Avogadro, a largura da banda é $4|\beta|$, sendo $2|\beta|$ a separação entre os níveis ligante e antiligante obtidos por combinação das mesmas orbitais no caso da molécula diatómica. A separação entre níveis consecutivos da banda é desprezável face a $k_B T$ (sendo k_B a constante de Boltzmann), sendo mesmo considerada nula. Obtém-se assim um contínuo de níveis, Fig. 12.5. Como cada orbital 3s do sódio contém apenas um electrão, a banda de valência (sp) com $4N$ níveis conterá assim $N/2$ níveis preenchidos. As propriedades condutoras do sódio podem assim ser explicadas pelo facto de a banda de valência não estar completamente preenchida.

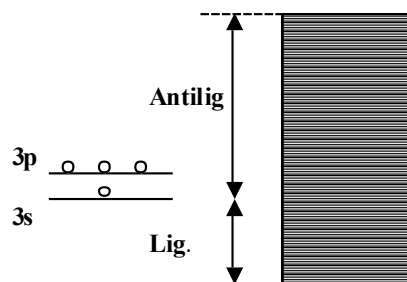


Fig. 12.5. Banda de valência para um metal do 3º período da Tabela Periódica.

A 0 K, a distribuição dos electrões pelos níveis da banda é a que corresponde a uma minimização da energia, tal como se referiu no Cap. 4. Ou seja, os electrões são distribuídos pelos níveis, começando pelos de mais baixa energia, com o grau de ocupação máximo (princípio de exclusão de Pauli). Como veremos adiante, por aumento de temperatura os electrões numa banda de um metal são facilmente promovidos para níveis superiores, dado que a separação energética entre níveis consecutivos tende para zero (situação implícita no conceito de *banda* de níveis de energia), sendo por isso muito menor do que a energia térmica, $k_B T$.

Como se explica então a existência de materiais semicondutores e isoladores?

12.3.2. Teoria das Bandas aplicada a Não Metais

Além dos metais, também nos compostos iônicos (como cloreto de sódio, NaCl) e nos cristais covalentes (como o diamante) pode ocorrer a formação de bandas, quando existe contribuição simultânea de orbitais de muitos átomos (da ordem do número de Avogadro).

Como exemplo de um diagrama de bandas de níveis de energia de um cristal iônico, a Fig. 12.6 mostra o diagrama esquemático de níveis de energia do *cloreto de sódio*.

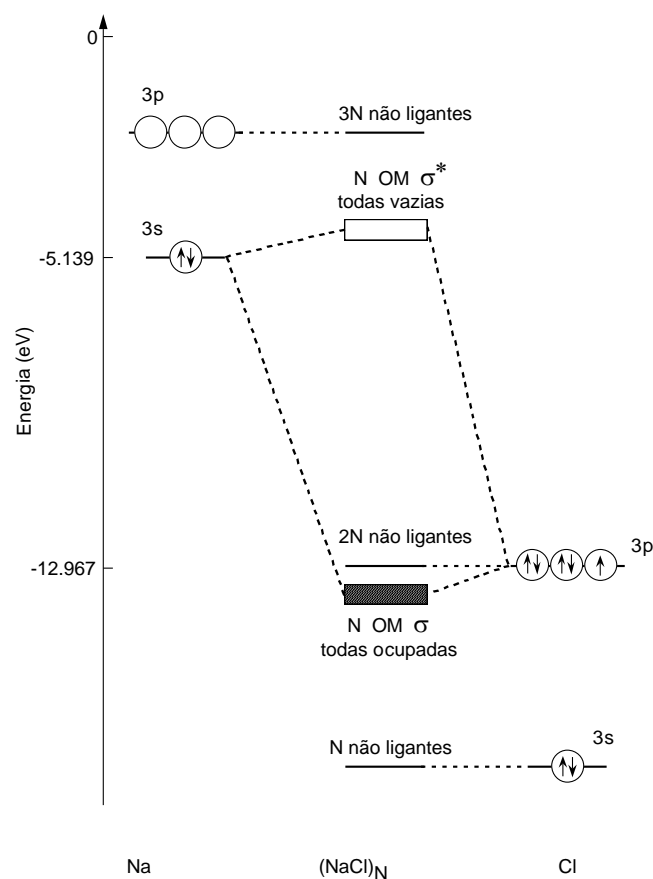


Fig. 12.6. Diagrama de níveis de energia do cloreto de sódio (cristal formado por N unidades NaCl).

O *diamante* é um exemplo de um cristal covalente, cuja unidade repetitiva pode considerar-se como sendo CC_4 , em que cada átomo de carbono sofre uma hibridação sp_3 . Note que, sendo esta a unidade repetitiva, o número de átomos de carbono por unidade estrutural é dois, já que cada um dos 4 átomos de carbono periféricos (ligados ao átomo de C central) é partilhado por 4 unidades repetitivas. O diagrama de energias de OM encontra-se na Fig. 12.7 (abaixo).

À distância internuclear de equilíbrio, a **banda de valência** (σsp_3) encontra-se completamente preenchida, havendo depois uma **banda de condução** ($\sigma^* sp_3$) completamente vazia. As duas bandas estão separadas por uma gama de energias não acessível aos electrões (não há níveis permitidos com essas energias), a qual constitui um **hiato** ou **banda proibida**. A largura deste hiato (“gap”, em inglês) é designada E_g . O comportamento isolador do diamante está assim relacionado com o aspecto deste diagrama, mais concretamente com o elevado valor de E_g que separa as bandas de valência (BV) e de condução (BC).

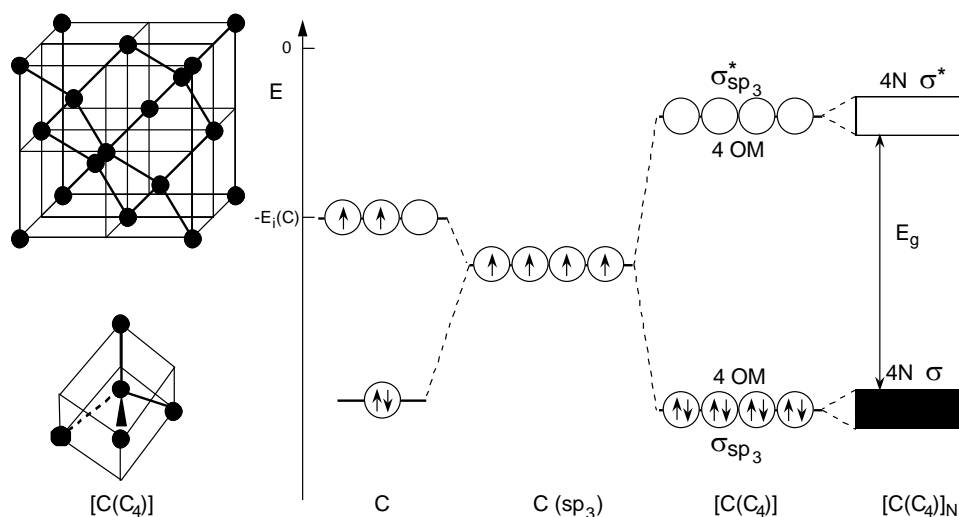


Fig. 12.7. Estrutura e diagrama de níveis de energia do diamante. O diagrama foi construído considerando que a unidade repetitiva é CC_4 , havendo por isso dois átomos de carbono por unidade. A separação energética entre as bandas σ e σ^* , designada E_g , é superior a 6 eV.

Para que um material exiba propriedades condutoras (como a grafite) é necessário que apresente uma banda de energia parcialmente ocupada.

A **grafite** constitui um caso particular dentro dos cristais covalentes, exibindo um comportamento eléctrico muito diferente do diamante. A Fig. 12.8 mostra o diagrama de bandas de energia da grafite. A unidade repetitiva é CC_3 , em que os átomos de carbono apresentam uma hibridação sp_2 . Cada unidade estrutural tem por isso dois átomos, já que cada um dos 3 átomos da periferia é comum a 3 unidades repetitivas.

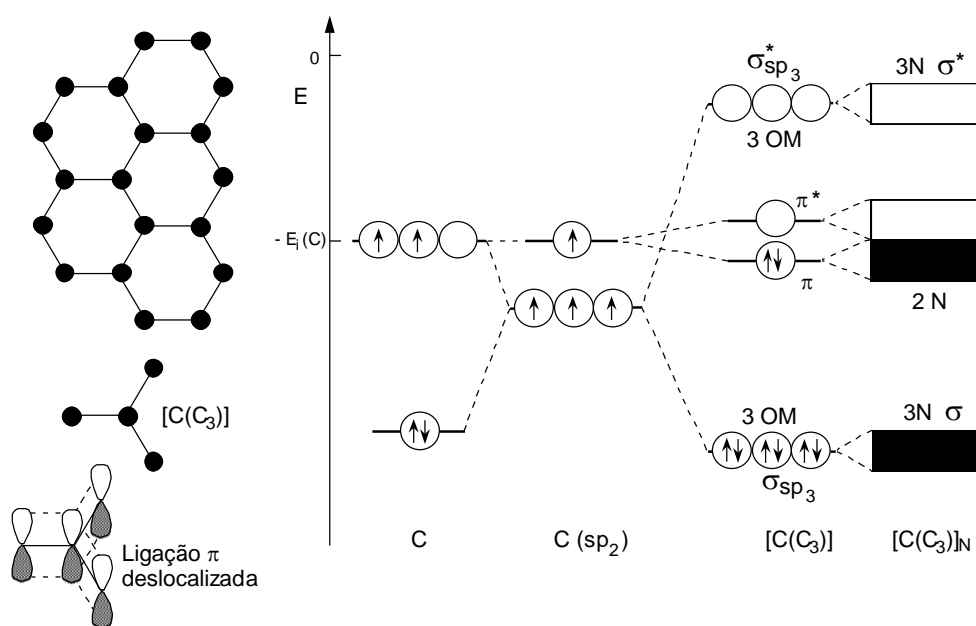


Fig. 12.8. Arranjo atómico numa folha de grafite e diagrama de níveis de energia da grafite (correspondente de facto à ligação numa folha de grafite). Este diagrama foi construído a partir da unidade repetitiva CC_3 , havendo por isso dois átomos de carbono por unidade.

O diagrama de energias da Fig. 12.8 corresponde à ligação numa folha de grafite, em que há uma ligação π deslocalizada a toda a folha. Estas orbitais moleculares π deslocalizadas dão origem a uma banda π de níveis de energia, que se encontra semipreenchida. As propriedades condutoras da grafite estão assim associadas a esta banda. Note-se que a interacção entre folhas, essencialmente do tipo de van der Waals, permite alguma sobreposição das orbitais $2p_z$ dos átomos de carbono, ou seja, há mobilidade dos electrões entre folhas. Contudo, esta é muito menor do que a mobilidade dos electrões ao longo das folhas. Esta estrutura electrónica da grafite, deduzida a partir do conhecimento da sua estrutura cristalina, permite explicar as suas propriedades condutoras. Permite ainda explicar o comportamento anisotrópico da condutividade eléctrica, ou seja, a maior condutividade eléctrica ao longo das folhas do que entre folhas.

Por que razão os materiais, para serem condutores, devem apresentar uma banda apenas parcialmente ocupada?

Aplicando um campo eléctrico a um material, os electrões são acelerados na direcção do campo, aumentando a sua energia cinética. Na descrição dos níveis de energia, tal equivale a uma promoção dos electrões para níveis superiores. Mas um electrão só pode ser promovido energeticamente para níveis permitidos. Por isso, o acréscimo de energia fornecido pelo campo eléctrico tem que ser suficiente para que se dê essa promoção electrónica.

No caso do *sódio*, a última banda está apenas parcialmente ocupada e a separação energética entre níveis consecutivos pode considerar-se nula. A promoção energética dos electrões é assim possível, por pequena que seja a energia fornecida pelo campo, ou seja, por pequeno que seja o campo. As propriedades condutoras resultam pois da fácil resposta dos electrões ao campo eléctrico aplicado.

No caso do *diamante*, a banda de valência está totalmente ocupada e a banda seguinte vazia. A separação energética entre o nível ocupado de mais alta energia (topo da BV) e o nível não ocupado de mais baixa energia (limite inferior da BC) é de cerca de 6 eV. Os electrões só podem pois responder ao campo eléctrico exterior se este for capaz de lhes fornecer, no mínimo, este acréscimo de energia, o que corresponde a um campo da ordem de 6×10^8 V/m. (Notar que para campos inferiores pode haver, probabilisticamente, alguns electrões promovidos.)

Outro processo de aumentar a energia (cinética) dos electrões, reduzindo assim o valor de campo mínimo a aplicar, é por aumento de temperatura. Contudo este efeito é relativamente pequeno. À temperatura ambiente, a energia térmica $k_B T$ é da ordem de 0,026 eV. Para se obter $k_B T$ da ordem de 6 eV, deveria aumentar-se a temperatura para cerca de 70 000 K! (Note que o diamante funde a 3500 °C, ou seja, a 3773 K).

A Fig. 12.9 racionaliza, genericamente, os diferentes tipos de comportamento eléctrico em termos do aspecto do diagrama de bandas de energia, à temperatura de 0 K. Note-se que a distinção entre um isolador e um semiconductor é ditada pelo valor do hiato (largura da banda proibida) E_g , ocorrendo a transição para E_g da ordem de 2 a 3 eV.

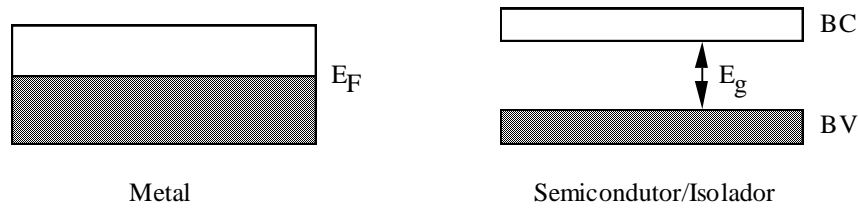


Fig. 12.9. Racionalização simplificada do tipo de comportamento eléctrico com base nos diagramas de energia a 0 K. BV designa a banda de valência (ocupada de mais alta energia) e BC a banda de condução (vazia de mais baixa energia) para a qual os electrões têm que ser promovidos para que o material possa conduzir electricidade.

A condutividade dos metais diminui com a temperatura, como se mostrou na Fig. 12.2; e é também reduzida quando o metal possui impurezas. Pelo contrário, a condutividade dos semicondutores aumenta com a temperatura (acima de determinados valores de T , Fig. 12.2); e, por outro lado, a presença de determinadas impurezas pode aumentar a condutividade.

Esta relação entre comportamento eléctrico e estrutura de bandas é exemplarmente ilustrada com os elementos do grupo 14 da tabela periódica, que se mostra na Tabela 12.1.

Tabela 12.1 – Hiato Energético de Elementos do Grupo 14 da Tabela Periódica e respectivo Comportamento Eléctrico.

Elemento (Estrutura)	Hiato, E_g (eV)	Comportamento Eléctrico
C (diamante)	> 6	isolador
Si (tipo diamante)	1,1	semicondutor
Ge (tipo diamante)	0,72	semicondutor
α -Sn ou estanho cinzento (tipo diamante)	0,08	semicondutor
β -Sn ou estanho branco (tetragonal)	não tem hiato	metálico (condutor)
Pb (cúbica de faces centradas)	não tem hiato	metálico (condutor)

12.4. Teorias da Condutividade Eléctrica dos Metais

12.4.1. Introdução

O desenvolvimento das teorias da condutividade eléctrica dos metais acompanhou o progresso noutros domínios das Ciências, nomeadamente da Química e da Física.

A *lei empírica de Ohm* estabelece a relação entre a *intensidade de corrente* I (quantidade de carga eléctrica que passa através de um condutor por unidade de tempo, medida em coulombs por segundo, C/s, ou ampére, A), a *diferença de potencial* V aplicada aos extremos do condutor (em volts, V) e a sua *resistência eléctrica* R (em ohm, Ω):

$$I = \frac{V}{R} \quad (12.1)$$

A resistência eléctrica pode ainda escrever-se como:

$$R = \rho \times \frac{l}{s} \quad (12.2)$$

em que l é o comprimento do condutor, s é a sua secção e ρ é a **resistividade**. O inverso da resistividade é, como vimos, a **condutividade** (σ). As unidades do Sistema Internacional para a condutividade são $S\ m^{-1}$, em que $S = 1/\Omega$. Vulgarmente, é expressa em $\Omega^{-1}\ cm^{-1}$.

A lei de Ohm pode ser escrita, de forma equivalente, como:

$$j = \sigma E \quad (12.3)$$

sendo $j = I/s$ a *densidade de corrente* e $E = V/l$ o *campo eléctrico*.

12.4.2. Teoria Quântica do Electrão Livre. Gás de Fermi

Este modelo foi estabelecido por Sommerfeld em 1928 e resultou de uma modificação do modelo clássico do electrão livre através da introdução de conceitos da Mecânica Quântica. O modelo clássico foi elaborado por Drude e Lorentz (1900) para explicar a condutividade dos metais, numa altura em que não se sabia da periodicidade do arranjo atómico. Admitia-se então que os metais eram constituídos por um meio contínuo de iões positivos (mar de carga positiva), no qual se moviam os electrões (Fig. 12.10). Admitia-se, por outro lado, que os electrões se comportavam como um gás de partículas sem interacções entre si, movendo-se num fosso de potencial criado pelos iões. O comportamento dos electrões era assim associado ao comportamento de um gás. A este gás electrónico era então aplicada a Teoria Cinética dos Gases.

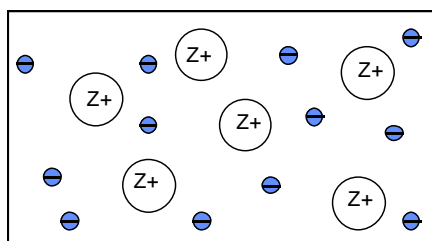


Fig. 12.10 – Descrição dos metais no contexto do modelo clássico de Drude e Lorentz. Os iões distribuem-se homogeneamente no espaço e os electrões comportam-se como um gás, com uma energia cinética dada por $E_c = (1/2) m_e v_T^2 = (3/2) k_B T$. A 300K, $v_T \approx 10^5$ m/s (aleatória).

Esta visão foi depois alterada com o aparecimento da Mecânica Quântica. Nomeadamente:

- (i) Os níveis de energia acessíveis aos electrões passaram a ser calculados por resolução da equação de Schrödinger;
- (ii) A distribuição dos electrões pelos níveis de energia acessíveis passou a ser calculada pela **estatística de Fermi–Dirac** (ver secção 12.4.2.2), dado que os electrões (fermiões) obedecem ao princípio de exclusão de Pauli.

Do modelo clássico foi mantida a aproximação da ausência de interacções interelectrónicas, considerando-se ainda que o efeito dos iões se reflecte na existência de um fosso de potencial.

12.4.2.1. Determinação dos Níveis de Energia

A determinação dos níveis de energia é um problema de Mecânica Quântica, sendo por isso necessário resolver a equação de Schrödinger.

A resolução desta equação para o caso de uma partícula num fosso linear de potencial nulo foi já abordada anteriormente (Cap.1). Generalizando para um sólido a três dimensões, a equação de Schrödinger que descreve um electrão num fosso de potencial de volume $V = L_x \times L_y \times L_z$ é:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \Psi + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \Psi \right) + E_p \Psi = E \Psi \quad (12.4)$$

em que $\Psi = \Psi(x, y, z)$ é a função de onda do electrão, onde a energia potencial $E_p(x, y, z)$ é definida pelas interacções electrão-íons da rede. Como vimos, no modelo do electrão na caixa de energia potencial desprezam-se estas interacções, ou seja, $E_p = 0$ no interior do metal, para $x \in]0, L_x[$, $y \in]0, L_y[$, e $z \in]0, L_z[$. Além disso, é necessário garantir que o electrão permanece no metal através da condição $E_p = \infty$ para $x = 0$ e $x \geq L_x$, $y = 0$ e $y \geq L_y$, $z = 0$ e $z \geq L_z$.

Considerando o sistema com apenas um electrão, pode escrever-se $\Psi(x, y, z) = \Psi(x) \cdot \Psi(y) \cdot \Psi(z)$. Admitindo que $L_x = L_y = L_z = L$, as funções de onda e as energias possíveis são (ver Caixa 1):

$$\Psi_{n_x, n_y, n_z} = A \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right) \quad (12.5)$$

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (12.6)$$

Note-se que, em relação ao caso da partícula na caixa linear de potencial (a uma dimensão), em que somente aparecia um número quântico, agora, a três dimensões, aparecem três números quânticos: n_x , n_y e n_z . Referir-nos-emos a cada conjunto de três valores destes números quânticos como um **estado**, nesta caixa tridimensional.

A Eq. (12.4) é uma equação de uma partícula, pelo que os níveis de energia obtidos são mono-electrónicos, o que entronca nas aproximações do gás ideal de electrões livres, desprezando-se portanto a repulsão interelectrónica.

Havendo mais do que um electrão, é necessário incluir a repulsão interelectrónica na energia potencial, e, além disso, a função de onda é a função de onda de todos os electrões, $\Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n)$, não sendo, em rigor, separável em funções de onda mono-electrónicas. Por isso, a resolução da correspondente equação de Schrödinger não é possível, tal como se referiu a respeito do estudo da estrutura electrónica de átomos e moléculas polieletrónicas.

Caixa 1 – Resolução da equação de Schrödinger para electrões livres numa caixa a três dimensões

A equação de Schrödinger a três dimensões (eq. 12.4) escreve-se:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m}\left(\frac{\partial}{\partial x^2}\Psi + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\Psi + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\Psi\right) + E_p\Psi = E\Psi \quad (\text{c1.1})$$

Quando a função de onda pode ser decomposta na forma:

$$\Psi(x,y,z) = \psi(x) \cdot \psi(y) \cdot \psi(z) \quad (\text{c1.2})$$

e quando a energia potencial é nula, a equação de Schrödinger simplifica-se para:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m}\left[\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}\psi(y)\psi(z) - \frac{d^2\psi(y)}{dy^2}\psi(x)\psi(z) - \frac{d^2\psi(z)}{dz^2}\psi(x)\psi(y)\right] = E\psi(x)\psi(y)\psi(z) \quad (\text{c1.3})$$

Cada um dos termos da esquerda corresponde ao problema já resolvido da partícula na caixa linear, agora segundo cada uma das 3 dimensões espaciais (x,y e z). Para cada um deles, temos:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}\psi(y)\psi(z) = E_{nx}\psi(x)\psi(y)\psi(z) \quad (\text{c1.4})$$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m}\frac{d^2\psi(y)}{dy^2}\psi(x)\psi(z) = E_{ny}\psi(x)\psi(y)\psi(z) \quad (\text{c1.5})$$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m}\frac{d^2\psi(z)}{dz^2}\psi(x)\psi(y) = E_{nz}\psi(x)\psi(y)\psi(z) \quad (\text{c1.6})$$

Como se viu anteriormente, a solução genérica é:

$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2}n^2 \quad (\text{c1.7})$$

Substituindo cada um dos termos, temos:

$$E_{nx}\psi(x) \cdot \psi(y) \cdot \psi(z) + E_{ny}\psi(x) \cdot \psi(y) \cdot \psi(z) + E_{nz}\psi(x) \cdot \psi(y) \cdot \psi(z) = E\psi(x) \cdot \psi(y) \cdot \psi(z) \quad (\text{c1.8})$$

Ou seja:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8mL^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right) \quad (\text{c1.9})$$

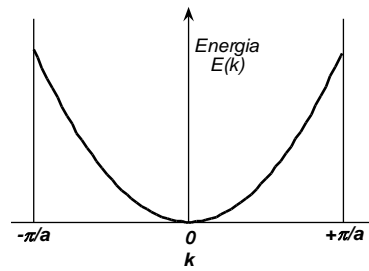
Nesta resolução não se explicita a forma da função de onda Ψ . Contudo, esta função pode ser da forma de uma onda de Bloch (ver Apêndice 1):

$$k(r) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (\text{c1.10})$$

em que se considera uma amostra tridimensional de volume V e em que \vec{k} é o vector de onda e \vec{r} o vector de posição. Usando esta função de onda no hamiltoniano c1.1 para o electrão livre

$$(E_p = 0), \text{ obtém-se: } E_k = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m} \quad (\text{c1.11})$$

Pelo facto de estarmos num sistema a três dimensões, tem-se $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$. No caso de termos uma cadeia unidimensional de átomos, por exemplo segundo o eixo xx , então $k^2 = k_x^2$. Para uma cadeia com N átomos, temos N valores de k a variar de $-\pi/a$ a $+\pi/a$, ou seja, os valores possíveis de k são $0, \pm\pi/Na, \pm2\pi/Na \dots \pm n\pi/Na$, com $n_{\text{máx}} = N$ (ver Apêndice 1). A figura seguinte mostra a variação da energia com k (comparar com o resultado obtido no Apêndice 1).



Conjugando as expressões obtidas para as energias permitidas para um electrão na aproximação do electrão livre a uma dimensão, c1.7 e c1.11, obtém-se:

$$k = \frac{n\pi}{L} = \frac{n\pi}{Na}$$

12.4.2.2. Ocupação dos Níveis. Estatística de Fermi–Dirac

Desprezando as interações electrão–electrão, o formalismo anterior é válido para N electrões, que se distribuirão de acordo com as regras e princípios conhecidos. Este é um dos pressupostos da teoria do electrão livre. No estado fundamental (à temperatura de 0 K) os N electrões distribuem-se pelos níveis de mais baixa energia, com a máxima ocupação possível, sendo o nível preenchido de maior energia designado **nível de Fermi**. Atendendo ao princípio de exclusão de Pauli, cada estado (n_x, n_y, n_z) pode conter até dois electrões, ou melhor, o estado de cada electrão passa a ser definido por (n_x, n_y, n_z, m_s) , com $m_s = +1/2$ ou $-1/2$. Para N electrões, o número de estados ocupados será pois $N/2$. Mostra-se (ver Caixa 2) que a **energia do nível de Fermi** (E_F) é dada por:

$$E_F = \frac{h^2}{8mL^2} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{2/3} = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \quad (12.7)$$

No caso de um metal a uma dimensão, a energia de Fermi é:

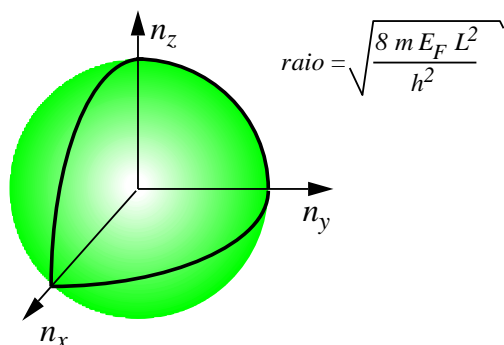
$$E_F = E_{N/2} = \frac{h^2}{8mL^2} \left(\frac{N}{2} \right)^2 \quad (12.8)$$

Caixa 2 – Energia de Fermi para (um mar de) electrões livres a três dimensões

A equação (12.6) pode rescrever-se como:

$$\frac{8mE_F L^2}{h^2} = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \quad (\text{c2.1})$$

que corresponde à equação de uma esfera de raio $(8mE_F L^2/h^2)^{1/2}$, em que E_F é a energia de Fermi. Como os valores dos números quânticos são positivos, só um oitavo do volume desta esfera corresponde aos estados (n_x, n_y, n_z) que podem ser ocupados pelos electrões. Para N electrões, o número de estados ocupados será $N/2$, cujo número total corresponderá a um oitavo do volume da esfera de raio $r = (8mE_F L^2/h^2)^{1/2}$.



Ou seja,

$$\frac{N}{2} = \frac{1}{8} \times \frac{4}{3} \times \pi r^3 = \frac{1}{8} \times \frac{4}{3} \times \pi \left(\frac{8mE_F L^2}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{c2.2})$$

de que resulta a Eq. 12.7 (ou c2.3):

$$E_F = \frac{h^2}{8mL^2} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{2/3} = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \quad (\text{c2.3})$$

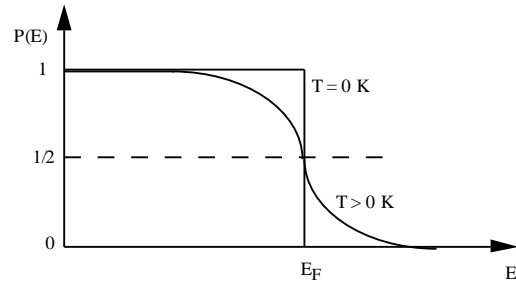
Para temperaturas superiores a 0 K, os electrões junto do nível de Fermi podem ser promovidos para níveis de energia superiores. A probabilidade, $P(E)$, de um electrão ocupar um estado quântico de energia E é dada pela estatística de Fermi–Dirac:

$$P(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}} \quad (12.9)$$

sendo E_F a *energia de Fermi* e k_B a constante de Boltzmann ($k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$). No caso de um metal, E_F é a energia do último nível ocupado à temperatura de 0 K (zero absoluto).

A Fig. 12.11 ilustra a variação da função de distribuição de Fermi–Dirac com a temperatura. Verifica-se que, essencialmente, só os electrões em torno do nível de Fermi são afectados.

Fig. 12.11. Variação da distribuição de Fermi–Dirac com a temperatura. Note que quando $E = E_F$ na Eq. 12.9, $P(E = E_F) = 1/2$ para $T \neq 0$ K, ou seja, a probabilidade de ocupação do nível de Fermi, a $T > 0$ K, é 1/2.



O efeito da temperatura sobre a distribuição dos electrões numa banda de níveis de energia de um metal é pois explicado pela função de Fermi–Dirac. Por exemplo, para o caso do sódio, com $E_F = -3,12$ eV, a Fig. 12.12 ilustra o efeito da temperatura sobre a distribuição dos electrões pelos níveis da banda, que simplifadamente se representou na Fig. 12.5.

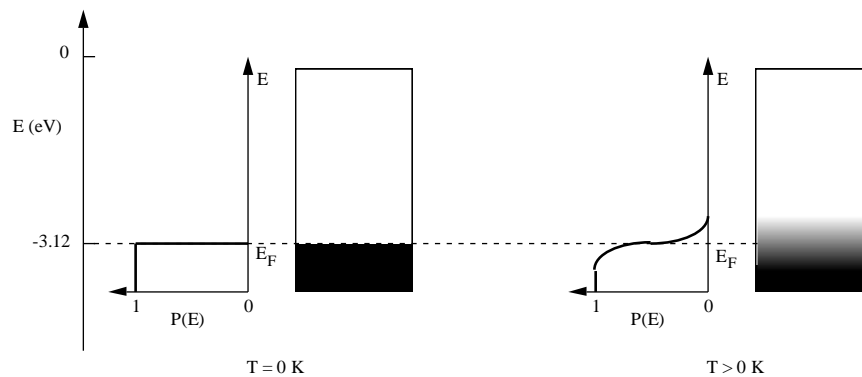


Fig. 12.12. Efeito da temperatura sobre a distribuição dos electrões do sódio metálico pelos níveis de energia da banda. A intensidade da cor é proporcional à densidade electrónica.

12.4.2.3. Condução eléctrica. Metais

Para que a corrente eléctrica I circule através de um fio metálico, é necessário aplicar uma diferença de potencial V aos extremos do fio. A lei de Ohm relaciona estas grandezas com a resistência eléctrica R do metal. Os electrões do metal sentirão um campo eléctrico E , dado por $E=V/l$, sendo l o comprimento do fio. Este campo eléctrico impõe uma velocidade resultante v_r aos electrões, já que cada um deles sentirá uma força $F = e \times E$ (vectorialmente, $\vec{F} = -e \times \vec{E}$) que os acelera na direcção do campo, sendo e o módulo da carga do electrão. Contudo, ao chocarem com os iões da rede os electrões tomam direcções aleatórias, deixando, em média, de haver uma componente resultante da velocidade segundo a direcção do campo eléctrico. Após cada choque, eles são novamente acelerados pelo campo até sofrerem novo choque (Fig. 12.13).

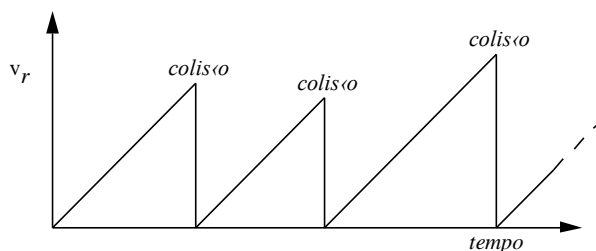


Fig. 12.13. Variação da velocidade resultante, v_r , de um electrão sujeito a um campo eléctrico.

A densidade de corrente através do fio é, como vimos, $j = I/A = \sigma E$, a qual se pode escrever:

$$\vec{j} = n \times e \times v_d \quad (12.10)$$

(ou, vectorialmente, $\vec{j} = -ne v_d$), em que n é a **densidade de portadores de carga** (em cm^{-3}) e v_d a **velocidade de deriva** resultante da aplicação do campo eléctrico e com a qual os portadores (electrões) contribuem para a condução.

Na ausência de campo eléctrico, os electrões possuem uma **velocidade aleatória** v_a , que não origina condução eléctrica pois a soma vectorial das velocidades aleatórias de todos os electrões é nula.

Na presença de campo eléctrico, a **velocidade total** v_t de cada electrão é $v_t = v_d + v_a$, verificando-se que, para campos moderados, $v_d \ll v_a$. Na presença do campo, os electrões sofrem uma aceleração durante o intervalo de tempo τ que medeia entre dois choques consecutivos. Este tempo médio entre choques (ou **tempo de relaxação**; ver Caixa 3) relaciona-se com a velocidade resultante por:

$$v_d = \frac{e\tau E}{m} \quad (12.11)$$

Combinando esta expressão com $j = \sigma E$ (lei de Ohm) e com a relação (12.10), obtém-se:

$$\sigma = \frac{ne v_d}{E} = \frac{ne^2 \tau}{m} \quad (12.12)$$

que é usual escrever como:

$$\sigma = n \times e \times \mu \quad (12.13)$$

em que:

$$\mu = \frac{e \times \tau}{m} \quad (12.14)$$

é a **mobilidade** dos electrões (velocidade resultante por unidade de campo eléctrico aplicado, ou constante de proporcionalidade entre a velocidade de deriva e o campo eléctrico, com unidades $\text{cm}^2/\text{V s}$).

Caixa 3 – Tempo de Relaxação

Considerando que a lei de Newton se aplica ao electrão entre dois choques:

$$F = eE = m \frac{dv}{dt} \quad (\text{c3.1})$$

e integrando entre 0 e t (intervalo entre dois choques):

$$eE \int_0^t dt = m \int_0^v dv \quad (\text{c3.2})$$

obtém-se:

$$v(t) = \frac{e \times E \times t}{m} \quad (\text{c3.3})$$

Se considerássemos v_d como o valor médio de $v(t)$, entre 0 e t , obter-se-ia:

$$v_d = \frac{0 + v(t)}{2} = \frac{eEt}{2m} \quad (\text{c3.4})$$

que corresponde a metade do valor real! Neste cálculo, contudo, considerámos que o **tempo de relaxação** (tempo médio entre choques) era comum para todos os electrões. Se, pelo contrário, considerarmos uma função de distribuição de tempos de relaxação da forma:

$$\omega(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} \quad (c3.5)$$

que obedece à condição:

$$\int_0^{\infty} \omega(t) t dt = \langle t \rangle = \tau \quad (c3.6)$$

pode calcular-se a velocidade média como:

$$\langle v(t) \rangle = \int_0^{\infty} \omega(t) v(t) dt = v_d \quad (c3.7)$$

ou seja:
$$v_d = \frac{e\tau E}{m} \quad (c3.8)$$

De notar que, segundo alguns autores, τ corresponde a metade do tempo médio entre colisões, ou seja, o tempo entre colisões é, em média, 2τ , o que conduz ao mesmo resultado para v_d .

Define-se o *livre percurso médio* l como sendo o espaço percorrido por um electrão durante o intervalo de tempo τ :

$$l = (v_d + v_a) \tau = v_t \tau \quad (12.15)$$

Como usualmente $v_d \ll v_a$, a Eq.12.15 simplifica-se para:

$$l = v_a \tau \quad (12.16)$$

Introduzindo esta relação na Eq. 12.12, obtém-se:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = n \times e \times \mu = \frac{ne^2 l}{mv_a} \quad (12.17)$$

Na teoria clássica do electrão livre supõe-se que todos os electrões contribuem para a condução. Contudo, na teoria quântica verifica-se que somente os electrões que se encontram próximos do nível de Fermi contribuem efectivamente para a condução, embora o efeito do campo eléctrico seja sentido por todos. Por esta razão, na Eq. 12.17 a velocidade v_a é substituída pela *velocidade de Fermi* v_F , definida por:

$$v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m}} \quad (12.18)$$

A condutividade vem então:

$$\sigma = \frac{ne^2 l}{mv_F} \quad (12.19)$$

Esta expressão foi obtida para um electrão num fosso de potencial nulo. Contudo, mesmo sem ter em conta a periodicidade do arranjo atómico (considerando-se antes como um meio contínuo),

o potencial não é de facto nulo devido às interacções entre os electrões e os iões. Daí que, na presença de um campo eléctrico exterior, um electrão responde de forma diferente da situação de um electrão efectivamente livre. Para ter em conta esse facto, substitui-se a massa do electrão livre m , por uma *massa efectiva* m^* . Esta é a massa que um electrão livre deveria possuir para que, na presença do campo, se comportasse como um electrão do metal.¹ A expressão a usar é pois:

$$\sigma = n \times e \times \mu = \frac{n \times e^2 l}{m^* v_F} \quad (12.20)$$

Para os metais, em primeira aproximação, a concentração de portadores, n , e a velocidade de Fermi não variam com a temperatura. A variação da condutividade com a temperatura é pois devida à variação do livre percurso médio, ou seja, da *mobilidade*.

Para um metal puro, a forma como a resistividade depende da temperatura é:

$$\begin{aligned} \rho &\propto T && \text{para } T \gg \Theta_D \\ \rho &\propto T^5 && \text{para } T \ll \Theta_D \end{aligned} \quad (12.21)$$

O parâmetro Θ_D , característico de cada sólido, denomina-se *temperatura característica de Debye*. Por exemplo, o valor de Θ_D para o cobre é 343 K. A diferente variação da resistividade dos metais com a temperatura consoante se está acima ou abaixo de Θ_D (Eqs. 12.21), depende da natureza dos choques entre os electrões e os iões da rede em vibração. Outro factor que contribui para a essa dependência é a relação entre a energia térmica $k_B T$ e a energia das vibrações. Assim, por aumento da temperatura de “0 K” até temperaturas da ordem de Θ_D há um aumento progressivo do número de vibrações da rede (fonões) que são excitadas, já que as vibrações não têm todas a mesma frequência e, por isso, a mesma energia. Acima de Θ_D todos os modos de vibração estão já excitados, havendo um progressiva transição para níveis vibracionais mais elevados com o aumento da temperatura.

A Eq. 12.20 é razoável para o estudo da condutividade dos metais simples, mas não o é para todos os metais, nomeadamente os de transição. A teoria do gás de Fermi também não consegue explicar por que alguns materiais são isoladores e outros condutores ou semicondutores, nem explica a variação da condutividade dos semicondutores com a temperatura.

A interpretação das propriedades eléctricas dos materiais pode fazer-se a partir do conhecimento da sua estrutura de bandas, como se verá.

¹ De notar que, como consequência da aplicação da Mecânica Quântica, m^* pode de facto assumir também valores nulos ou negativos. Os valores negativos correspondem, como se verá nos semicondutores, a portadores de carga positivos, que designamos por *buracos*.

12.5. Semicondutores

Como vimos, nos semicondutores existe uma banda de valência, completamente ocupada a 0 K, e uma banda de condução, vazia a 0 K, separadas por um *hiato* ou **banda proibida**, E_g . O silício, o germânio e o estanho cinzento (elementos do grupo 14 da Tabela Periódica) são os semicondutores elementares típicos. O diagrama de bandas de energia é semelhante ao do diamante (Fig. 12.7). A Fig. 12.14 ilustra a formação das bandas de energia para o silício; e a Fig. 12.15 compara o posicionamento energético dessas bandas para os semicondutores do grupo 14 da TP.

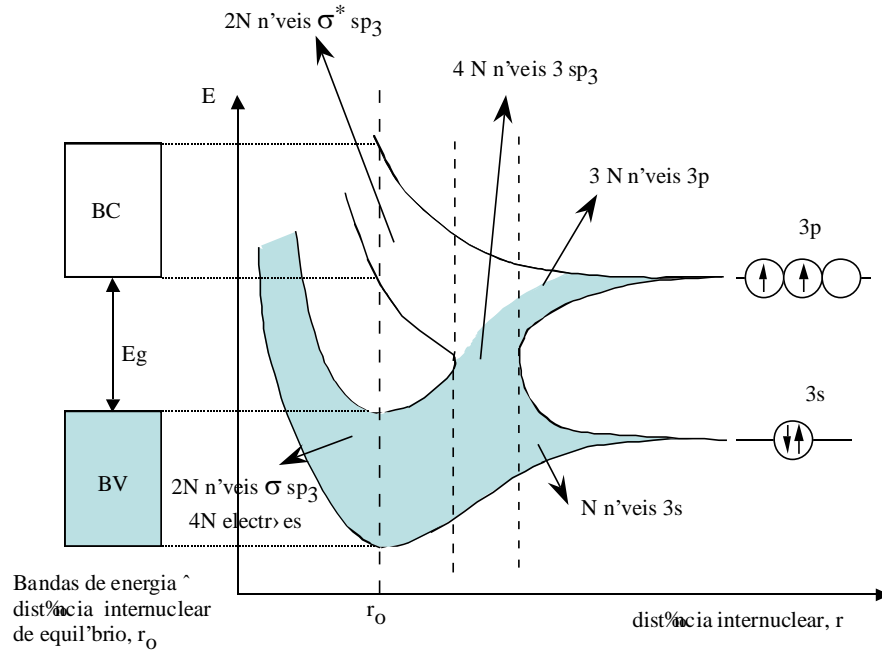


Fig. 12.14. Diagrama de bandas de níveis de energia para um cristal de silício formado por N átomos.

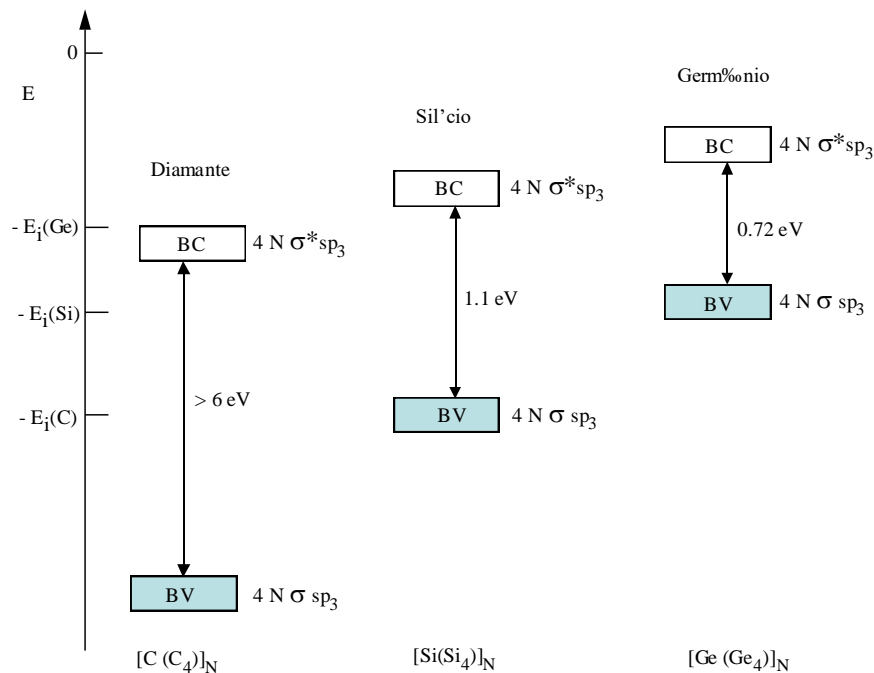


Fig. 12.15. Posicionamento energético das bandas de valência e de condução do diamante (isolador) e do silício e germânio (semicondutores).

À temperatura ambiente, os semicondutores exibem valores de condutividade intermédios entre os dos metais e os dos isoladores. No entanto, a distinção mais adequada entre metais e semicondutores tem que ver com a variação da condutividade com a temperatura. Por aumento de temperatura, a condutividade dos metais diminui, enquanto a dos semicondutores aumenta (ver Fig. 12.2). Por outro lado, a distinção entre isoladores e semicondutores, possuidores de uma estrutura de bandas de níveis de energia semelhante, baseia-se na largura da banda proibida ou hiato, E_g , embora não haja um valor limite bem definido para esta alteração de designação. Este valor é habitualmente considerado da ordem de 2 eV. O silício e o germânio, com $E_g < 3$ eV, são dois semicondutores típicos, sendo, à temperatura ambiente:

$$\text{Si:} \quad E_g = 1,1 \text{ eV}; \quad \sigma = 5 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$$

$$\text{Ge:} \quad E_g = 0,72 \text{ eV}; \quad \sigma = 2,2 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$$

O facto de o valor de E_g ser relativamente baixo para os semicondutores permite que, a temperatura moderada, haja promoção de um número razoável de electrões da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). O efeito predominante da temperatura é determinar o número de electrões promovidos da BV à BC, ou seja, determinar o **número de transportadores de carga** eléctrica. Note-se que, tal como para os metais, a **mobilidade** destes portadores de carga também é influenciada pela temperatura, de modo semelhante (mas não igual) ao observado para os metais, mas esta influência não é predominante, como se verá.

Quando um electrão é promovido da BV à BC, fica um estado não ocupado na BV que se designa **buraco** ou **lacuna**.*

Considere-se uma rede de silício. Cada átomo, tal como no diamante, liga-se a quatro átomos vizinhos num arranjo tetraédrico (hibridação sp_3). Promover um electrão da BV para a BC corresponde a libertar um electrão de uma ligação. Um electrão que, enquanto ligante, permanece localizado (na BV), passa assim a ser itinerante na BC. Essa ligação é então assegurada por um só electrão, localizando-se aí o **buraco**. O buraco pode ser ocupado por um electrão de uma ligação adjacente. Este processo de promoção de um electrão da BV à BC corresponde por isso à criação de um par electrão–buraco, como se ilustra na Fig. 12.16.

Um buraco na BV (buraco num mar de electrões) é uma carga positiva que responde a um campo eléctrico, tal como os electrões, mas adquirindo uma velocidade resultante na direcção oposta. Podemos imaginar que o movimento dos electrões na BV para o espaço vazio – buraco – corresponde ao movimento do buraco positivo numa “banda de carga positiva” vazia. Uma diferença que pode desde já notar-se é que, enquanto os electrões promovidos tendem a ocupar o fundo da BC (por que os electrões tendem a ocupar os níveis de mais baixa energia), os buracos ocupam o topo da BV.

* Embora estas duas designações sejam comuns, aqui usaremos preferencialmente o termo *buraco*, deixando o termo *lacuna* para designar defeitos estruturais (posições não ocupadas na rede cristalina).

Espera-se ainda que a mobilidade dos buracos na BV seja inferior à mobilidade dos electrões na BC. Uma explicação simples consiste em considerar que são electrões que efectivamente se movem na BV e que, por isso, o “número” de estados acessíveis é mais reduzido do que o número acessível aos electrões promovidos à BC. Apesar desta equivalência de tratamento, considera-se que os portadores de carga que se encontram na BV são buracos.

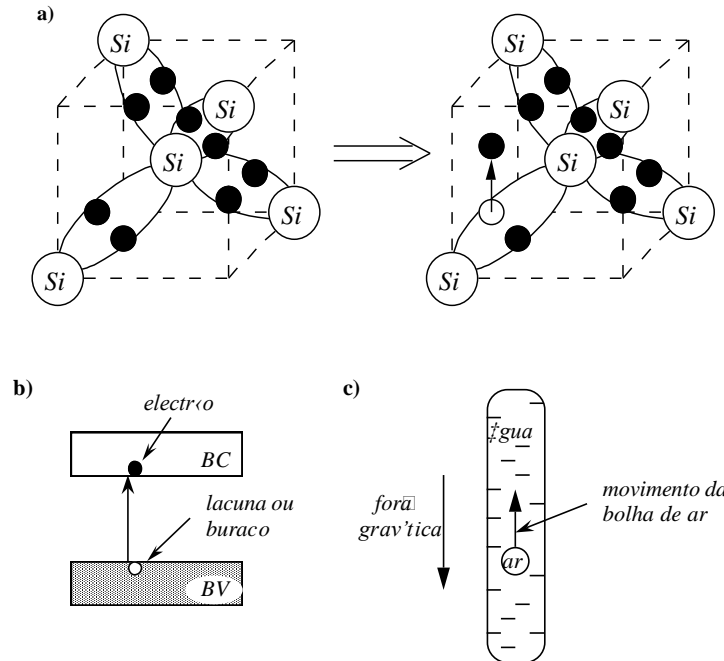


Fig. 12.16. *a) Ilustração do processo de criação de um par electrão–buraco numa rede de silício, correspondente à remoção de um electrão da orbital ligante sp_3 para a correspondente orbital antiligante, ficando a ligação Si–Si assegurada por um só electrão; b) Descrição desse processo de criação de um par electrão–buraco no diagrama de bandas de energia. c) Analogia do movimento de um buraco sob o efeito de um campo eléctrico com o movimento de uma bolha de ar num tubo de água sob o efeito da gravidade.*

Quando um campo eléctrico é aplicado, há transporte de carga (corrente eléctrica) pelos electrões termicamente promovidos à BC e pelos buracos criados na BV. A Fig. 12.16 (c) mostra a analogia do efeito de um campo eléctrico sobre um buraco na banda de valência de um semiconductor (por exemplo, silício) com o efeito do campo gravítico sobre uma bolha de ar, em que esta sobe, no sentido oposto ao da força de atracção gravítica. Os sentidos da deslocação dos electrões e buracos são opostos, pelo que ambos contribuem para a corrente eléctrica (e por isso para a condutividade) do semiconductor.

Num semiconductor **intrínseco** (sem impurezas) a quantidade de buracos é igual à de electrões promovidos. Estas quantidades são habitualmente expressas em termos de **densidade de portadores**, n (número de portadores, electrões ou buracos, por unidade de volume), com unidades de m^{-3} ou cm^{-3} . Quando se introduzem impurezas (**dopantes**) que podem ser ionizadas termicamente, o balanço entre o número de electrões e de buracos é alterado, obtendo-se um **semiconductor extrínseco**.

12.6. Variação da Condutividade de Metais e Semicondutores com a Temperatura

12.6.1. Metais

A variação da condutividade dos metais com a temperatura é essencialmente determinada pela variação da **mobilidade** dos portadores de carga. A mobilidade é afectada pela regularidade do arranjo atómico (desordem e impurezas) e pela temperatura, que afecta a vibração dos átomos na estrutura e por isso as colisões. No contexto da teoria do electrão livre, foi referido que a variação da **resistividade** ρ com a temperatura é dada pela Eq. 12.21:

$$\begin{aligned}\rho &\propto T && \text{para } T \gg \Theta_D \\ \rho &\propto T^5 && \text{para } T \ll \Theta_D\end{aligned}$$

Esta é a variação esperada para um metal puro (sem impurezas) e sem defeitos no arranjo atómico. Com base neste modelo, um metal deveria ter uma condutividade infinita ao zero absoluto, 0 K (situação ideal, dada a impossibilidade de se atingir esta temperatura), ou seja, deveria ser um **condutor perfeito**. Contudo, na realidade os metais têm sempre defeitos e impurezas, e estes são sempre prejudiciais à condução eléctrica, qualquer que seja a sua natureza. O seu efeito principal resulta da alteração da estrutura da rede, ou seja, das distorções que originam, e faz-se sentir essencialmente na gama das baixas temperaturas.

O papel das impurezas é racionalizado, de forma simplificada, pela expressão ou **regra de Mathiessen** (Eq. 12.22), que considera que a resistividade total de um metal é a soma de uma componente térmica ρ_T , devida às vibrações dos iões (*vibrações da rede*) e de uma componente residual ρ_r , devida à contribuição das impurezas.

$$\rho = \rho_T + \rho_r \quad (12.22)$$

Quando a temperatura se aproxima de 0 K, a componente térmica da resistividade tende para zero mas a contribuição das impurezas e defeitos é aproximadamente constante, originando o aparecimento de uma resistividade residual a 0 K. A regra de Mathiessen torna-se menos precisa a temperaturas elevadas e para elevados teores de impurezas.

A Fig. 12.17 mostra a variação da resistividade do cobre com diferentes teores de níquel (impureza) em função da temperatura. Observa-se que o valor da resistividade residual (ou seja, da componente ρ_r) aumenta com o teor de níquel presente no cobre.

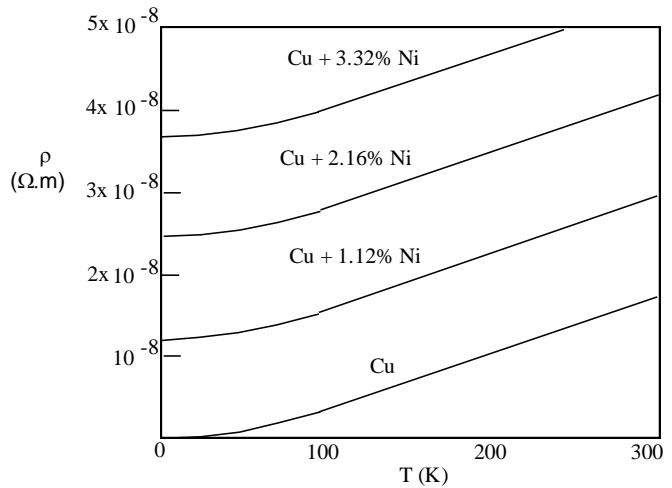
A variação da resistividade residual com a concentração (x) de uma determinada impureza incorporada na amostra é dada pela **regra de Nordheim**:

$$\rho_r = A x (1-x) \quad (12.23)$$

em que A é uma constante específica para um conjunto metal base-impureza. Quando $x \ll 1$, a expressão simplifica-se:

$$\rho_r = A x \quad (12.24)$$

Fig. 12.17. Resistividade do cobre puro e do cobre com diferentes teores de níquel (ligas de cobre-níquel) em função da temperatura. Note-se o aumento da resistividade residual com o aumento do teor de níquel na liga. (Adaptado de R.R. Rose, L.A. Shepard e J. Wulff, "Electronic Properties", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966.)



É habitual estimar o valor de ρ_r a 298 K pela razão $\frac{\rho(298\text{ K})}{\rho(4,2\text{ K})}$, sendo $\rho(4,2\text{ K})$ a resistividade medida à temperatura de ebulição do hélio (4,2 K), que é essencialmente a resistividade residual. Assim, aquela razão pode escrever-se: $\frac{\rho(298\text{ K})}{\rho(4,2\text{ K})} \approx \frac{\rho_T(298\text{ K}) + \rho_r}{\rho_r}$. Esta razão constitui uma medida da pureza e perfeição de um condutor, podendo atingir valores da ordem de 10^5 para metais muito puros e estruturalmente perfeitos.

12.6.2. Semicondutores Intrínsecos

O estudo quantitativo da *condutividade* σ dos semicondutores é feito com base na Eq. 12.13, função da densidade de portadores de carga n e da sua mobilidade μ :

$$\sigma = n \times e \times \mu$$

Como vimos, num semiconductor há dois termos contributivos para a condutividade: a condutividade dos electrões na BC (σ_n) e a condutividade dos buracos na BV (σ_p). A condutividade total será assim:

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = n \times e \times \mu_n + p \times e \times \mu_p \quad (12.25)$$

sendo n e p , respectivamente, as densidades de electrões na BC e de buracos na BV, e μ_n e μ_p as respectivas mobilidades. A Tabela 12.2 mostra os valores experimentais da mobilidade de electrões e buracos para o diamante, o silício e o germânio.

Tabela 12.2 – Valores Experimentais da Mobilidade (em $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) de Electrões e Buracos à Temperatura Ambiente

Cristal	μ_n (electrões)	μ_p (buracos)
C (diamante)	1800	1200
Si	1300	500
Ge	4500	3500

A variação da condutividade com a temperatura reflecte assim quer a variação da concentração de portadores quer a variação da mobilidade.

Demonstra-se que a mobilidade dos portadores de carga varia com a temperatura de acordo com as relações (ver Caixa 4):

$$\mu_n = a T^{-3/2} \quad \text{e} \quad \mu_p = b T^{-3/2} \quad (12.26)$$

sendo a e b duas constantes. As fórmulas empíricas encontradas experimentalmente concordam razoavelmente com esta previsão. Por exemplo, para o germânio intrínseco verifica-se que, entre 100 e 300 K, $\mu_n \approx 4,9 \times 10^7 T^{-1,66}$ e $\mu_p \approx 1,05 \times 10^9 T^{-2,35}$; e para o silício intrínseco, entre 150 e 400 K, tem-se: $\mu_n \approx 2,1 \times 10^9 T^{-2,5}$ e $\mu_p \approx 2,3 \times 10^9 T^{-2,7}$.

Caixa 4 – Variação da Mobilidade dos Portadores de Carga com a Temperatura para um Semicondutor Intrínseco

A dedução das expressões da variação da mobilidade dos portadores de carga de um semicondutor intrínseco com a temperatura sai fora do âmbito deste curso. No entanto, como se referiu a respeito da variação da condutividade dos metais puros com a temperatura, esta variação está relacionada com o efeito da temperatura sobre as vibrações dos átomos (em torno das posições de equilíbrio) e consequente dispersão dos electrões durante o seu percurso em resposta a um campo eléctrico.

Nos metais, a densidade de portadores de carga praticamente não varia com a temperatura, pelo que a variação da sua mobilidade com a temperatura segue as relações estabelecidas em §12.4.2.3 para a variação da condutividade, ou seja, $\mu \propto T^{-5}$ se $T \ll \Theta_D$, e $\mu \propto T^{-1}$ se $T \gg \Theta_D$, sendo Θ_D a temperatura de Debye. Esta dependência da temperatura é essencialmente determinada pela relação entre a energia térmica $k_B T$ e a energia das vibrações possíveis para os átomos; e pelo facto de os estados disponíveis para os electrões se situarem em torno da energia de Fermi, ou seja, no intervalo $E_F \pm k_B T$.

O facto de a mobilidade dos portadores de carga dos semicondutores intrínsecos apresentar uma variação com a temperatura diferente da calculada para os metais, do tipo $\mu \propto T^{-3/2}$, resulta de os estados electrónicos envolvidos já não serem os que se encontram numa faixa estreita em torno de E_F (dado que E_F se situa no meio do hiato) mas sim numa gama mais vasta de energias.

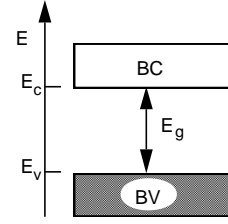
As concentrações de portadores são dadas por (ver demonstração no Apêndice 2):

$$n = \left(\frac{2}{h^3} \right) (2\pi m_n^* k_B T)^{3/2} e^{\left[-\frac{(E_C - E_F)}{k_B T} \right]} \quad (12.27)$$

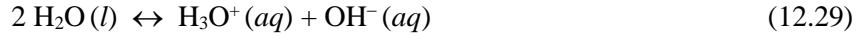
$$p = \left(\frac{2}{h^3} \right) (2\pi m_p^* k_B T)^{3/2} e^{\left[-\frac{(E_F - E_V)}{k_B T} \right]} \quad (12.28)$$

em que m_n^* e m_p^* são as massas efectivas dos electrões e dos buracos, respectivamente. E_C e E_V são as energias que correspondem ao fundo da BC e ao topo da BV, respectivamente, como se ilustra na Fig. 12.18. O hiato ou largura da banda proibida, E_g , é assim dado por $E_g = E_C - E_V$.

Fig. 12.18. Diagrama de bandas de energia para um semiconductor, evidenciando as energias E_c e E_v referidas no texto.



Pode estabelecer-se uma analogia curiosa entre a criação de portadores de carga num semiconductor por efeito da temperatura e o equilíbrio de autodissociação da água. Vimos que, para a água pura:



A constante de equilíbrio desta reacção é o produto iónico da água, $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$, pois na água pura $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$. A adição de uma base fraca ou de um ácido fraco desloca o equilíbrio da autodissociação da água no sentido dos reagentes, passando a água a “gerar” menos H_3O^+ e OH^- , para compensar a quantidade de OH^- ou de H_3O^+ gerados por dissociação da base fraca ou do ácido fraco, respectivamente. A água deixa de ser neutra para passar a ser básica ou ácida, respectivamente, e $[\text{H}_3\text{O}^+]$ deixa de ser igual a $[\text{OH}^-]$, mas o valor do produto iónico K_w mantém-se constante (admitindo que a temperatura não varia).

O processo de criação de pares electrão–buraco num *semiconductor intrínseco* pode ser equiparado ao da dissociação da água pura. No caso da excitação de um electrão da BV para a BC, criando um buraco (h^+) na BV, podemos escrever simbolicamente:



Com uma constante de equilíbrio $K_i = [h^+][e^-] = p \times n = n_i^2$, visto ter-se $[h^+] = p$ e $[e^-] = n$, e atendendo a que $p = n = n_i$ para um semiconductor intrínseco. O valor de n_i (concentração de portadores intrínsecos) é assim dado por:

$$n_i = \sqrt{np} \quad (12.31)$$

$$n_i = C_{teT}^{3/2} \cdot e^{\left(-\frac{E_g}{2k_B T} \right)} \quad (12.32)$$

A condutividade é dada por:

$$\sigma = n_i \times e \times (\mu_n + \mu_p) \quad (12.33)$$

ou seja:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\left(-\frac{E_g}{2k_B T} \right)} \quad (12.34)$$

sendo σ_0 uma constante.

12.6.2.1. Posição do Nível de Fermi

Nos *metais*, a energia de Fermi corresponde à energia do último nível ocupado ao zero absoluto – *nível de Fermi*.

Nos *semicondutores intrínsecos*, ao contrário dos metais, o nível de Fermi situa-se no interior da banda proibida, não correspondendo a um nível energético permitido. A energia de Fermi obtém-se igualando as concentrações de electrões (Eq. 12.27) e de buracos (Eq. 12.28):

$$n = p \Rightarrow E_F = E_V + \frac{E_g}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \frac{m_p^*}{m_n^*} \quad (12.35)$$

A 0 K, o nível de Fermi situa-se no meio da banda proibida (ver Fig. 12.19 (a), abaixo). Por aumento de temperatura, se as massas efectivas dos electrões e dos buracos forem diferentes, o nível afasta-se do centro, tanto mais quanto mais elevada for a temperatura. Contudo, o afastamento em relação ao centro da banda proibida é inferior a $k_B T$.

12.6.2.2. Função de Distribuição de Fermi–Dirac num Semicondutor Intrínseco

A Fig. 12.19 mostra a relação entre a concentração de electrões e buracos num semicondutor intrínseco e a função de distribuição de Fermi–Dirac, que vimos ser dada pela Eq. 12.9:

$$P(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{k_B T}}}$$

Pelo facto de o nível de Fermi se encontrar no seio da banda proibida, é necessário que a temperatura T seja da ordem de E_g/k_B para que a probabilidade de ocupação de estados no topo da BV seja diferente de 1 e a probabilidade de ocupação de estados no fundo da BC seja diferente de zero, Fig. 12.19 (c). Esta situação corresponde à promoção de electrões da BV à BC, ou seja, à criação de pares electrão–buraco. A Fig. 12.19 pressupõe que o posicionamento do nível de Fermi não é afectado pela temperatura.

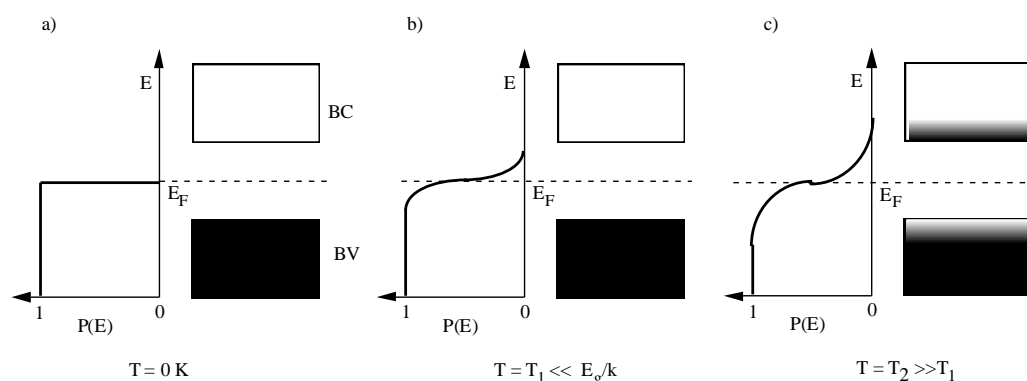


Fig. 12.19. Variação da função de distribuição de Fermi–Dirac com a temperatura, $P(E)$, e seu efeito sobre a concentração de electrões e buracos num semicondutor intrínseco: **a)** A 0 K, em que o nível de Fermi se situa no centro da banda proibida; **b)** A uma temperatura T_1 ainda insuficiente para que se dê a excitação de electrões da BV à BC; **c)** A uma temperatura T_2 suficiente para que ocorra essa excitação. O aparecimento de uma zona clara no topo da BV corresponde aos buracos criados; a zona escura que aparece na BC corresponde aos electrões promovidos.

12.6.3. Semicondutores Extrínsecos

Os semicondutores extrínsecos são obtidos a partir dos intrínsecos por **dopagem** com elementos de valência diferente, habitualmente elementos dos grupos 13 (**trivalentes**) ou 15 (**pentavalentes**). Estes elementos substituem os átomos de silício. Podem também ocupar posições intersticiais, como ocorre na dopagem com lítio; este elemento, embora seja monovalente, é um doador electrónico, alterando o balanço de cargas de forma semelhante aos pentavalentes.

Os elementos trivalentes funcionam como **ácidos**, visto que, por ionização, geram buracos na BV. Os elementos pentavalentes funcionam como **bases**, gerando electrões livres na BC por ionização. Como veremos, o papel destas impurezas, cuja designação mais adequada é **dopantes**, é determinante no comportamento dos semicondutores e nas suas aplicações.

Atendendo à analogia com a adição de uma base fraca ou ácido fraco à água, a dopagem do silício com estes elementos altera o equilíbrio de criação de electrões e buracos, nomeadamente n passa a ser diferente de p . O número total de portadores é, pois, a soma dos devidos à ionização dos dopantes e dos devidos à promoção dos electrões do semiconductor base da BV à BC.

Como, após dopagem, um tipo de portadores de carga fica em excesso em relação ao outro, passamos então a falar em **portadores maioritários** e **portadores minoritários**. A dopagem com elementos trivalentes dá origem a **semicondutores extrínsecos de tipo p**: nestes, os portadores maioritários são *buracos*, correspondendo na analogia acima referida à criação de um meio ácido. A dopagem com elementos pentavalentes origina a **semicondutores extrínsecos de tipo n**, nos quais os portadores maioritários são *electrões*.

12.6.3.1. Diagrama de Bandas de Energia para um Semiconductor Extrínseco

A introdução de dopantes doadores ou aceitadores electrónicos num semiconductor do grupo 14 (Si, Ge) traduz-se no aparecimento de **níveis de impureza** que se situam energeticamente no hiato do semiconductor base. A Fig. 12.20 compara os diagramas de bandas de energia de semicondutores extrínsecos, obtidos por dopagem com elementos aceitadores (**tipo p**) e doadores electrónicos (**tipo n**), obtidos a partir do mesmo semiconductor intrínseco base.

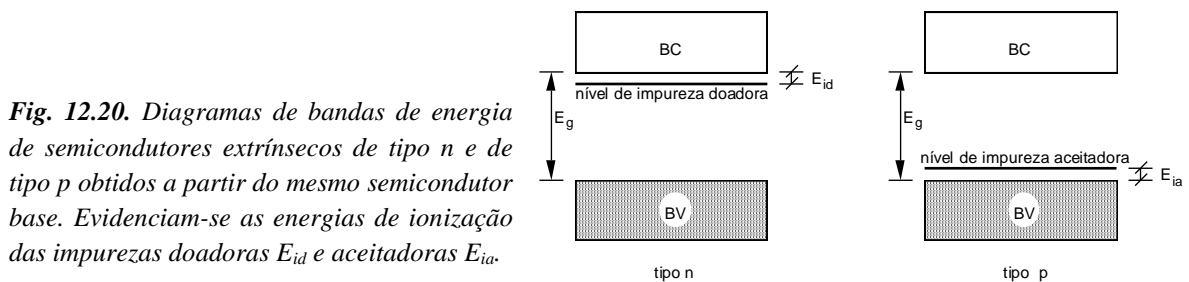


Fig. 12.20. Diagramas de bandas de energia de semicondutores extrínsecos de tipo n e de tipo p obtidos a partir do mesmo semiconductor base. Evidenciam-se as energias de ionização das impurezas doadoras E_{id} e aceitadoras E_{ia} .

O nível de impureza doadora electrónica situa-se abaixo e próximo do fundo da BC do semiconductor base, sendo a diferença energética designada **energia de ionização da impureza doadora**, E_{id} . O nível de impureza aceitadora electrónica localiza-se acima e junto do topo da BV

do semicondutor base, sendo a diferença energética designada *energia de ionização da impureza aceitadora*, E_{ia} .

O efeito destes níveis de impureza sobre a condutividade é muito drástico, já que, apesar de as impurezas não contribuírem directamente para a condutividade, elas podem, ionizando-se, ou fornecer electrões para a BC do semicondutor base –*semicondutor de tipo n*– ou aceitar electrões da BV do semicondutor base, originando buracos móveis na BV –*semicondutor de tipo p*. Este efeito é muito acentuado, já que as energias de ionização das impurezas são muito inferiores ao hiato de energia do semicondutor base. Há assim criação de portadores maioritários a temperaturas demasiado baixas para que o número de portadores intrínsecos criados por excitação térmica dos electrões da BV à BC do semicondutor base seja significativo.

A Tabela 12.3 mostra os valores das energias de ionização de alguns dopantes comuns do silício ($E_g = 1,1$ eV) e do germânio ($E_g = 0,72$ eV).

Tabela 12.3 – Energias de Ionização de Impureza E_i para Dopantes comuns no Silício e no Germânio (Adaptado de W.J. Moore, “Seven Solid States – An Introduction to the Chemistry and Physics of Solids”, W.A. Benjamin, Inc., New York, 1967)

Dopantes	E_i (em germânio) (eV)	E_i (em silício) (eV)
<i>Doadores electrónicos</i>		
Li	0,0093	0,033
P	0,012	0,045
As	0,0127	0,049
Sb	0,0096	0,039
<i>Aceitadores electrónicos</i>		
B	0,0104	0,045
Al? Ga?	0,0102	0,057
In	0,0112	0,16
Cu	0,04	0,49

Nas secções seguintes iremos ver como se obtêm os diagramas de bandas de energia da Fig. 12.20.

12.6.3.1.1. Semicondutores Extrínsecos do Tipo *n*

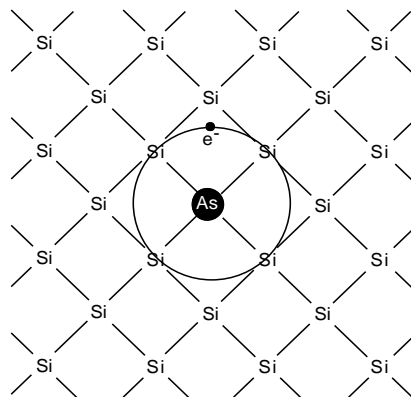
Os semicondutores do tipo *n* são obtidos quando o dopante é um elemento doador electrónico, como é o caso dos elementos pentavalentes (fósforo, arsénio e antimónio) ou do lítio.

Como exemplo, consideremos um cristal de Si inicialmente constituído por $2N$ átomos (em que N é da ordem do número de Avogadro) que é convertido num semicondutor extrínseco de tipo *n* por substituição de x átomos de Si por átomos de As, sendo $x \ll 2N$.

Um determinado átomo de As vai substituir um átomo de Si na rede, sofrendo uma hibridação sp_3 que lhe permite formar quatro ligações sigma com os átomos de Si vizinhos, hibridados em sp_3 .

A configuração electrónica do ^{14}Si hibridado em sp_3 é $[\text{Ne}] 3sp_3^1 3sp_3^1 3sp_3^1 3sp_3^1$; e a do ^{33}As hibridado em sp_3 é $[\text{Ar}] 3d^{10} 4sp_3^2 4sp_3^1 4sp_3^1 4sp_3^1$. Assim, por cada átomo de As inserido na rede, quatro dos cinco electrões de valência são acomodados nas orbitais ligantes, mas o quinto electrão fica em excesso, indo ocupar uma orbital antiligante a 0 K (Fig.12.21).

Fig. 12.21. Representação esquemática da estrutura do silício ($[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$) dopado com arsénio ($[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3$). Note-se que, ao contrário do que esta representação sugere, a geometria das ligações em torno de cada átomo, associada à hibridação sp_3 das orbitais atómicas de valência, é tetraédrica (como se mostrou na Fig. 12.16) e não quadrangular plana.



O diagrama de níveis de energia da unidade AsSi_4 , na Fig. 12.22, descreve a ligação dos átomos de As no seio da rede de Si. Neste caso teremos em média, por unidade, um átomo de As central e um átomo de Si, dado que cada um dos átomos de Si desta unidade se liga a mais três átomos de Si, contribuindo apenas com 1/4 para esta unidade. No cristal teremos x unidades destas. No entanto, sendo $x \ll 2N$, as orbitais estão *localizadas* em cada um dos x átomos de As. No cristal, o diagrama de níveis de energia para as x unidades AsSi_4 é assim idêntico ao da Fig. 12.22, tendo-se, no total, $4x$ OM ligantes, completamente preenchidas, localizadas e com a mesma energia, e também $4x$ OM antiligantes, com x electrões (localizados junto de cada um dos x átomos de As).

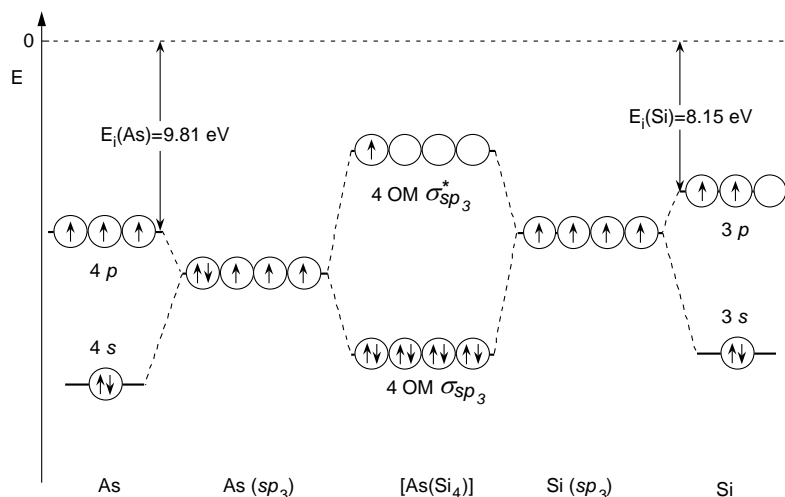


Fig. 12.22. Diagrama de níveis de energia para a unidade AsSi_4 , correspondente à substituição de um átomo de silício (elemento base) por um átomo de arsénio.

O diagrama de níveis de energia para o Si dopado com As, Fig. 12.23, será assim a sobreposição do diagrama da Fig. 12.22 com o diagrama de níveis de energia do Si (análogo ao apresentado na Fig. 12.7 para o diamante, sendo agora a unidade repetitiva $\text{Si}(\text{Si}_4)$ e o cristal $[\text{Si}(\text{Si}_4)]_N$).

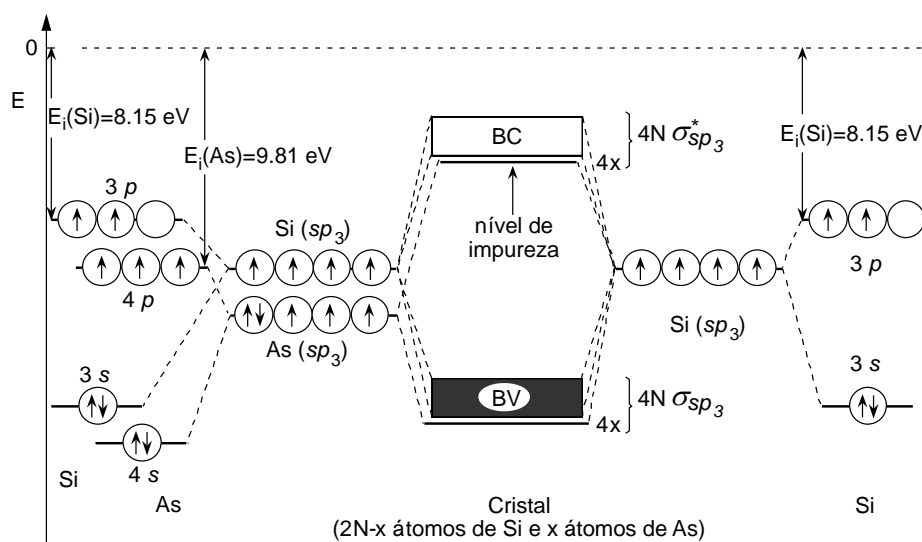


Fig. 12.23. Diagrama de níveis de energia para um cristal de silício dopado com x átomos de arsénio (sendo $2N$ o número total de átomos e sendo $x \ll 2N$).

As orbitais ligantes e antiligantes associadas à ligação do As com os átomos de Si localizam-se no átomo de As. O conjunto das orbitais antiligantes associadas aos átomos dopantes constitui um novo nível, designado **nível de impureza**, com uma energia ligeiramente inferior à do nível de mais baixa energia da BC. Dado o baixo teor de impurezas usualmente introduzido face ao número de átomos do semiconductor base, as orbitais associadas às ligações entre os átomos do elemento base e os átomos dopantes não interferem entre si. Ou seja, todas as orbitais ligantes se situam no mesmo nível energético; e todas as antiligantes se situam noutra nível de energia comum – o **nível de impureza**. A ionização da impureza liberta o electrão “extra” da orbital antiligante, localizada no átomo dopante, para os níveis deslocalizados da BC (associada ao elemento base).

No diagrama da Fig. 12.23, a BC e a BV correspondem às unidades $[\text{Si}(\text{Si}_4)]_{N-x}$; e os níveis discretos, contendo cada um deles $4x$ orbitais, correspondem às unidades $[\text{As}(\text{Si}_4)]_x$, ou seja, à ligação de cada um dos x átomos de As com os 4 átomos de Si circundantes.

As $4x$ orbitais ligantes estão completamente ocupadas e não são relevantes para as propriedades eléctricas do semiconductor. Pelo contrário, a 0 K, as $4x$ orbitais antiligantes contêm x electrões (um por cada átomo de As introduzido na estrutura), que estão localizados. Todos estes electrões ocupam o mesmo nível energético, o **nível de impureza doadora** (electrónica). O facto de este nível ser, energeticamente, muito próximo do limite inferior da BC do silício conduz a uma alteração drástica das propriedades eléctricas do silício por dopagem com arsénio, como se verá. A barreira energética a vencer para promover os electrões do nível de impureza à BC (cerca de 0,049 eV) é muito inferior ao hiato do silício intrínseco ($E_g = 1,09$ eV), que é a barreira a vencer para a promoção directa dos electrões do silício da BV para a BC. Note-se que, à temperatura ambiente, $k_B T = 0,026$ eV, pelo que um elevado número de electrões serão promovidos à BC do silício.

A igualdade de concentração de portadores positivos e negativos dos semicondutores intrínsecos deixa de ser válida, por analogia com o equilíbrio de dissociação da água por adição de um ácido

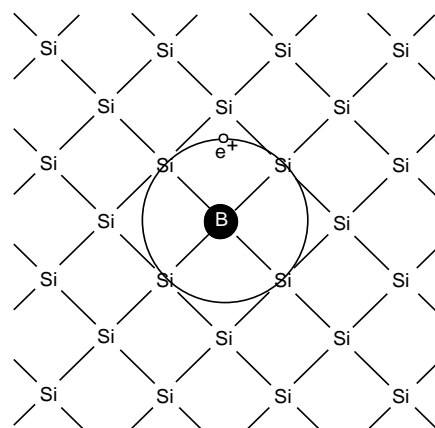
ou de uma base. Usando esta analogia, podemos concluir que a *dopagem dos semicondutores reduz a “criação” de carga intrínseca*. Ou seja, para a mesma temperatura, admitindo que $K_i = np$ não varia, se n ou p aumentam por dopagem, então a concentração de cargas intrínsecas, n_i , diminui! Ou seja, no caso de um semiconductor extrínseco do tipo n , $n > n_i$, e $p < n_i$!

Neste exemplo do Si dopado com As, o número de electrões será pois sempre superior ao de buracos, sendo os electrões os **portadores maioritários**. Consequentemente, este semiconductor é designado **semiconductor do tipo n** . O diagrama de bandas de energia da Fig. 12.20 reproduz o diagrama de energia das OMs da Fig. 12.23.

12.6.3.1.2. Semicondutores Extrínsecos do Tipo p

Se o elemento dopante for trivalente, falta um electrão para efectuar as quatro ligações $\sigma(sp_3)$ com os quatro átomos de silício vizinhos. Em torno da impureza localiza-se agora um buraco (Fig.12.24). De modo análogo ao acima descrito para os semicondutores do tipo n , estes buracos vão ocupar um **nível de impureza aceitadora** electrónica, localizado ligeiramente acima da BV. A promoção de electrões da BV para este nível torna-se assim um processo mais favorável do que a promoção directa dos electrões da BV à BC. Como o nível de impureza corresponde a orbitais “localizadas”, os electrões para aí promovidos não contribuem para a condução, que é assegurada essencialmente pelos buracos criados na BV. Os portadores de carga positivos, ou buracos, passam a estar em excesso, sendo este semiconductor designado **semiconductor extrínseco do tipo p** .

Fig. 12.24. Representação esquemática da estrutura do silício ($[Ne] 3s^2 3p^2$) dopado com boro ($1s^2 2s^2 2p^1$). Tal como se observou na Fig. 12.21, a geometria das ligações em torno de cada átomo, associada à hibridação sp_3 das orbitais atómicas de valência, é tetraédrica.



O diagrama de energia das orbitais moleculares para um semiconductor extrínseco de tipo p é obtido de modo semelhante ao descrito para um semiconductor de tipo n . A Fig. 12.25 mostra o diagrama de energias para o Si dopado com gálio ($^{31}\text{Ga} \equiv [\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^1$). Este diagrama foi construído partindo de um cristal de Si inicialmente constituído por $2N$ átomos (sendo N da ordem de N_A), o qual é depois convertido num semiconductor extrínseco de tipo p por substituição de x átomos de Si por átomos de Ga, sendo $x \ll 2N$. Neste diagrama estão sobrepostos o diagrama de níveis de energia de um cristal de Si e o diagrama de energia de orbitais moleculares de x unidades GaSi_4 .

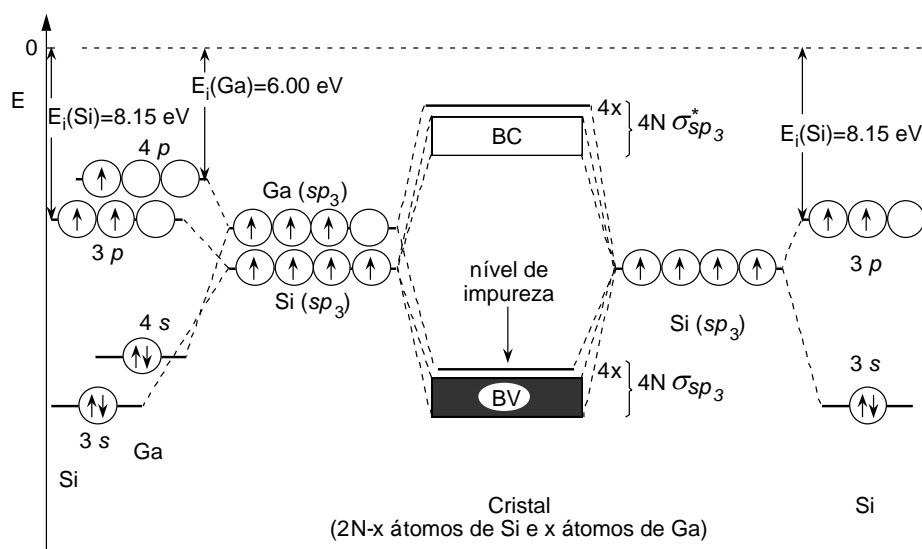


Fig. 12.25. Diagrama de níveis de energia para um cristal de silício dopado com x átomos de gálio (sendo $2N$ o número total de átomos e $x \ll 2N$).

Note-se que, sendo $x \ll 2N$, desprezam-se as combinações das orbitais das várias unidades GaSi_4 , que dão origem a níveis localizados. No diagrama da Fig. 12.25, a BC e a BV correspondem às unidades $[\text{Si}(\text{Si}_4)]_{N-x}$, e os níveis discretos, contendo cada um deles $4x$ orbitais degeneradas, correspondem às unidades $[\text{Ga}(\text{Si}_4)]_x$, ou seja, à ligação de cada um dos x átomos Ga com os 4 átomos de Si vizinhos.

A 0 K, as $4x$ orbitais ligantes estão semi-ocupadas (cada uma contém um electrão correspondente a cada um dos átomos de Ga introduzidos) e são as relevantes para as propriedades eléctricas do semiconductor por poderem acomodar mais um electrão cada. Assim, por aumento de temperatura, pode haver excitação de electrões da BV para estes níveis, sendo o número máximo de electrões que se podem promover igual ao número de átomos de Ga no cristal (x). Estes electrões ocupam as x orbitais, todas ao mesmo nível energético (degeneradas) designado **nível de impureza aceitadora** (electrónica).

12.6.3.2. Nível de Fermi dos Semicondutores Extrínsecos

O nível de Fermi de um semiconductor intrínseco situa-se sensivelmente a meio da banda proibida ou hiato, ficando exactamente a meio a 0 K ou se as massas efectivas dos electrões e dos buracos forem iguais. Como se deduziu anteriormente, tal resulta da igualdade do número de electrões e buracos. Por cada electrão promovido à BC é criado um buraco na BV.

Nos semicondutores extrínsecos esta igualdade já não se verifica, pelo que o nível de Fermi a 0 K deixa de estar no centro da banda proibida. Mais concretamente, ao zero absoluto o nível de Fermi fica acima do centro do hiato se o semiconductor é do tipo *n* e fica abaixo se é do tipo *p*.

Por aumento de temperatura, a promoção directa de electrões da BV à BC torna-se progressivamente mais importante. A contribuição dos portadores maioritários “introduzidos” pela

impureza dopante é limitada pela sua concentração. Genericamente atinge-se um regime de temperaturas em que a contribuição dos portadores da impureza é desprezável, ficando n idêntico a p . O semiconductor transita assim de um “regime” extrínseco, a baixas temperaturas, para um “regime” intrínseco, a temperaturas mais altas. Consequentemente, o nível de Fermi aproxima-se progressivamente do centro da banda proibida, tanto mais rapidamente quanto menor for a concentração de dopante (Fig.12.26).

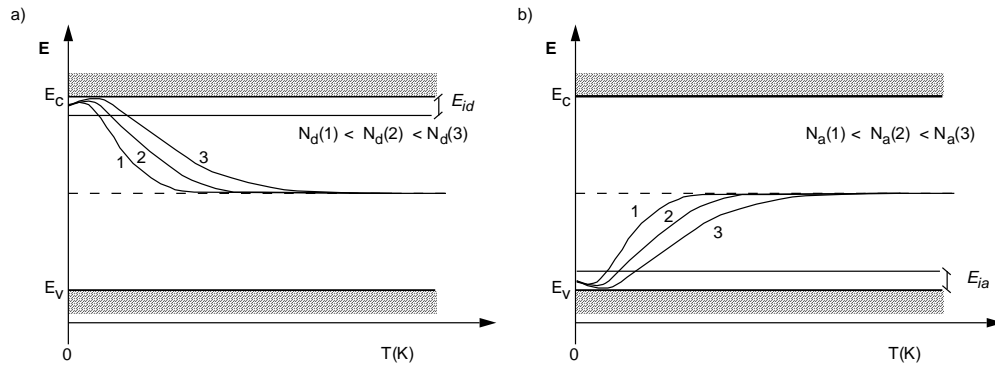


Fig. 12.26. Efeito da temperatura sobre a posição do nível de Fermi para um semiconductor extrínseco (a) do tipo n e (b) do tipo p . N_a é a concentração de dopante aceitador electrónico e N_d a concentração de dopante doador. Quando, a alta temperatura, o semiconductor muda para o regime intrínseco o nível de Fermi tende a localizar-se a meio do hiato.

12.6.3.3. Efeito da Temperatura sobre a Mobilidade dos Portadores de Carga

O efeito da temperatura sobre a mobilidade dos portadores de carga dos semicondutores intrínsecos, electrões e buracos, se traduz genericamente pela Eq. 12.26 (ver §12.6.2):

$$\mu_{n,p} = C^{te} \times T^{-3/2} = u \times T^{-3/2}$$

A diminuição da mobilidade com aumento da temperatura tem origem no aumento da energia de vibração dos átomos, da qual resulta um aumento da probabilidade de choques dos portadores de carga.

Nos semicondutores extrínsecos, o efeito das vibrações sobre a mobilidade e, portanto, da temperatura, é dada por uma relação do mesmo tipo. No entanto, as impurezas dopantes ionizadas presentes nos semicondutores extrínsecos têm uma influência adicional sobre a mobilidade dos portadores. A introdução de átomos de impureza na rede de um semiconductor intrínseco conduz à criação de locais ou posições da rede *deficitários* (p) ou *excedentários* (n) de carga electrónica.

Quando o nível de impurezas é completamente ocupado (p) ou despovoado (n) de electrões, significa que as impurezas ficaram ionizadas: negativamente se são impurezas trivalentes, ou positivamente se são pentavalentes. Estas cargas localizadas na rede têm uma influência adicional sobre a mobilidade dos portadores de carga. Prova-se que o efeito destas impurezas sobre a mobilidade varia com a temperatura segundo a expressão:

$$\mu_{imp} = v T^{3/2} \quad (12.36)$$

Para combinar estas duas contribuições, μ_T (devida às vibrações da rede) e μ_{imp} (devida às impurezas ionizadas), podemos admitir que elas se comportam como resistências em série (ou seja, ambas actuam conjuntamente no sentido da redução da mobilidade). A resistividade total expressa em termos destas duas contribuições será:

$$\rho_{tot} = \rho = \rho_T + \rho_{imp} \quad (12.37)$$

em que ρ_T é a componente da resistividade devida ao choque dos portadores de carga com os átomos da rede em vibração, ou seja:

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_T} + \frac{1}{\sigma_{imp}} \quad (12.38)$$

Atendendo a que $\sigma = n \times e \times \mu$, pode escrever-se:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_T} + \frac{1}{\mu_{imp}} \quad (12.39)$$

ou seja:

$$\mu = \frac{\mu_T \times \mu_{imp}}{\mu_T + \mu_{imp}} \quad (12.40)$$

Atendendo às relações (12.26) e (12.36), pode escrever-se:

$$\mu = \frac{u v}{\mu_T + \mu_{imp}} \quad (12.41)$$

ou:

$$\mu = \frac{u v}{u T^{-3/2} + v T^{3/2}} \quad (12.42)$$

A baixas temperaturas, são essencialmente as impurezas ionizadas que determinam a mobilidade dos portadores de carga:

$$\mu \approx v T^{3/2} = \mu_{imp} \quad (12.43)$$

Pelo contrário, a altas temperaturas são essencialmente as vibrações dos átomos que limitam a mobilidade dos portadores:

$$\mu \approx u T^{-3/2} = \mu_T \quad (12.44)$$

A Fig. 12.27 ilustra a variação da mobilidade dos portadores de carga de um semiconductor extrínseco com a temperatura, evidenciando o comportamento a baixas e a altas temperaturas. A gama de temperaturas em que ocorre a alteração de comportamento da mobilidade em função da temperatura depende da densidade de dopante: se esta aumentar, a gama de transição ocorre a temperaturas mais elevadas, ou seja, o efeito das impurezas predomina até temperaturas mais elevadas.

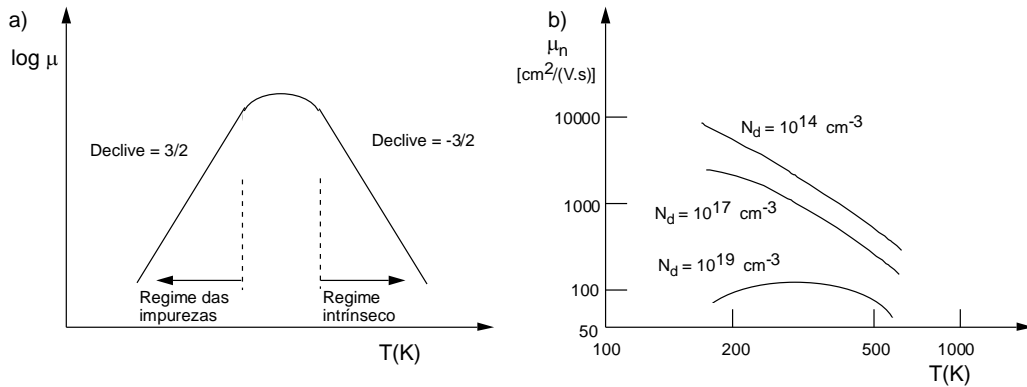


Fig. 12.27. (a) Variação genérica da mobilidade dos portadores de carga de um semiconductor extrínseco com a temperatura, prevista teoricamente. (b) Variação da mobilidade dos electrões com a temperatura para três amostras de silício de tipo *n*, com diferentes densidades de dopante (Adaptado de “Semiconductor Devices”, Mauro Zambuto, McGraw-Hill, Singapore, 1986).

12.6.3.4. Efeito da Temperatura sobre a Concentração dos Portadores de Carga

Tal como acontece com os semicondutores intrínsecos, os semicondutores extrínsecos a “0 K” não possuem portadores de carga livres – ou seja, portadores capazes de responder a um campo eléctrico exterior. Por aumento de temperatura, é a energia térmica $k_B T$ que permite a “criação” de portadores de carga, se ela for suficiente para promover os electrões a níveis de energia superiores. A energia de ionização das impurezas corresponde à separação energética entre os níveis de impureza e os extremos da banda proibida, ou seja, o fundo da BC ou o topo da BV (ver Fig. 12.20); sendo esta separação muito inferior à largura energética da banda proibida, as transições electrónicas envolvendo os níveis de impureza (ou seja, a ionização das impurezas) ocorrem a temperaturas muito mais baixas do que as transições electrónicas da BV à BC.

Aquecendo um semiconductor extrínseco desde uma temperatura muito baixa, só quando esta atingir valores suficientes para ionizar as impurezas (quando $k_B T$ for da ordem de grandeza da energia de ionização das impurezas) é que haverá um número significativo de portadores de carga livres. Até esta temperatura, os portadores de carga estão “congelados”.

No caso de impurezas aceitadoras de electrões (dopagem do tipo *p*) a sua ionização corresponde à promoção de electrões da BV ao nível de impurezas aceitadoras, criando buracos na BV e ficando as impurezas carregadas negativamente. Enquanto a temperatura for demasiado baixa para promover electrões para a BC, os buracos serão os portadores de carga maioritários.

No caso de dopagem do tipo *n*, os electrões, localizados nas impurezas, são promovidos à BC, tornando-se móveis sem que com isso sejam criados buracos na BV. Os electrões serão os portadores maioritários.

Esta gama de temperaturas, em que os portadores de carga existentes são apenas os que resultam da ionização das impurezas, designa-se *zona de impureza*.

Por aumento posterior da temperatura, atinge-se uma situação em que as impurezas ficam totalmente ionizadas mas a energia térmica $k_B T$ é ainda insuficiente para promover um número significativo de electrões directamente da BV à BC, ou seja, para criar “portadores intrínsecos”. Esta gama de temperaturas, em que a concentração de portadores permanece sensivelmente constante (e igual à concentração de dopante), designa-se **zona de saturação**.

Por fim, atinge-se uma gama de temperaturas em que a promoção directa dos electrões da BV à BC começa a ser significativa. A concentração de portadores passa então a variar exponencialmente com a temperatura (como acontece nos semicondutores intrínsecos). Nesta gama de temperaturas, a contribuição das impurezas para a concentração de portadores torna-se desprezável, passando a ter-se $n \approx p$ – **zona intrínseca**.

A Fig. 12.28 representa esquematicamente a variação da concentração de portadores de carga de semicondutores extrínsecos com a temperatura.

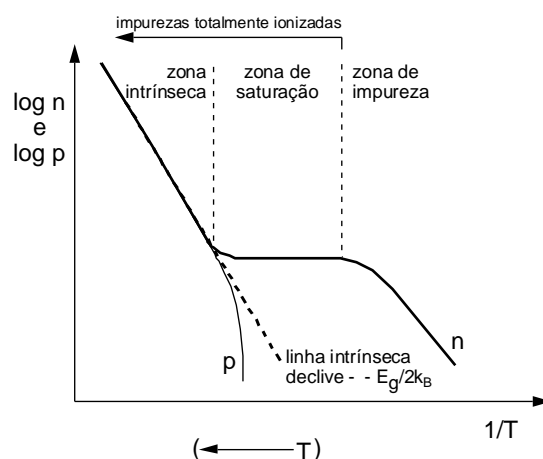


Fig. 12.28. Variação da concentração dos portadores de carga, n e p , com o inverso da temperatura para um semiconductor de tipo n . A linha inclinada a tracejado corresponde ao comportamento do semiconductor intrínseco, sendo o declive $\approx -E_g/2k_B$, porque na Eq. 12.32 a dependência exponencial predomina sobre o termo $T^{3/2}$.

A Fig. 12.29 mostra a variação de $\log n$ com $1/T$ para amostras silício (a) e germânio (b), dopadas com impurezas doadoras electrónicas.

A extensão da zona de saturação depende da concentração de impurezas dopantes, Fig. 12.29 (b). A temperatura a que a zona intrínseca se inicia, além de depender da concentração de dopantes, é tanto mais baixa quanto menor for o hiato do semiconductor. Por exemplo para o germânio, com $E_g = 0,72$ eV, é comum haver condução extrínseca acima de cerca de 373 K. Para o silício, com $E_g = 1,1$ eV, há normalmente condução extrínseca acima de cerca de 473 K.

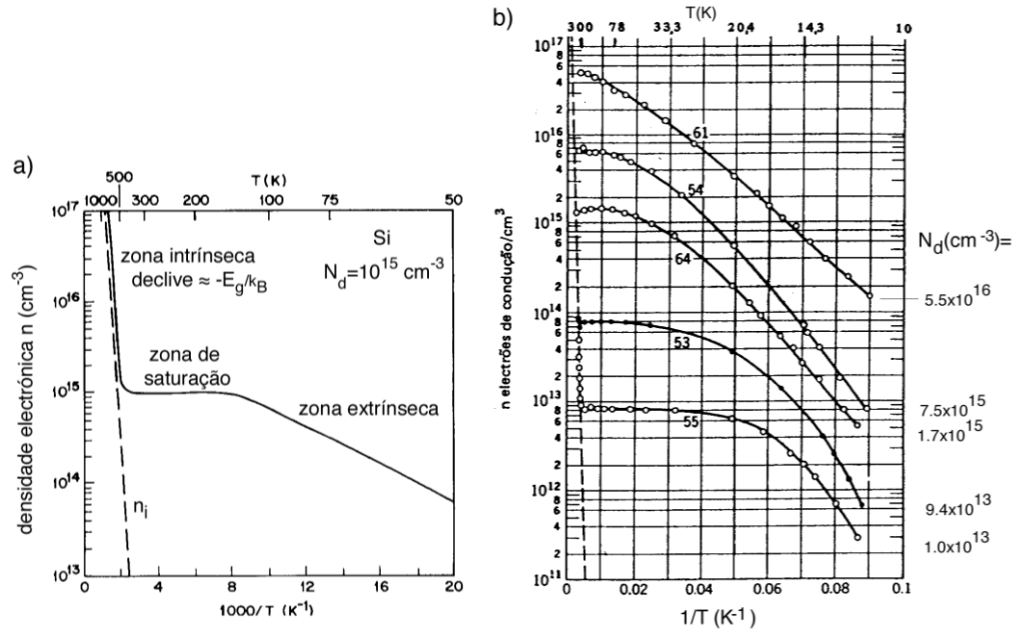


Fig. 12.29. Variação da concentração de portadores negativos com o inverso da temperatura para: **a)** uma amostra de silício dopada com um doador electrónico (Adaptado de “Physics of Semiconductor Devices”, S.M. Sze, 2ªed., John Wiley & Sons, Singapore, 1981); e **b)** amostras de germânio dopadas com várias concentrações de arsénio (Adaptado de “Introdução às Propriedades Eléctricas dos Materiais”, A. Gonçalves da Silva, Edição da Secção de Folhas da AEIST, 1977/1978). Em ambos os casos, a linha a tracejado mostra a variação da concentração de portadores intrínsecos com a temperatura.

12.6.3.5. Variação da Condutividade com a Temperatura

Atendendo à Eq. 12.25, estabelecida anteriormente para a condutividade:

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = n \times e \times \mu_n + p \times e \times \mu_p$$

pode obter-se a condutividade de um semiconductor extrínseco em função da temperatura multiplicando a “curva” de variação da mobilidade (Fig. 12.27) pela “curva” da variação da concentração de portadores (Fig. 12.28). O resultado mostra-se na Fig. 12.30 (a). A Fig. 12.30 (b) apresenta valores experimentais para a condutividade de germânio dopado com arsénio (amostras da Fig. 12.29 (b)) em função do inverso da temperatura.

Por semelhança com as três zonas estabelecidas para a variação da concentração de portadores com a temperatura (ver Fig. 12.28), também a variação da *condutividade* com a temperatura da Fig. 12.30 é subdividida nas mesmas três zonas: *extrínseca*, *de saturação* e *intrínseca*:

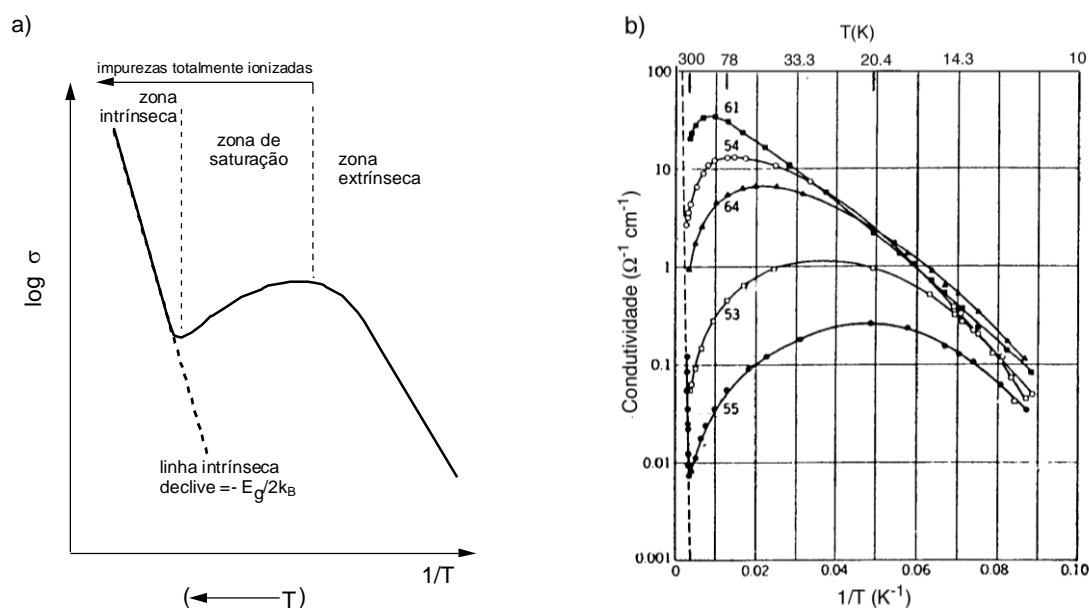


Fig. 12.30. a) Variação prevista da condutividade eléctrica de um semicondutor extrínseco com o inverso da temperatura. **b)** Variação com $1/T$ da condutividade eléctrica das amostras de germânio dopadas com várias concentrações de arsénio indicadas na Fig. 12.29b) (Adaptado de “Introdução às Propriedades Eléctricas dos Materiais”, A. Gonçalves da Silva, Edição da Secção de Folhas da AEIST, 1977/1978).

• **Zona Extrínseca ou Zona de Impureza.** Ocorre a baixas temperaturas, quando a promoção directa de electrões da BV para a BC é desprezável face à ionização dos dopantes. A condutividade é assegurada pelos portadores maioritários originados pela ionização da impureza dopante. Nesta zona, a concentração de portadores varia exponencialmente com a temperatura.

Assim, para um semicondutor de tipo n , a concentração de portadores extrínsecos n , no limite das temperaturas baixas ($k_B T \ll E_{id}$), é dada por:

$$n \approx n_0 T^{3/4} \sqrt{N_d} e^{-E_{id}/2k_B T} \quad (12.45)$$

em que n_0 é uma constante, N_d é a concentração de impurezas doadoras e E_{id} é a energia de ionização dessas impurezas.

Para um semicondutor de tipo p , a concentração de portadores p , quando $k_B T \ll E_{ia}$, é dada por:

$$p \approx p_0 T^{3/4} \sqrt{N_a} e^{-E_{ia}/2k_B T} \quad (12.46)$$

em que p_0 é uma constante e E_{ia} é a energia de ionização das impurezas aceitadoras, cuja concentração é N_a .

Em rigor, este regime da variação das concentrações de portadores extrínsecos n (Eq. 12.45) ou p (Eq. 12.46) é antecedido por um outro, a mais baixas temperaturas, em que estas concentrações variam com $e^{-E_i/k_B T}$.

Nesta gama de temperaturas, a mobilidade varia com a temperatura segundo a Eq.12.43:

$$\mu \approx \mu_{imp} = \nu T^{3/2}$$

Como a variação exponencial da concentração de portadores predomina sobre esta variação, a *condutividade* varia aproximadamente de forma exponencial com o inverso da temperatura.

• **Zona de Saturação.** Nesta gama de temperaturas, todas as impurezas dopantes já se encontram ionizadas, mas a concentração de portadores intrínsecos é ainda desprezável. A concentração de portadores extrínsecos é pois constante.

A mobilidade dos portadores varia com a temperatura de acordo com a Eq.12.44:

$$\mu \approx \mu_T = uT^{-3/2}$$

pelo que a *condutividade* será:

$$\sigma = N_i \times e \times \mu \quad (12.47)$$

em que N_i é a concentração de impureza (N_d ou N_a). A variação de σ com a temperatura é então:

$$\sigma = \sigma_0 \times T^{-3/2} \quad (12.48)$$

ou seja, nesta gama de temperaturas a condutividade diminui por aumento de temperatura.

• **Zona Intrínseca.** Na gama das altas temperaturas a promoção directa dos electrões da BV à BC já é significativa, predominando a concentração dos portadores intrínsecos sobre a dos extrínsecos. Nesta zona, o efeito dos dopantes é desprezável e a variação da *condutividade* com a temperatura é a típica de um semiconductor intrínseco, dada, como vimos, pela Eq.12.34:

$$\sigma \cong \sigma_0 \cdot e^{-E_g / 2k_B T}$$

em que E_g é o hiato energético do semiconductor base (não dopado).

Convém referir que a transição entre estas diferentes zonas de comportamento não ocorre de forma abrupta, havendo antes zonas de transição em que a variação da condutividade com a temperatura é diferente (intermédia) das acima referidas.

Apêndice 12.1 – Evolução da Separação $2|\beta|$ para $4|\beta|$ em H_N quando $N \approx N_A$, na Aproximação TOM–CLOA (ou “tight-binding”). Densidade de Estados, $\rho(\epsilon)$

No capítulo 4 abordou-se a aproximação TOM–CLOA para a descrição da ligação química, na qual as orbitais moleculares Ψ_j são obtidas como uma combinação linear de orbitais atômicas ψ_i . No caso do H_2^+ , foi demonstrado (ver secção 4.3.2) que, da combinação de duas orbitais atômicas ψ_A e ψ_B com a mesma energia E_ψ (por exemplo, as orbitais 1s de cada um dos átomos) resultam duas orbitais moleculares, Ψ^+ (ligante) e Ψ^- (antiligante), com energias $E^+ = E_\psi + \beta$ e $E^- = E_\psi - \beta$, sendo β o integral de ressonância (com valor negativo) definido como:

$$\beta = \int \Psi_A H \Psi_B \cdot dV = \int \Psi_B H \Psi_A \cdot dV \quad (A1.1)$$

em que H é o operador hamiltoniano (ver §2.3):

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] + V \quad (A1.2)$$

A separação energética entre as duas orbitais moleculares Ψ^+ e Ψ^- de H_2^+ é pois $2|\beta|$.

Como se referiu, a equação de Schrödinger não é analiticamente resolúvel quando há mais do que um electrão devido ao aparecimento de interacções entre os electrões (o que impede a separação das variáveis na integração). Assim, para obter a configuração electrónica da molécula de H_2 , mantemos as soluções (OM) obtidas para o ião monoeléctronico H_2^+ e consideramos depois o princípio de exclusão de Pauli (além do princípio da energia mínima e da 1ª regra de Hund). Refira-se que há vários métodos para corrigir a energia dos electrões nas moléculas polieletrónicas, tendo em conta a existência dos outros electrões. Assim, para a molécula de H_2 , a separação energética entre as orbitais moleculares ligante e antiligante, Ψ^+ e Ψ^- , é $2|\beta|$, tal como para o H_2^+ .

No caso da espécie H_N unidimensional (ver Fig. 12.3) e considerando apenas a combinação linear das orbitais 1s (designadas por ψ_i) de cada um dos N átomos, as OM resultantes serão:

$$\Psi = \sum_{i=1}^N c_i \psi_i \quad (A1.3)$$

com energias:
$$E = \int \Psi H \Psi \cdot dV \quad (A1.4)$$

Tal como no caso da molécula diatómica, o número de orbitais moleculares Ψ que se obtém é igual ao número de orbitais atômicas ψ_i combinadas.

Na cadeia de átomos de hidrogénio há uma distância interatómica regular, a . Temos assim um sistema com simetria translacional, ou periodicidade, a . Note-se que o potencial do hamiltoniano H é também periódico, ou seja, $V(r+a) = V(r)$. A orbital ou função de onda do sistema, Ψ , será pois periódica ao longo da cadeia. Isto significa (teorema de Bloch) que a função de onda no ponto $r + a$ deve ser igual à função de onda no ponto r , aparte um factor de fase. Matematicamente, escreve-se $\Psi(r+a) = \Psi(r) \times e^{ika}$, sendo o factor de fase $e^{ika} = \cos(ka) + i \sin(ka)$. Ou ainda, $\Psi(r+na) = \Psi(r) \times e^{ikna}$. A variável k designa-se **vector de onda** e pode assumir N valores (tantos quanto o número de átomos de H na cadeia) compreendidos entre $-\pi/a$ e $+\pi/a$, ou seja, os valores de k são quantificados.

No entanto, no limite em que $N \approx N_A$ tudo se passa como se houvesse de facto um contínuo de valores de k (**banda**). O número total de estados desta banda por spin (ou seja o número de OM) será assim N (igual ao número de átomos combinados, uma vez que cada átomo contribui com uma orbital atómica).

Neste contexto, cada uma das n orbitais moleculares Ψ é caracterizada por um valor de k , $\Psi_k(r)$, sendo a energia correspondente caracterizada pelo mesmo valor de k , $E(k)$.

Designando por $\psi_\alpha(r)$ a orbital atómica a combinar e por E_α a sua energia, a orbital do átomo l na cadeia (localizado na posição $l = na$, em que n varia de 1 até N) pode escrever-se como $\psi_\alpha(r-l)$. As orbitais moleculares serão então dadas por:

$$\Psi_k(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\ell=1}^N e^{ik\ell} \Psi_\alpha(r-\ell) \quad (\text{A1.5})$$

A energia será obtida a partir de:

$$E(k) = \frac{\int \Psi_k(r) H \Psi_k(r) \cdot dV}{\int \Psi_k(r) \Psi_k(r) \cdot dV} \quad (\text{A1.6})$$

em que o denominador é o factor de normalização, que é ≈ 1 . Assim:

$$E(k) = \int \Psi_k(r) H \Psi_k(r) \cdot dV \quad (\text{A1.7})$$

A resolução desta equação (matricial, atendendo à forma das funções de onda $\Psi_k(r)$) permitirá obter N pares de soluções, $\{\Psi_k(r), E(k)\}$. Nomeadamente, obtém-se:

$$E(k) = \sum_{\ell'} e^{ik(\ell-\ell')} H_{\ell,\ell'} \quad (\text{A1.8})$$

em que:

$$H_{\ell,\ell'} = \int \Psi_\alpha(\ell) H \Psi_\alpha(\ell') \cdot dV \quad (\text{A1.9})$$

Considerando que apenas é significativa a interacção $H_{l,l'}$ da orbital num local l da cadeia com as posições vizinhas ($l-a$ e $l+a$), ou seja, com l' a assumir os valores $l-a$ e $l+a$, obtém-se:

$$E(k) = e^{-ika} H_{\ell,\ell-a} + H_{\ell,\ell} + e^{ika} H_{\ell,\ell+a} \quad (\text{A1.10})$$

em que:

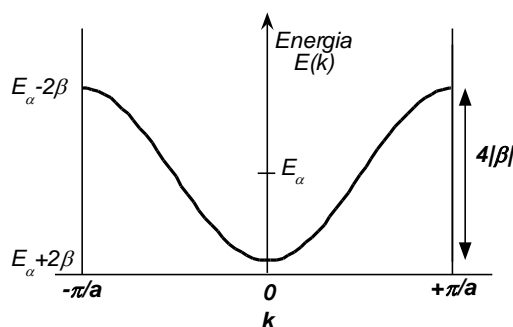
$$H_{\ell,\ell+a} = \int \Psi_\alpha(\ell) H \Psi_\alpha(\ell+a) \cdot dV = \beta = H_{\ell,\ell-a} \quad (\text{A1.11})$$

$$H_{\ell,\ell} = \int \Psi_\alpha(\ell) H \Psi_\alpha(\ell) \cdot dV = E_\alpha \quad (\text{A1.12})$$

pelo que:

$$E(k) = E_\alpha + \beta e^{-ika} + \beta e^{ika} = E_\alpha + 2\beta \cos(ka) \quad (\text{A1.13})$$

A Figura seguinte mostra a variação da energia com k , evidenciando a largura da banda de energia, $4|\beta|$.



Como se referiu, nesta banda há um total de N valores possíveis de k , ou seja, N estados por spin, ou ainda N orbitais moleculares (contendo cada uma um máximo de dois electrões). Define-se **densidade de estados no espaço dos vectores de onda por spin**, $\rho(k)$, como sendo o número total de estados, N , a dividir pela largura do intervalo de valores de k , de $-\pi/a$ a $+\pi/a$, ou seja, $2\pi/a$. Logo, $\rho(k) = N/(2\pi/a) = Na/2\pi$. A **densidade de estados por unidade de energia por spin**, $\rho(E)$, relaciona-se com a densidade de estados $\rho(k)$ por:

$$\rho(E) = \rho(k) \times \left(\frac{\partial k}{\partial E} \right) = \rho(k) \times \frac{1}{\left(\frac{\partial E}{\partial k} \right)} \quad (\text{A1.14})$$

A expressão (A1.13), obtida para a energia, pode converter-se em:

$$\varepsilon(k) = 2\beta \cos(ka) = E(k) - E_\alpha \quad (\text{A1.15})$$

em que esta energia é referida à energia das orbitais atómicas, E_α (localizando-se portanto o zero de energia no centro da banda). Assim, podemos definir de forma equivalente à Eq. A1.14 a densidade de estados por unidade de energia por spin, $\rho(\varepsilon)$, como:

$$\rho(\varepsilon) = \rho(k) \times \left(\frac{\partial k}{\partial \varepsilon} \right) = \rho(k) \times \frac{1}{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial k} \right)} \quad (\text{A1.16})$$

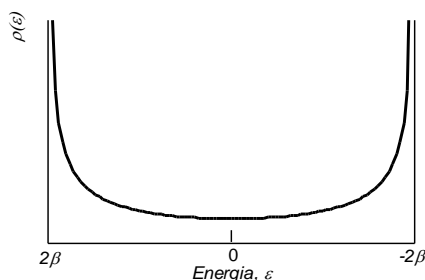
A partir da expressão (A1.16) obtém-se, atendendo a que $\beta < 0$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k} &= -2\beta a \times \sin(ka) = -2\beta a \times \sqrt{1 - \cos^2(ka)} \\ &= a \times \sqrt{4\beta^2 - 4\beta^2 \cos^2(ka)} = a \times \sqrt{4\beta^2 - \varepsilon^2} \end{aligned} \quad (\text{A1.17})$$

Pelo que:

$$\rho(\varepsilon) = \frac{Na}{2\pi} \times \frac{1}{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial k} \right)} = \frac{N}{2\pi} \times \frac{1}{\sqrt{4\beta^2 - \varepsilon^2}} \quad (\text{A1.18})$$

A Figura seguinte mostra a variação da densidade de estados ao longo da banda de energia. Note-se a simetria da curva de $\rho(\varepsilon)$ em torno do centro da banda.

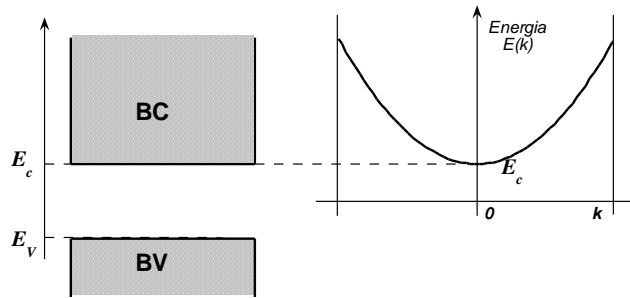


Apêndice 12.2 – Densidade de Portadores de Carga num Semicondutor Intrínseco

A densidade de portadores de carga (electrões e buracos) de um semicondutor intrínseco a 0 K é nula. Um aumento de temperatura traduz-se na disponibilização de energia térmica $k_B T$, que pode permitir aos electrões da BV vencer a barreira energética E_g que os separa da BC. A densidade de electrões, n , na BC, a uma determinada temperatura, pode ser obtida a partir da probabilidade de ocupação de um estado com energia E na BC a essa temperatura, dada pela função de distribuição de Fermi–Dirac (ver Fig. 12.19), e do número ou densidade de estados disponíveis na BC. O conceito de densidade de estados, $\rho(E)$, foi introduzido no Apêndice 1 como sendo a densidade de estados por unidade de energia por spin (*densidade de estados monospin*). De acordo com a Fig. 12.18, a BC é limitada pela energia mínima E_c e supomos que pode ir até infinito. Podemos assim escrever para a densidade de electrões na BC a expressão:

$$n = \int_{E_c}^{\infty} 2\rho_n(E) \times P(E) \times dE \quad (\text{A2.1})$$

em que o factor 2 contabiliza a possibilidade de ocupação por dois electrões (com spins opostos) de um mesmo estado com energia E . Para obter a densidade de estados para os electrões na BV, $\rho_n(E)$, admitimos que a energia da BC é do tipo da Eq. A2.2, que se ilustra na Figura seguinte.



$$E = E_c + \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m_n^*} \quad (\text{A2.2})$$

sendo m_n^* (ou m_e^*) a *massa efectiva* do electrão. Esta expressão é semelhante à obtida para a energia do electrão livre (caixa 1), mas tendo em conta o facto de o electrão não ser de facto livre mas de se mover num campo de potencial periódico (potencial atractivo dos núcleos atómicos). Além disso este sistema é tridimensional, pelo que $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ (note-se também que a massa efectiva pode variar segundo cada uma das três direcções).

A densidade de estados $\rho_n(E)dE$ é o número de estados que se encontra no intervalo de energias entre E e $E + dE$. Atendendo à expressão da energia de um electrão livre, Eq. c1.11 deduzida na caixa 1:

$$E_k = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m}$$

conclui-se que uma superfície de energia constante (como é o caso da *superfície de Fermi*, de energia E_F) corresponde a uma esfera de raio $k = (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{1/2}$.

O número total de estados monospin (ou níveis de energia) compreendidos entre a energia zero e uma qualquer energia E (note que segundo a expressão (c1.11) a energia é sempre positiva) é calculado dividindo o volume de uma esfera de raio k (ou seja, $(4/3)\pi k^3$) pelo volume correspondente a um estado, no espaço dos vectores de onda k .

Na caixa 1 vimos que, para um sistema a uma dimensão, a densidade de estados no espaço dos vectores de onda por spin era $\rho(k) = Na/2\pi = L/2\pi$, dado que $Na = L$ (comprimento da cadeia). Com base neste resultado, conclui-se que, para um sistema a três dimensões, a densidade de estados (número de estados por unidade de volume) no espaço dos vectores de onda é $\rho(k) = [L/(2\pi)]^3 = V/8\pi^3$. O inverso de $\rho(k)$ dá o volume por cada estado no espaço dos vectores de onda, ou seja $[\rho(k)]^{-1} = 8\pi^3/V$. Assim, o número total de estados monospin até uma energia E para um sistema de electrões livres é:

$$N = \frac{\frac{4}{3}\pi k^3}{\frac{8\pi^3}{V}} = \frac{4\pi}{3} \times \frac{(2mE)^{3/2}}{h^3} V \quad (\text{A2.3})$$

A densidade de estados monospin $\rho(E)$, que corresponde ao número de estados disponíveis no intervalo de energia entre E e $E+dE$, é:

$$\rho(E) = \frac{\partial N}{\partial E} = 4\pi m \frac{\sqrt{2mE}}{h^3} V \quad (\text{A2.4})$$

Atendendo à expressão da energia (A2.2), a densidade de estados monospin para os electrões na BC do semiconductor será:

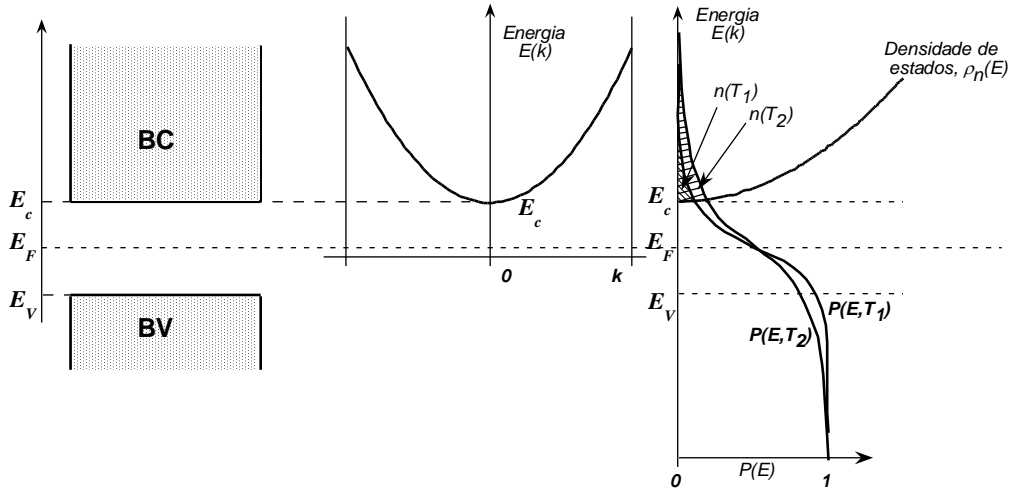
$$\rho_n(E) = 4\pi m_n^* \frac{\sqrt{2m_n^*(E - E_c)}}{h^3} \quad (\text{A2.5})$$

em que se admite que o volume V do sistema é 1m^3 , correspondendo por isso esta expressão ao número de estados por metro cúbico disponíveis perto do fundo da BC.

A expressão para a densidade de electrões na BC (A2.1) vem assim:

$$n = \int_{E_c}^{\infty} 2 \cdot \frac{4\pi m_n^*}{h^3} \sqrt{2m_n^*(E - E_c)} \cdot \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{k_B T}}} \cdot dE \quad (\text{A2.6})$$

em que o factor 2 tem em conta o facto de cada estado (ou nível de energia) poder ser ocupado por dois electrões. A Figura seguinte ilustra o significado deste integral para duas temperaturas genéricas $T_2 > T_1$. Note que as densidades de electrões na BC correspondem às áreas assinaladas, que aumentam com a temperatura.



Por cálculo do integral (A2.6), com a aproximação de que, para $E > E_c$

$$P(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{k_B T}}} \approx e^{-\frac{E - E_F}{k_B T}} \quad (\text{A2.7})$$

obtém-se:

$$n = \left(\frac{2}{h^3} \right) \left(2 \pi m_n^* k_B T \right)^{3/2} e^{-\left[\frac{(E_c - E_F)}{k_B T} \right]} \quad (\text{A2.8 ou 12.27})$$

Para o cálculo da densidade de portadores positivos (buracos) na BV seguimos um processo idêntico. Assim, por semelhança com a expressão (A2.1) vem:

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} 2 \rho_p(E) \times [1 - P(E)] \times dE \quad (\text{A2.9})$$

Sendo $P(E)$ a probabilidade de ocupação do estado E , o factor $[1 - P(E)]$ resulta do facto de que os buracos correspondem a estados não ocupados na BV. Neste caso, a integração é feita supondo que a BV se estende desde $-\infty$ até E_v .

Para obter a densidade de estados monospin para os buracos na BV, $\rho_p(E)$, admitimos que, por analogia com o cálculo da densidade de portadores negativos, próximo do topo da BV a energia dos estados é dada por:

$$E = E_v - \frac{h^2 k^2}{8 \pi^2 m_p^*} \quad (\text{A2.10})$$

sendo m_p^* a massa efectiva de um buraco.

A expressão equivalente à (A2.5) para a densidade de estados monospin na BV será

$$\rho_p(E) = 4 \pi m_p^* \frac{\sqrt{2 m_p^* (E_v - E)}}{h^3} \quad (\text{A2.11})$$

A densidade de buracos será assim:

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} 2 \cdot \frac{4\pi m_p^*}{h^3} \sqrt{2m_p^*(E_v - E)} \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{k_B T}}} \right) \cdot dE \quad (\text{A2.12})$$

$$= \int_{-\infty}^{E_v} 2 \cdot \frac{4\pi m_p^*}{h^3} \sqrt{2m_p^*(E_v - E)} \cdot \left(\frac{1}{1 + e^{\frac{E_F - E}{k_B T}}} \right) \cdot dE \quad (\text{A2.13})$$

Considerando a aproximação:

$$\frac{1}{1 + e^{\frac{E_F - E}{k_B T}}} \approx e^{-\frac{E_F - E}{k_B T}} \quad (\text{A2.14})$$

obtem-se:

$$p = \left(\frac{2}{h^3} \right) (2\pi m_p^* k_B T)^{\frac{3}{2}} e^{\left[-\frac{(E_F - E_v)}{k_B T} \right]} \quad (\text{A2.15 ou 12.28})$$

A Figura seguinte mostra o efeito da temperatura sobre a densidade de buracos, em que $T_2 > T_1$.

