

2.8-Ocupação das bandas a $T=0$. As bandas e a classificação dos materiais

- As propriedades electrónicas dos materiais são função da população electrónica das diferentes bandas.

Num sólido existem muitas bandas permitidas separadas por muitas bandas proibidas- gaps!!!!!!

- De um modo geral, as duas bandas mais importantes do ponto de vista das **propriedades óticas e elétricas** dos materiais são,
 - uma que tem origem no último nível eletrónico do átomo (o de energia mais elevada) –**denominada banda de valência** (BV)- e
 - outra, a seguir a esta –denominada **banda de condução** (BC)-.

- A **condução eléctrica** resulta do deslocamento dos electrões no interior de cada banda.

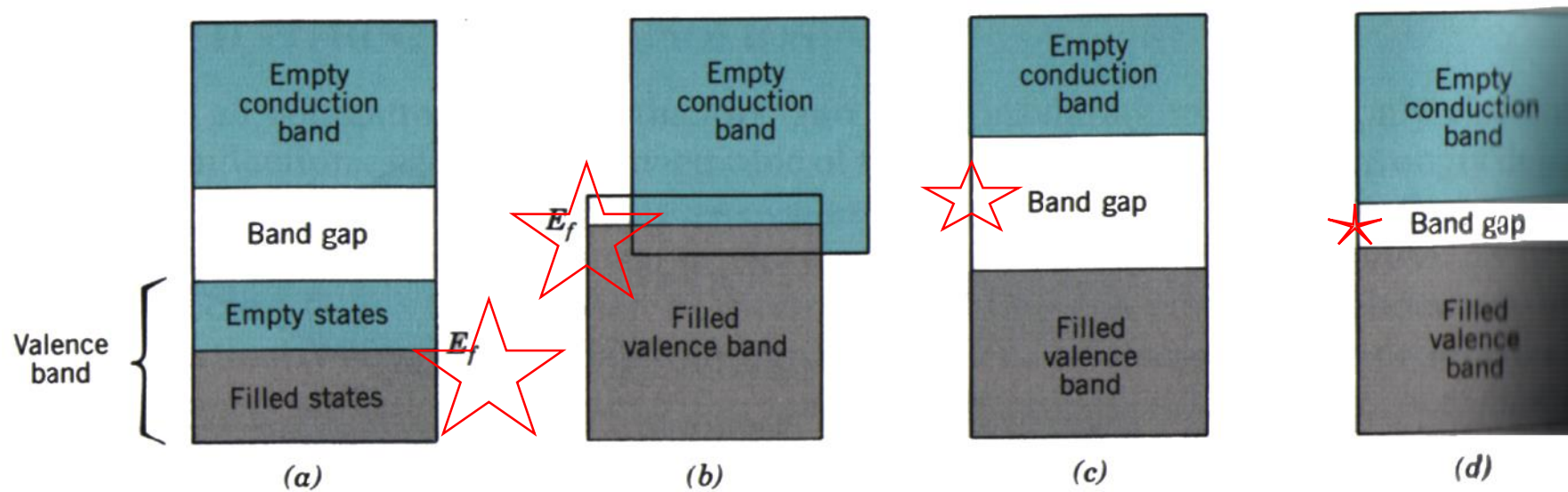
Por acção de um campo eléctrico o eletrão adquire um ganho de **E_{cin}** na direcção do campo (sentido contrário) e **desloca-se** no cristal.

- Consideremos uma **banda vazia**, conseqüentemente ela não participa para a corrente eléctrica.
- O mesmo acontece numa **banda cheia** (por acção do campo eléctrico um electrão com energia E ganha uma energia extra ΔE), mas o deslocamento só é possível se o electrão encontrar na banda um lugar disponível à energia $E + \Delta E$, que obviamente não acontece se a banda estiver cheia.

Assim, um material que possua **bandas cheias e vazias é um isolador**

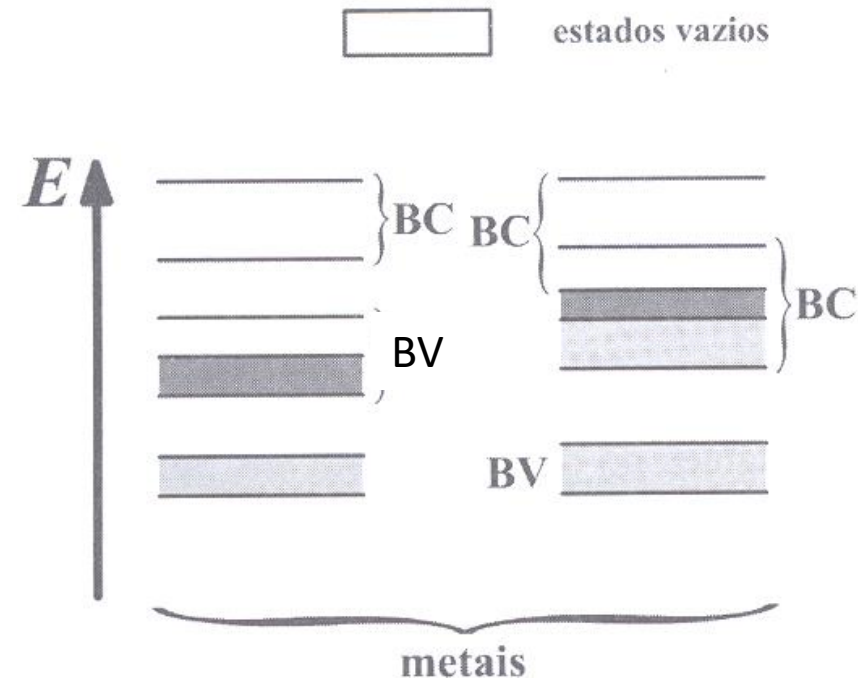
- Um **condutor** é um material que possui uma banda parcialmente ocupada (ou parcialmente vazia).
- Se a banda está parcialmente vazia,
 - a condução é proporcional ao número de els,
- se a banda está parcialmente ocupada
 - a condução é proporcional ao número de lugares vazios.

Várias situações ocorrem no que se refere ao posicionamento relativo dessas duas bandas na escala de energia:



Situação I

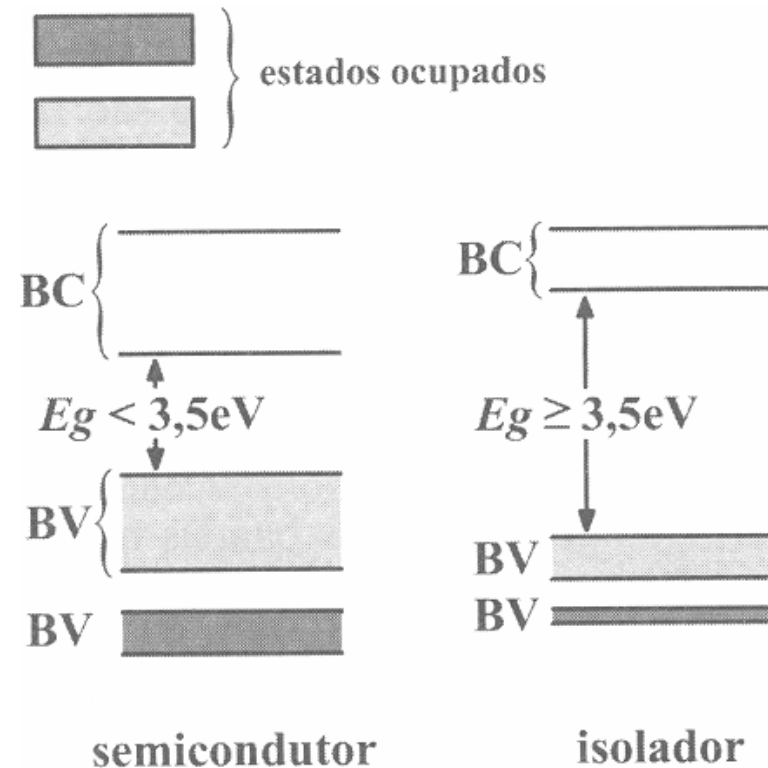
- os estados da BV estão **parcialmente ocupados** por elétrons a $T=0$. Corresponde assim a um **condutor** a $T=0$.
- Outra situação (equivalente) é todos os estados da BV estarem ocupados, mas ocorrendo sobreposição com a BC, nesta situação também pela aplicação de um campo elétrico há condução, ou seja estamos também na presença de um **condutor**.



Situação II

A $T=0$ K

- Todos os estados da BV estão ocupados e não há sobreposição com a BC.
- Esta é a situação de um
 - **isolador ou**
 - **Semicondutor (SC).**



A distinção **entre SC e isoladores** depende da relação que existe entre o **gap do material** e a **energia de agitação térmica dos elétrons à temperatura ambiente**.

Se E_g é muito grande:

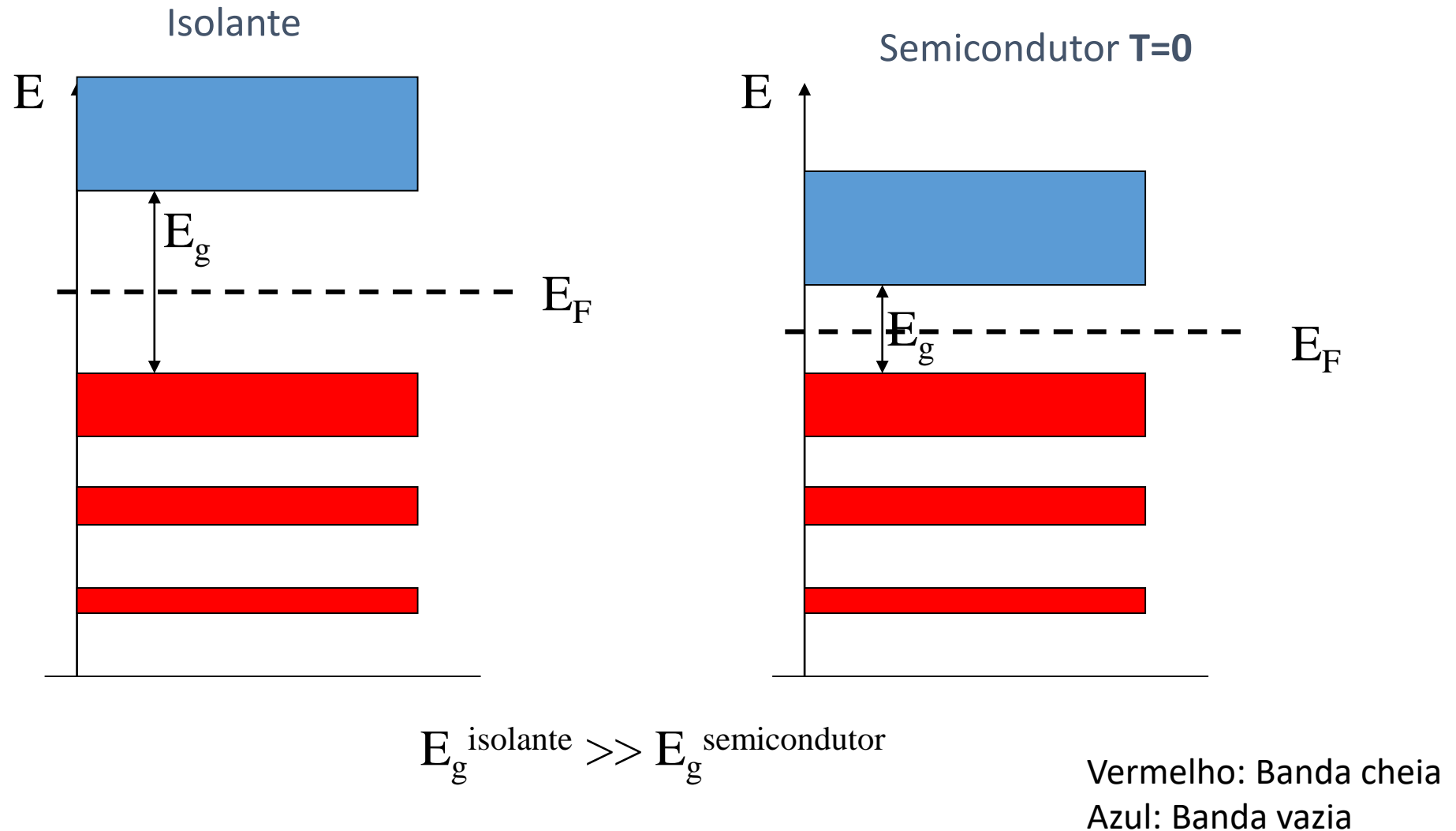
a energia térmica, à temperatura ambiente, não é suficiente para excitar um número considerável de elétrons da BV para a BC, diz-se então que o material é **isolador** ($E_g > 200 \text{ kT}$, ou seja, $E_g > 3.5 - 4 \text{ eV}$).

Se E_g é baixo ($E_g < 100 \text{ kT}$, ou seja E_g da ordem de 1-3 eV):

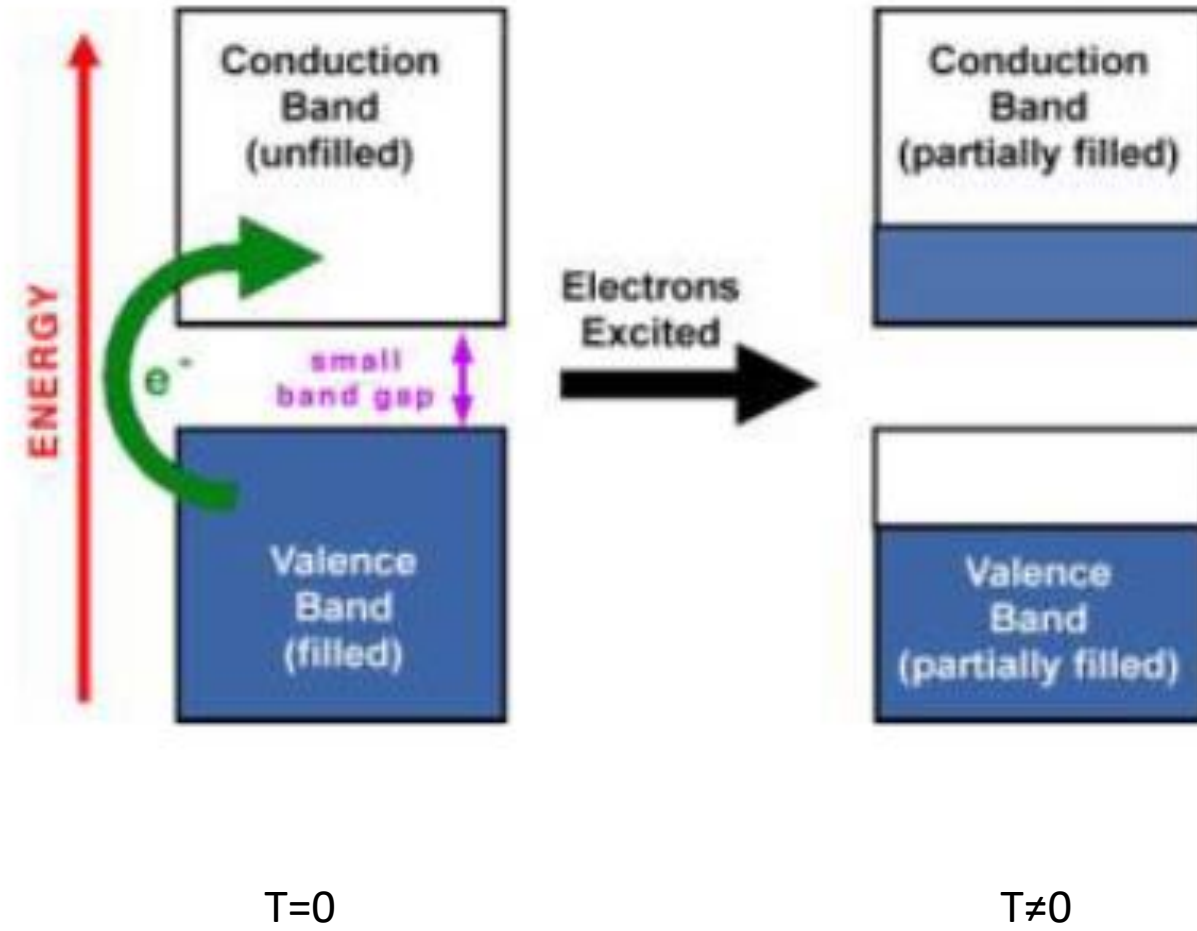
a energia térmica é capaz de popular a BC e assim o material apresenta uma condução elétrica, diz-se então que o material é um **semicondutor (SC)**.

Assim, a especificidade dos SC, é a de possuir à temperatura de zero absoluto **a BV completamente cheia e a BC completamente vazia e a separação de energia entre elas ser menor que 100 kT** .

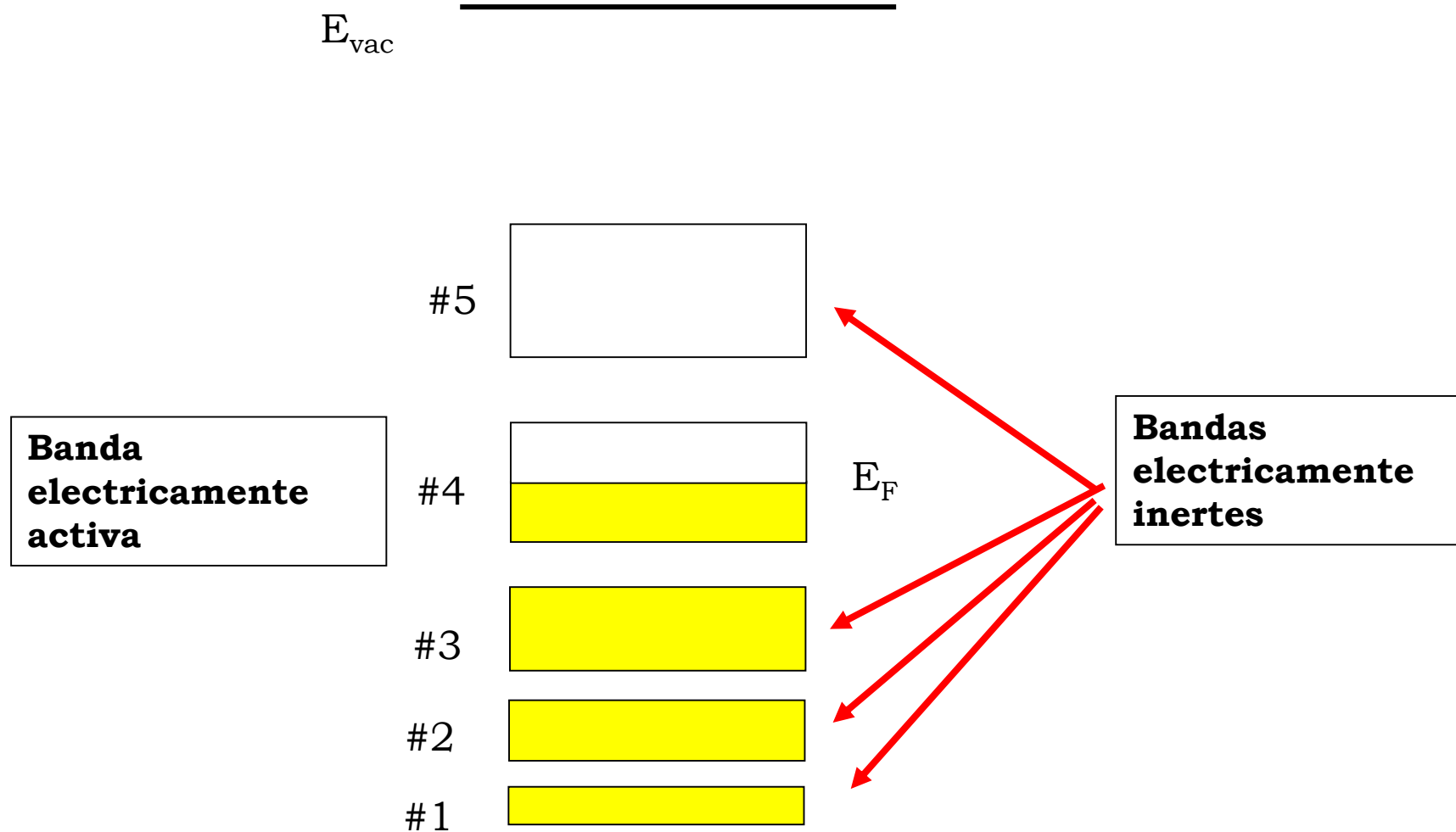
Esquematicamente, um **isolador ou um SC** em termos da ocupação das bandas a $T=0$ é a seguinte:



Semiconductor

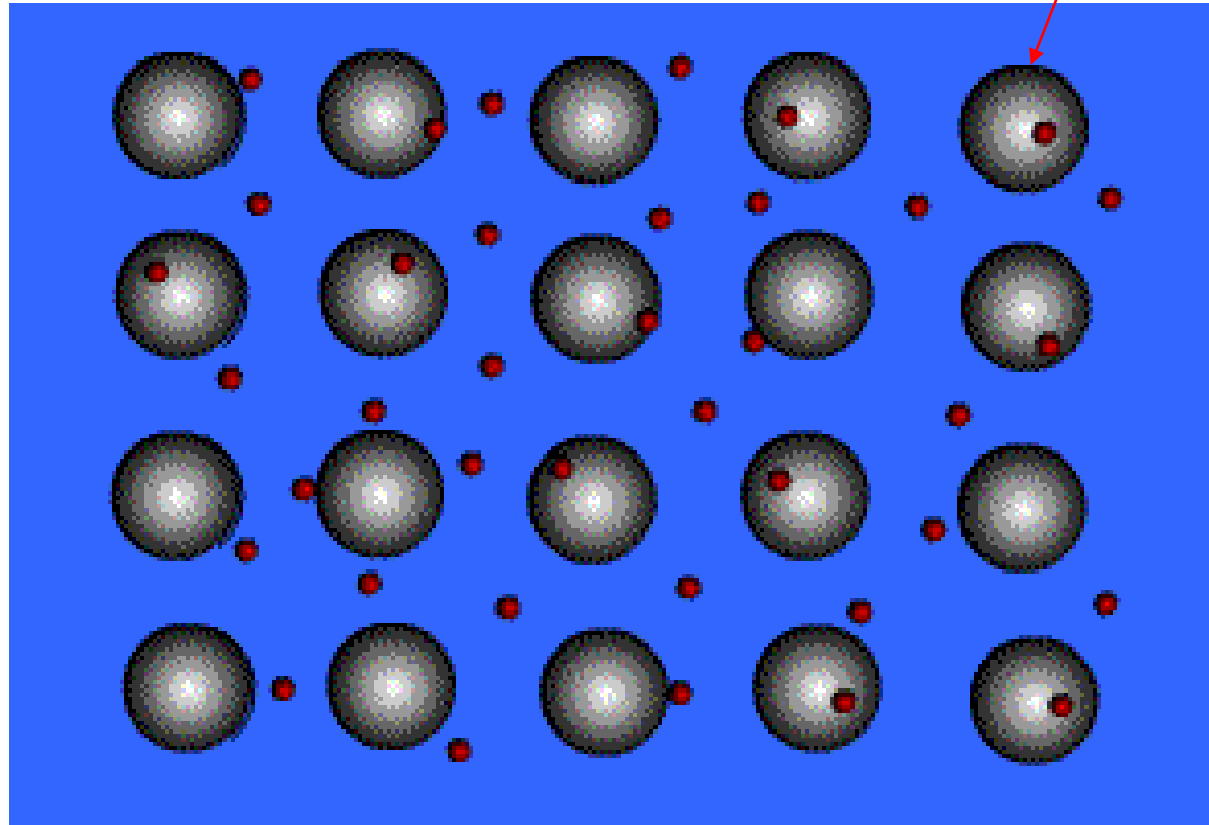


Metais



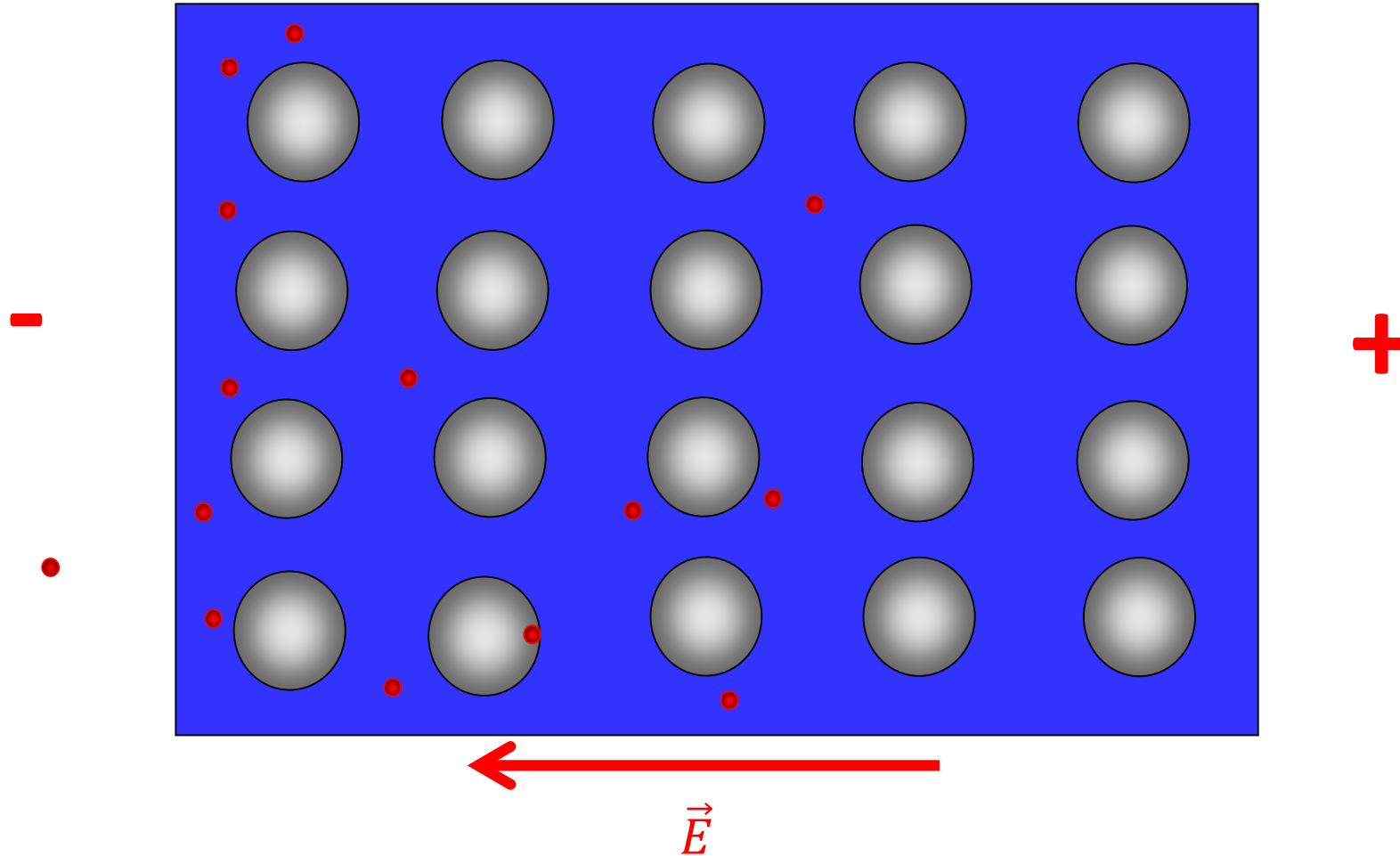
- Se $\vec{E} = 0$

Cerne (iões positivos)



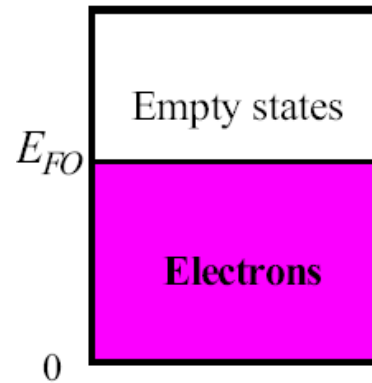
Movimento aleatório dos electrões livres, o que resulta numa corrente de electrões nula.

- Se $\vec{E} \neq 0 \rightarrow \vec{F} = q\vec{E}$

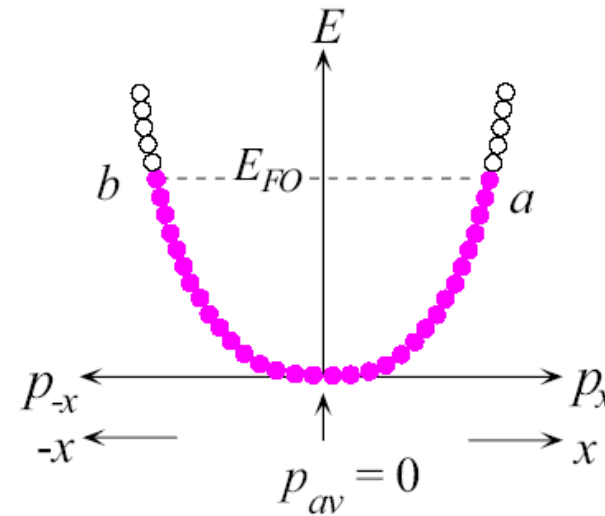


Ocorre o movimento orientado de elétrons livres, ou seja corrente de elétrons, no sentido oposto ao campo eléctrico.

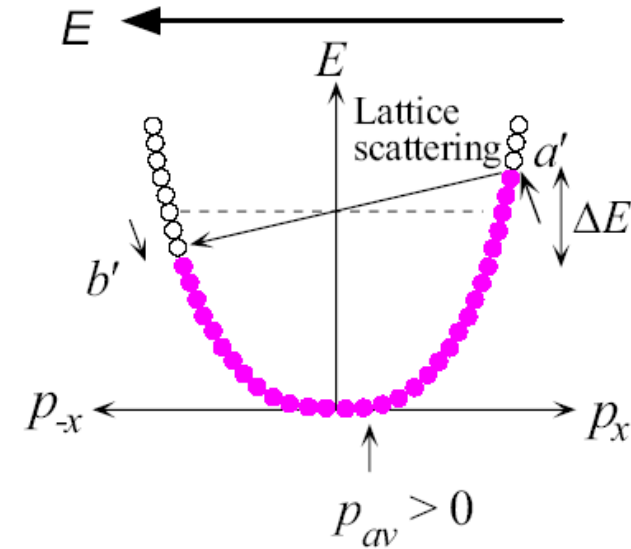
Metal



(a)



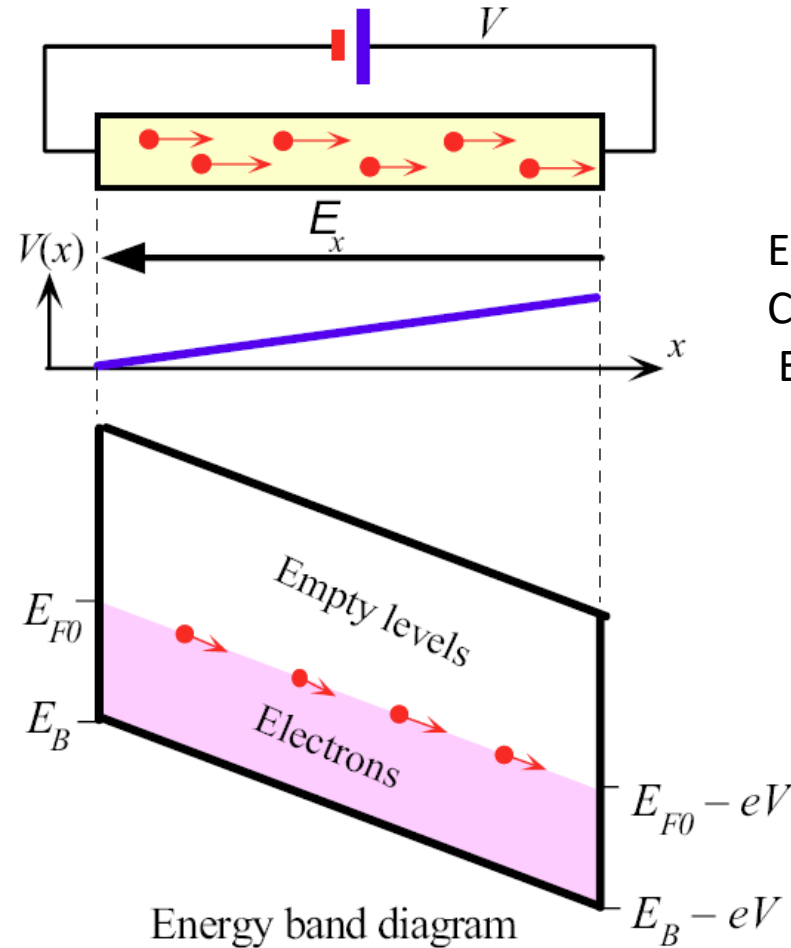
(b)



(c)

(a) Energy band diagram of a metal. (b) In the absence of a field, there are as many electrons moving right as there are moving left. The motions of two electrons at each energy cancel each other as for a and b . (c) **In the presence of a field in the $-x$ direction, the electron a accelerates and gains energy to a' , an empty state near E_{FO}**

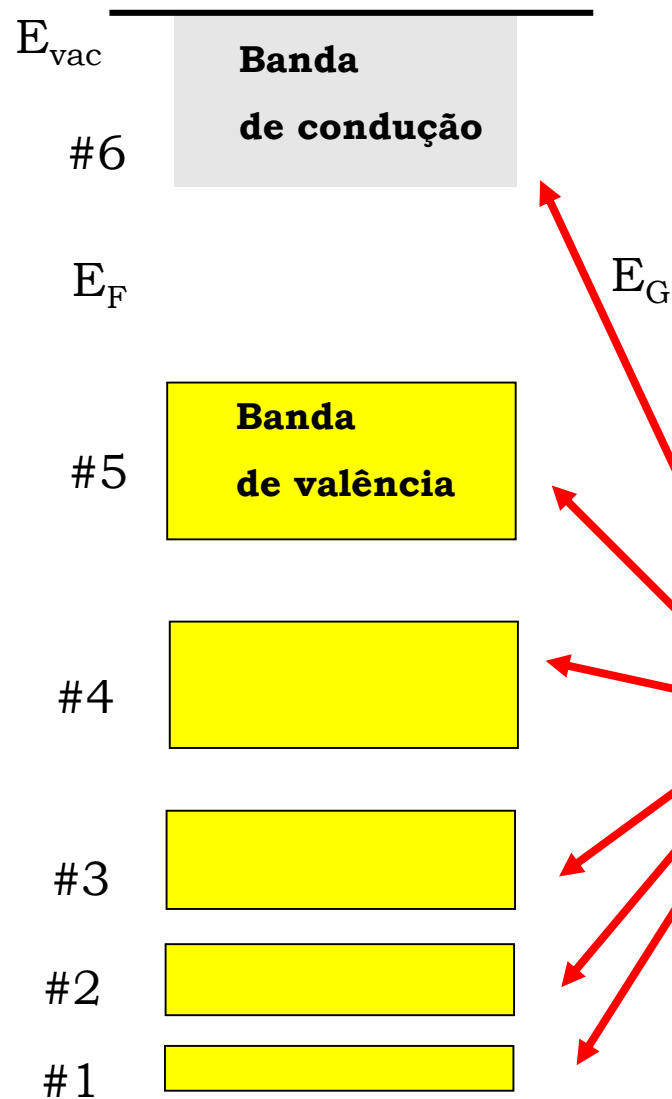
Metal



Electrão a mover-se num E :
Como varia a E_{cin} ?
 E_{pot} ?; potencial?

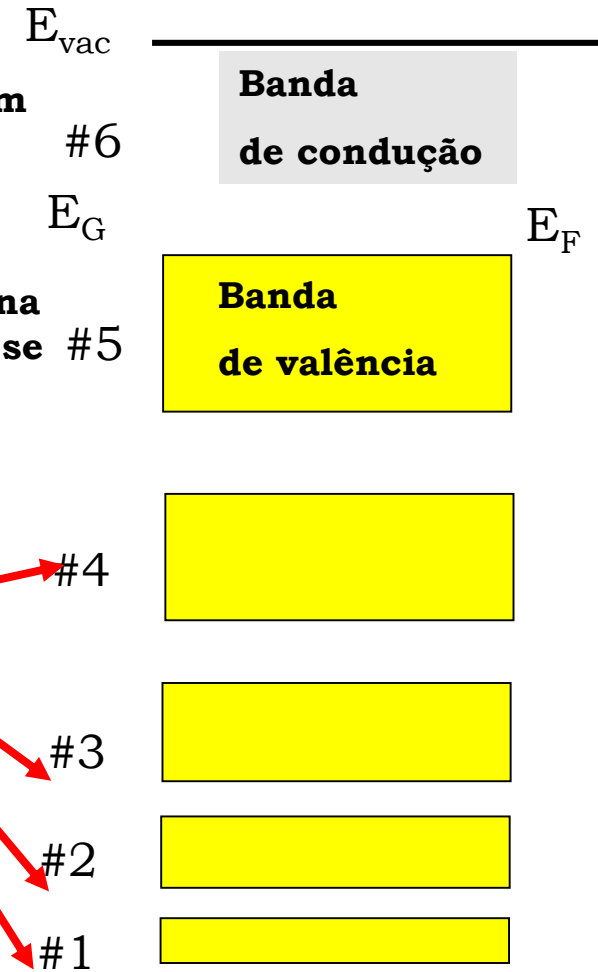
Conduction in a metal is due to the drift of electrons around the Fermi level. When a voltage is applied, the energy band is bent to be lower at the positive terminal so that the electron's potential energy decreases as it moves toward the positive terminal.

Isolador



Semicondutores

Banda que se torna eléctrica/ activa se alguns electrões forem excitados para esta banda



Banda que se torna eléctrica/ activa se existirem alguns estados vazios

Bandas electricamente inertes

Semiconductor

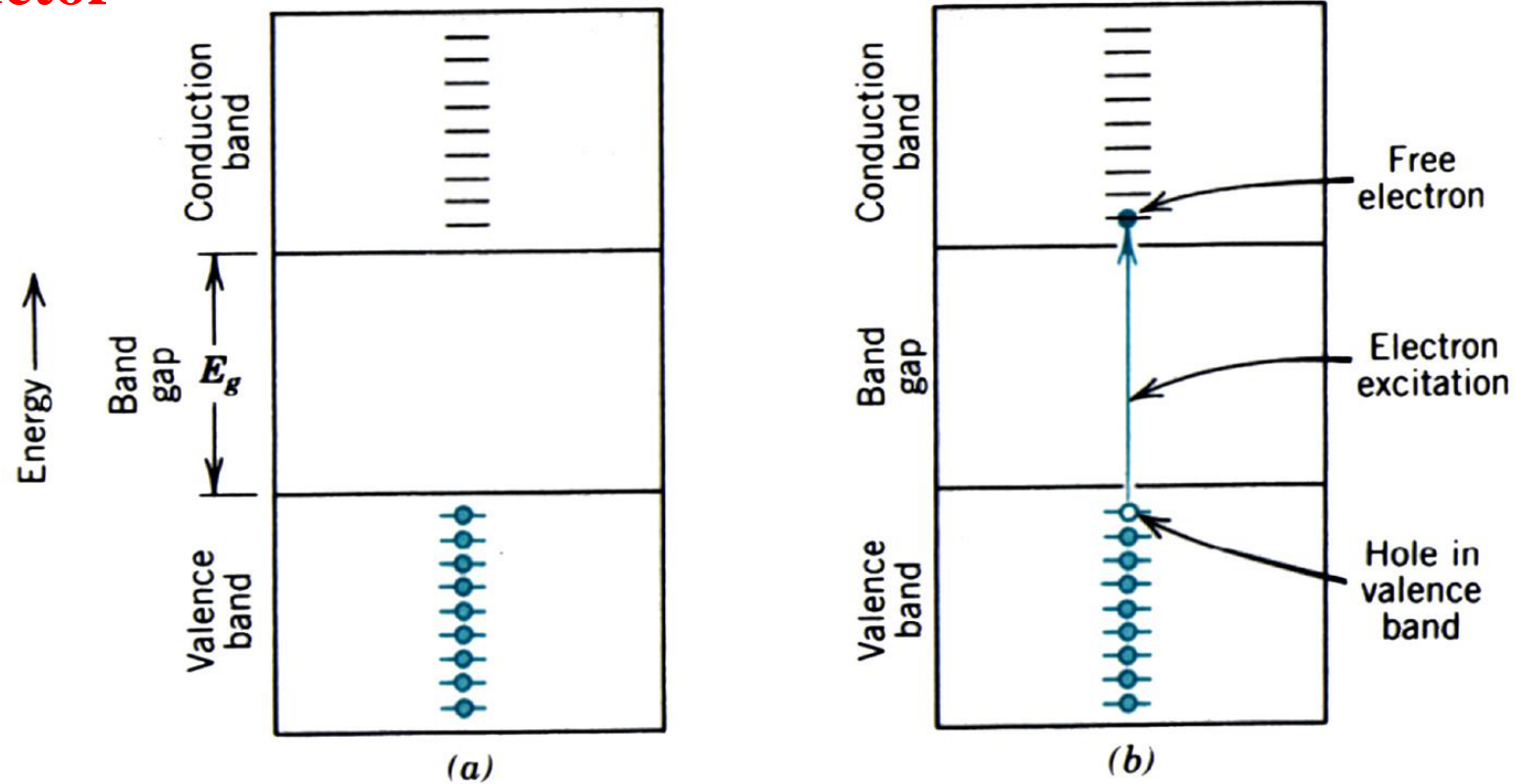
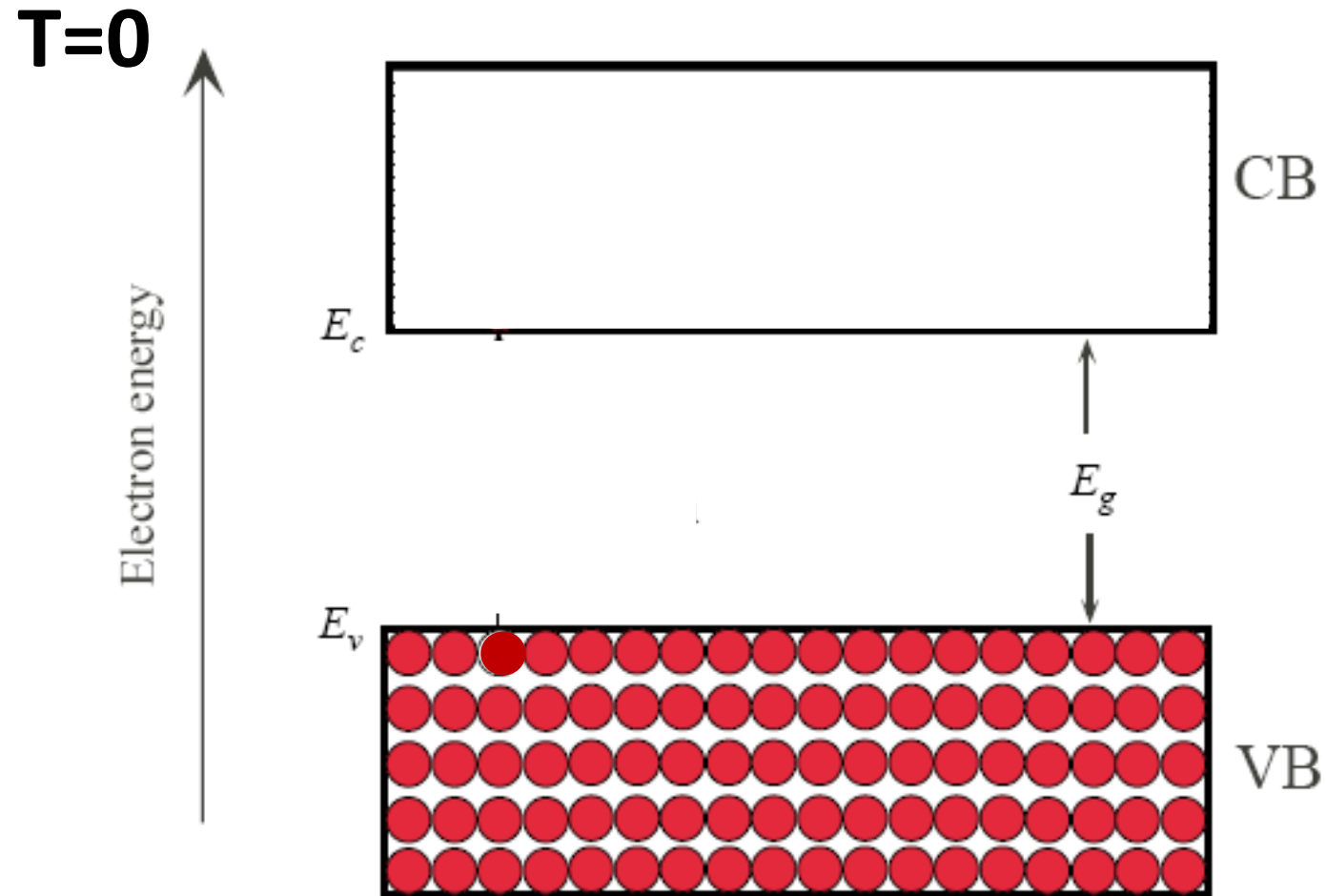


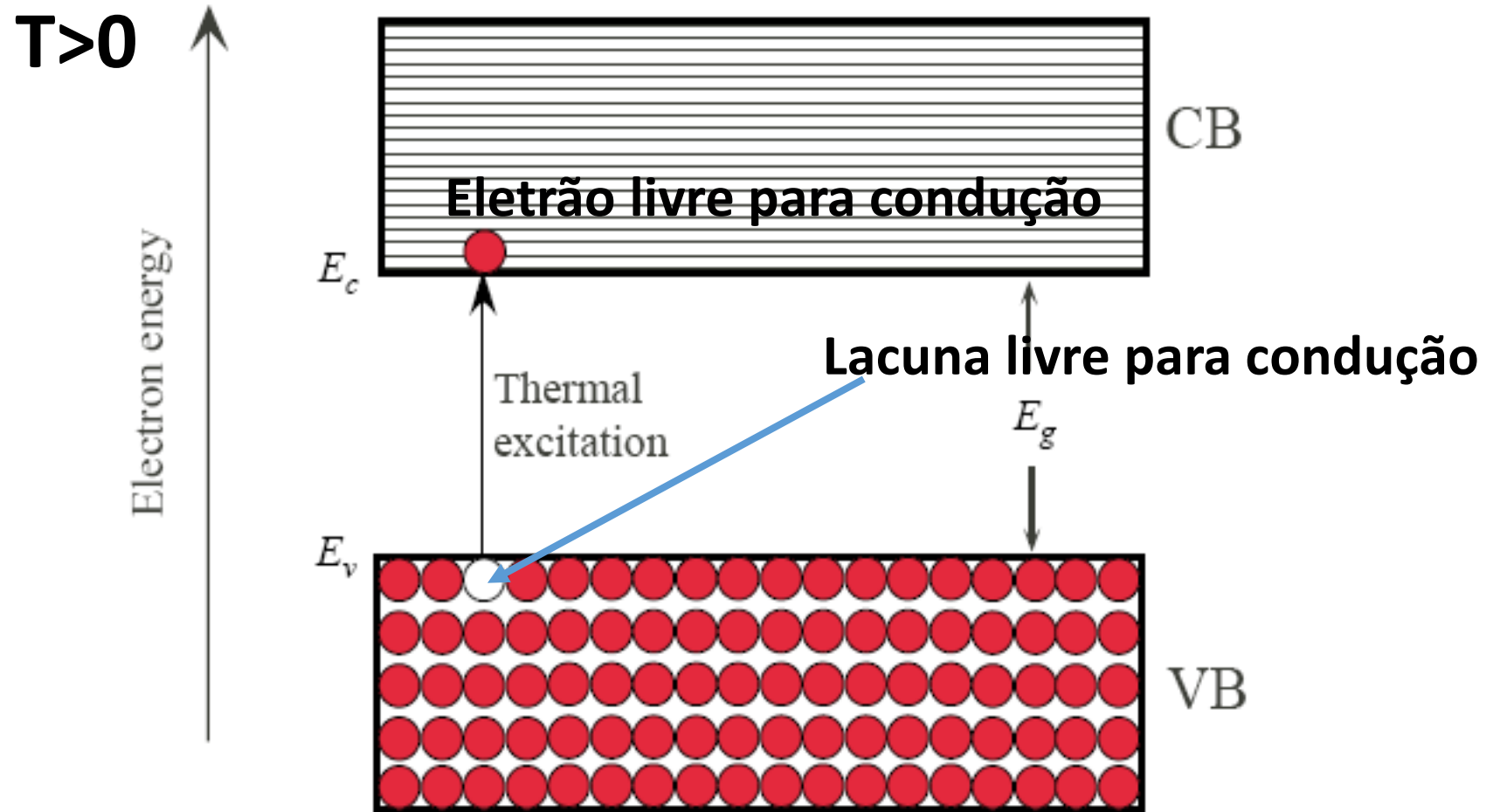
FIGURE 19.6 For a **semiconductor**, occupancy of electron states (a) before and (b) **after an electron excitation** from the valence band into the conduction band, in which both a **free electron** and a **hole** are generated. (William D. Callister, JR. *Materials Science and Engineering an Introduction*, John Wiley & Sons, Inc.)

Diagrama de bandas de energia de um semicondutor (SC)



CB é a banda de condução e VB é a banda de valência. E_g – Energia de gap
A $T = 0$ K, a VB está cheia e a CB está vazia.

Diagrama de bandas de energia de um semicondutor (SC)



2.8- Buraco/lacuna/hole

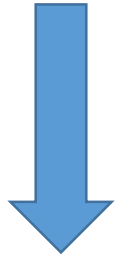
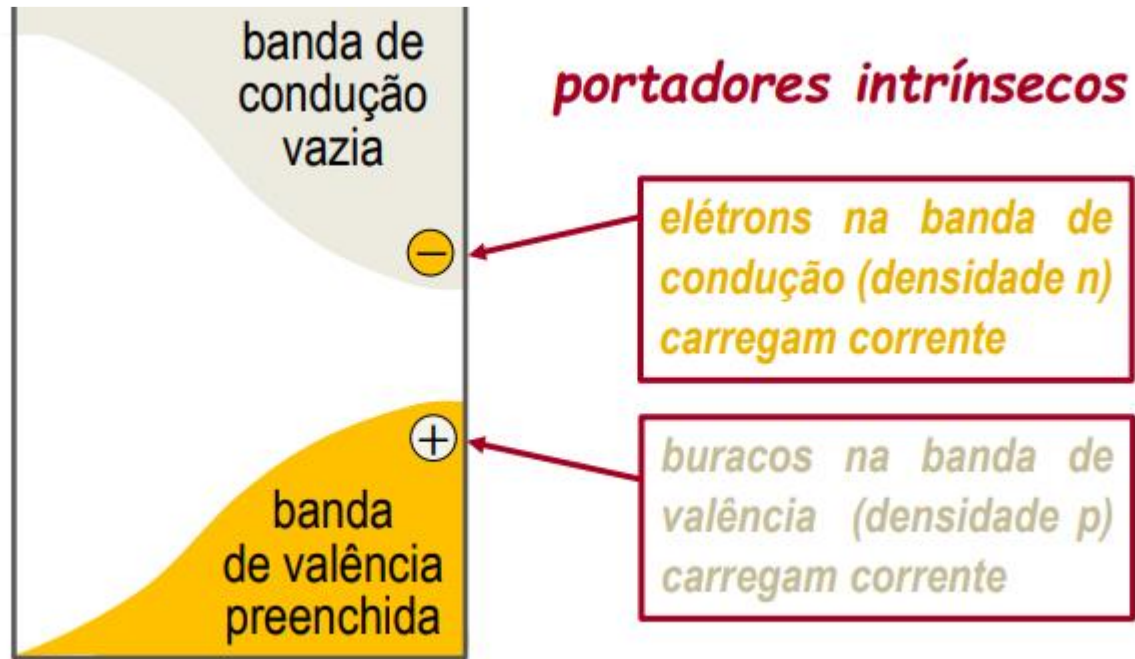
Lacunas referem-se a estados da banda de valência vazios, ou seja não preenchidos por elétrons. Elas são também chamadas por buracos ou holes em Inglês.

A lacuna pode ser tratada como uma partícula de carga positiva. Esta característica deve-se ao comportamento dos demais elétrons da banda de valência onde se encontra a lacuna.

Na realidade a lacuna não existe como partícula ou como entidade isolada, mas ela é uma consequência do movimento de elétrons num potencial periódico.

A falta de um elétron na BV é denominado hole/buraco/lacuna.

Esta entidade responde a campos elétricos e magnéticos como se possuísse carga +e.



$$q_h = -q_e$$

Propriedades da lacuna

- A carga da lacuna é simétrica da do elétron:
- O quase-momento é simétrico ao do elétron (ou seja o vetor de onda do h é simétrico do do elétron**):
- A energia da lacuna é contada de cima para baixo (na escala do elétron):
- A massa efetiva da lacuna é simétrica da do elétron:
- A velocidade da lacuna é igual à velocidade do elétron (que falta) :

$$q_h = -q_e$$

$$\hbar \vec{k}_h = -\hbar \vec{k}_e$$

$$E_h(\vec{k}_h) = -E_e(\vec{k}_e)$$

$$m_h^* = -m_e^*$$

$$v_h = v_e$$

**

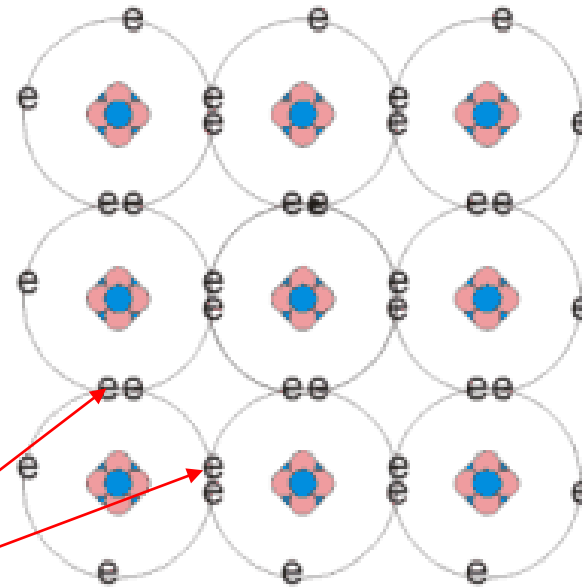
Numa banda cheia: $\sum k_i = 0$. Assim, se faltar um eletrão:

$$\sum k_i \neq 0 = -k_e$$

Elétrões e buracos/lacunas VS ligações covalentes

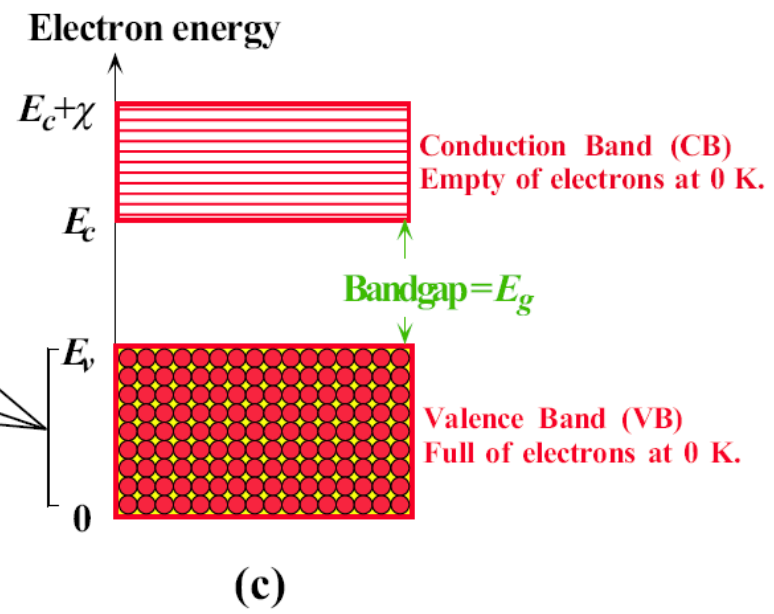
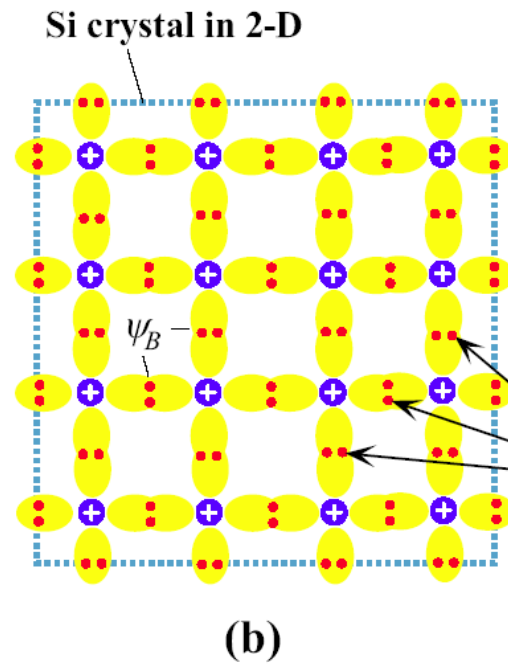
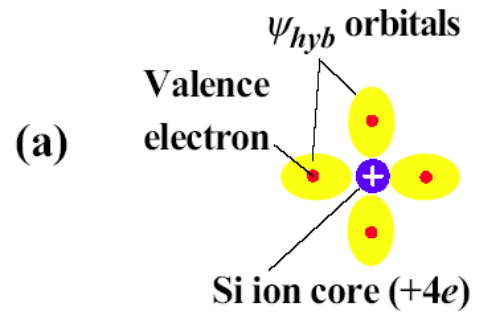
Num SC os portadores de carga são os elétrons e as lacunas

- As ligações entre átomos vizinhos são covalentes
- Cada átomo possui 4 elétrons de valência e recebe de cada um dos 4 átomos vizinhos 1 elétron, ficando então cada átomo a partilhar 8 elétrons.



**Ligação
covalente**

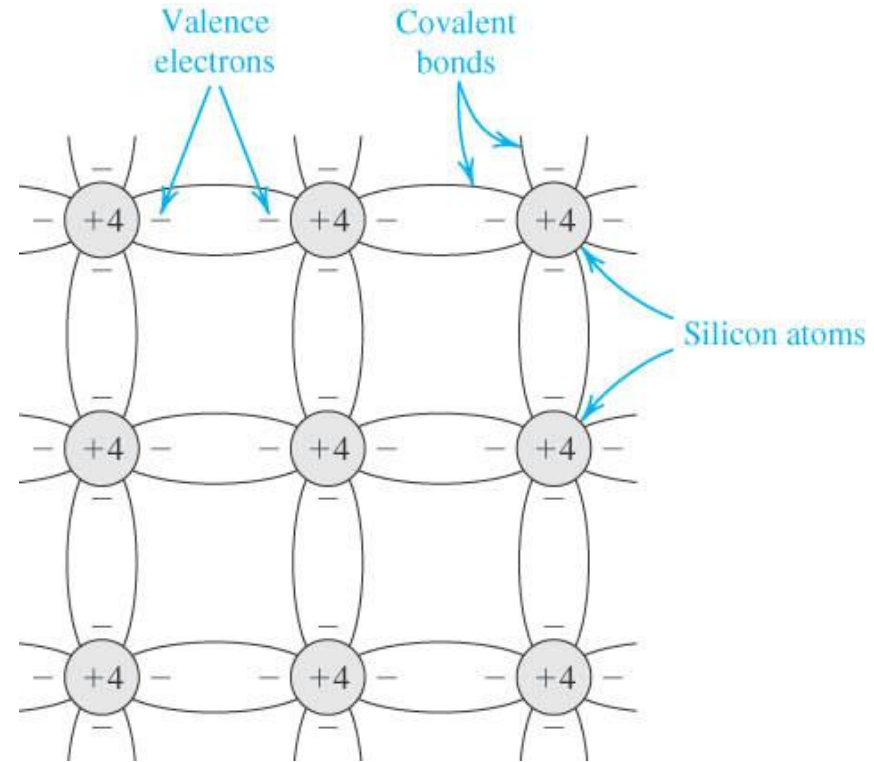
Ligações covalentes e bandas de energia



Excitação de elétrons da BV para a BC: criação de pares elétron-lacuna/buraco/hole

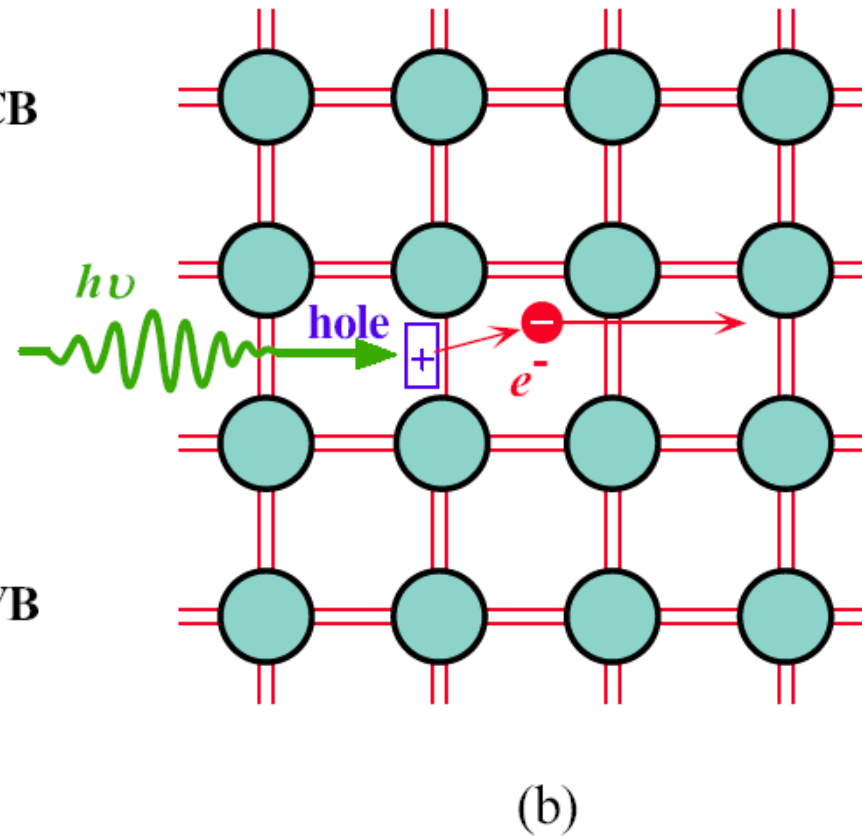
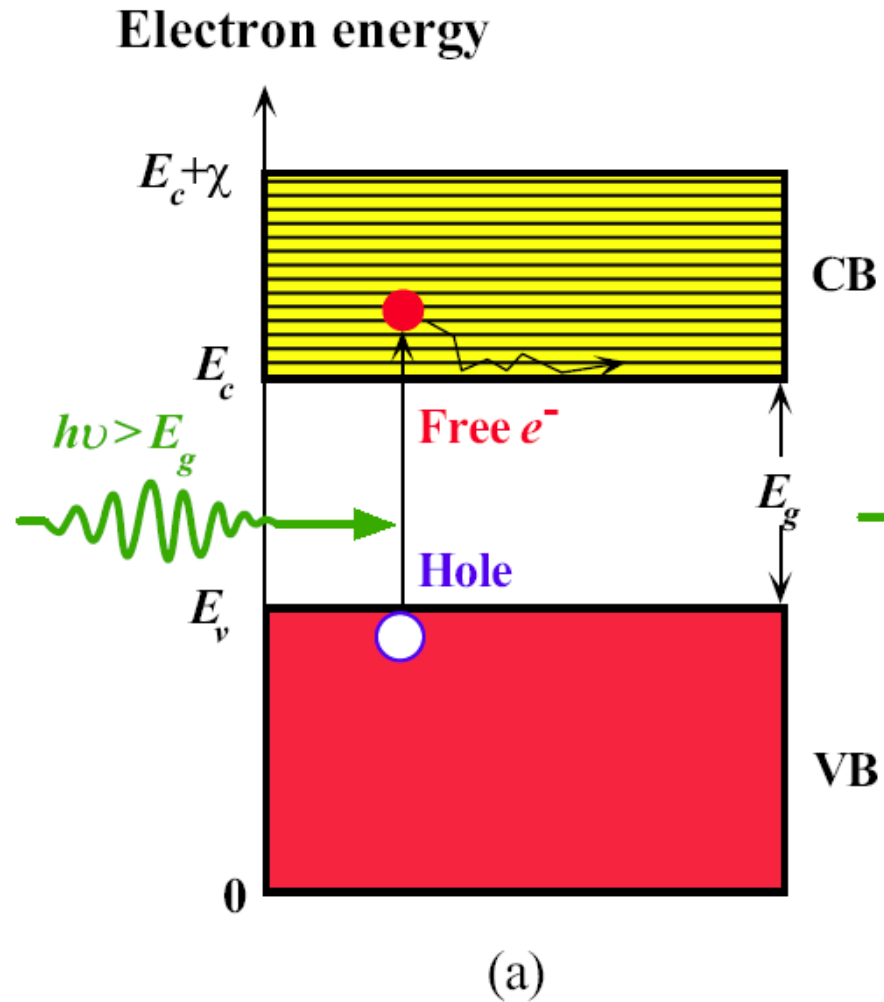
- A temperaturas baixas:
ausência de elétrons livres
- À temperatura ambiente:
probabilidade de existirem elétrons livres:

Formação de pares elétron-lacuna



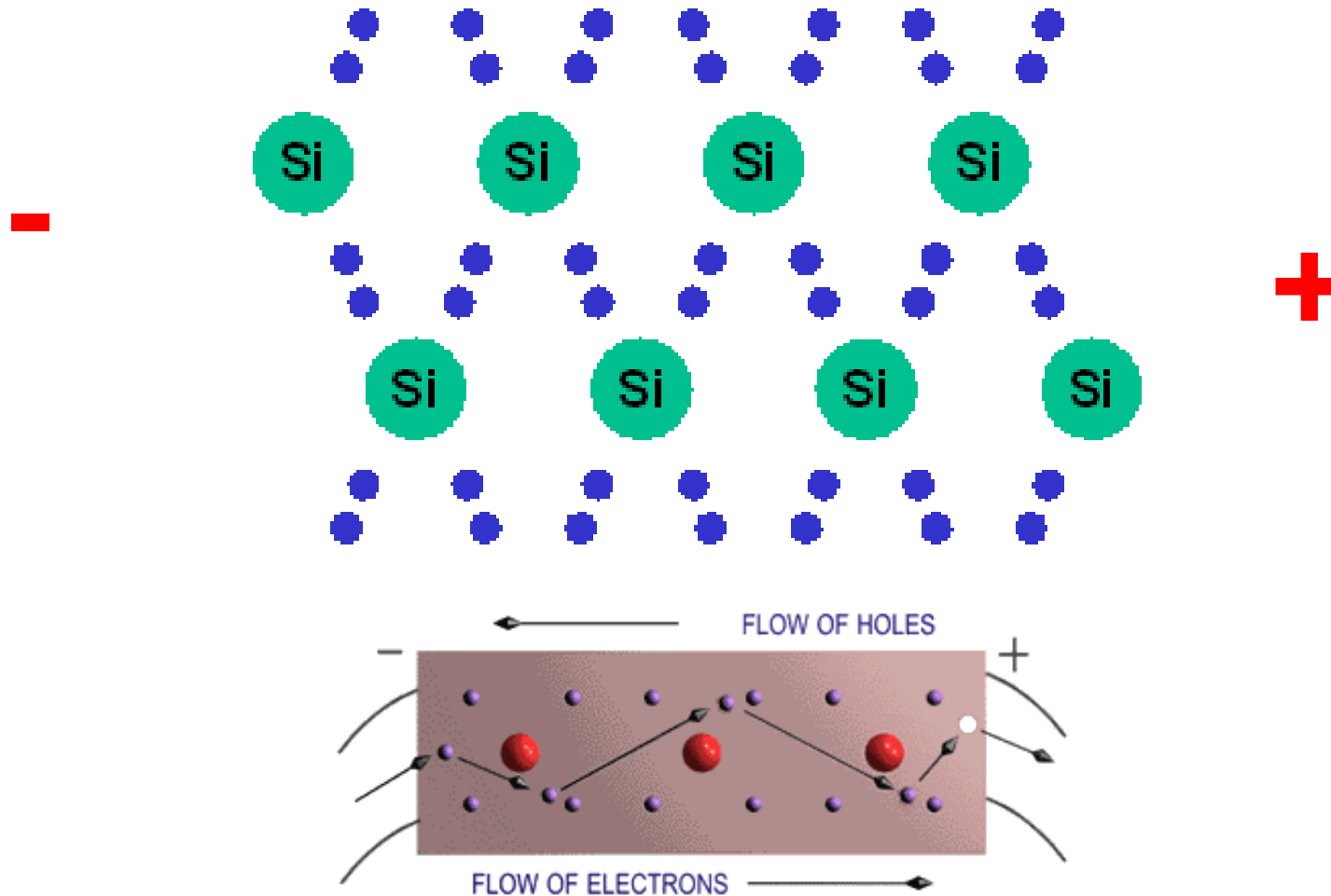
Representação simbólica
bidimensional
da estrutura

Criação de pares elétron-lacuna/buraco/hole
? O que significa na rede cristalina?



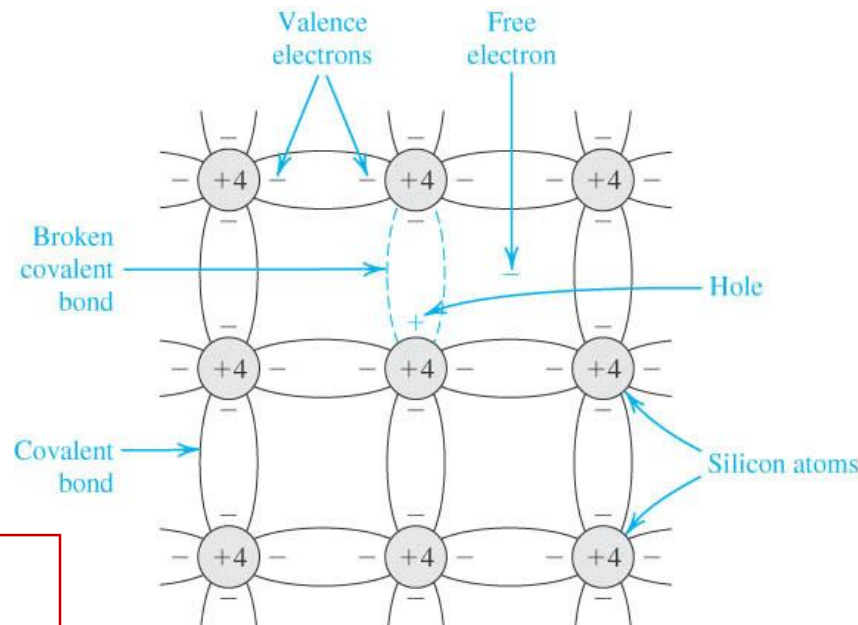
Existência de portadores de carga “livres”

Assim, $T > 0 \text{ K}$ ($K_B T > E_g$), existem elétrons livres (na BC) e lacunas (na BV) para conduzirem. A aplicação de um campo elétrico vai provocar movimento dos elétrons livres e das lacunas (um elétron na BV já se pode mover, pois existem “buracos” para onde ele se pode deslocar...)



- Na ausência de campo externo aplicado estes elétrons livres e lacunas movem-se aleatoriamente através da estrutura cristalina do SC e, no desenvolvimento deste processo, alguns elétrons podem preencher algumas lacunas. **Este mecanismo, é chamado recombinação.**

- A concentração de elétrons livres n é igual à concentração de lacunas p para um semicondutor intrínseco.**



$$n=p=n_i$$

$$n_i^2 = BT^3 \exp(-E_g/KT)$$

B - Parâmetro dependente do material (= 5.4×10^{31} para silício)

E_g – Energia da banda proibida (=1.12 eV para silício)

K - constante de Boltzmann (= 8.62×10^{-5} eV/K)

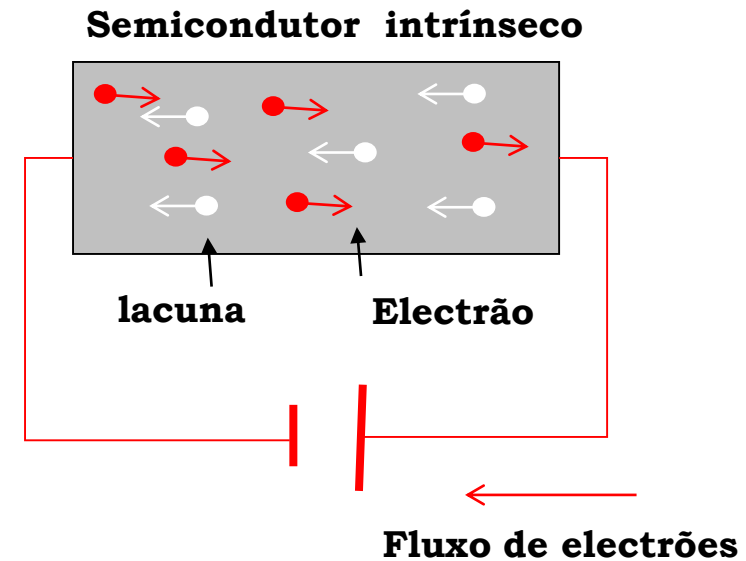
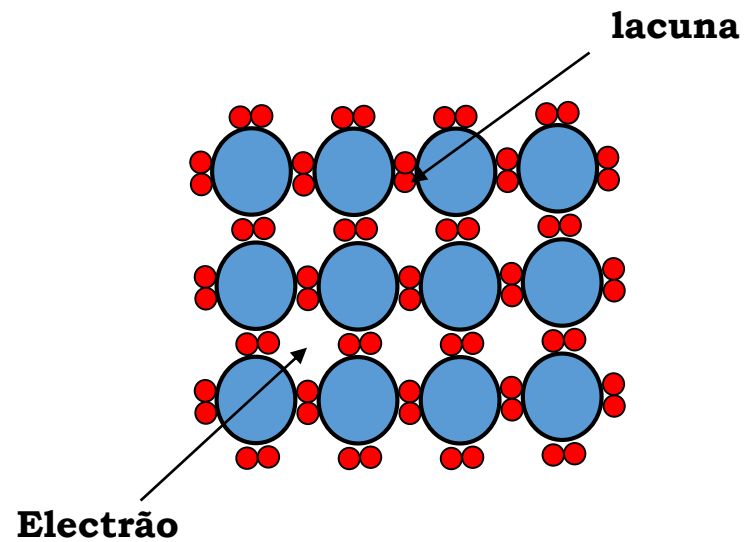
Num semiconductor intrínseco: $n = p$

Nº de portadores de carga móvel = $n + p$

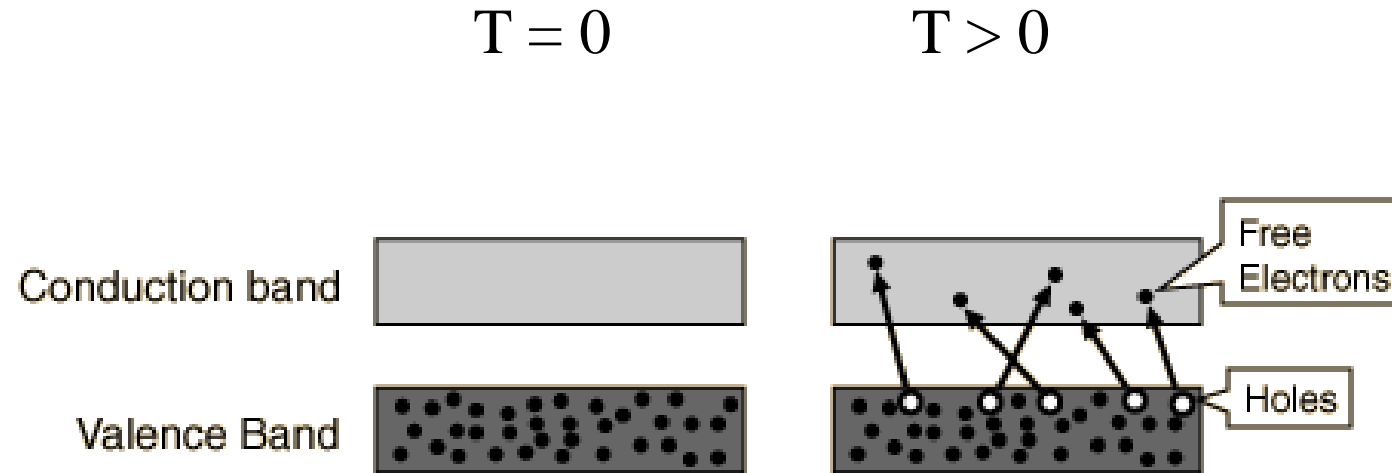


$$\sigma = n|q| \mu \text{ !!!!!!!!!!!}$$

Rede cristalina



Voltaremos a isto mais à frente!!!!



	$* E_g [eV]$	$n_i [cm^{-3}]$
<i>Ge</i>	0,67	$2,4 \times 10^{13}$
<i>Si</i>	1,12	$1,5 \times 10^{10}$
<i>GaAs</i>	1,43	5×10^7

* Valores para temperatura ambiente

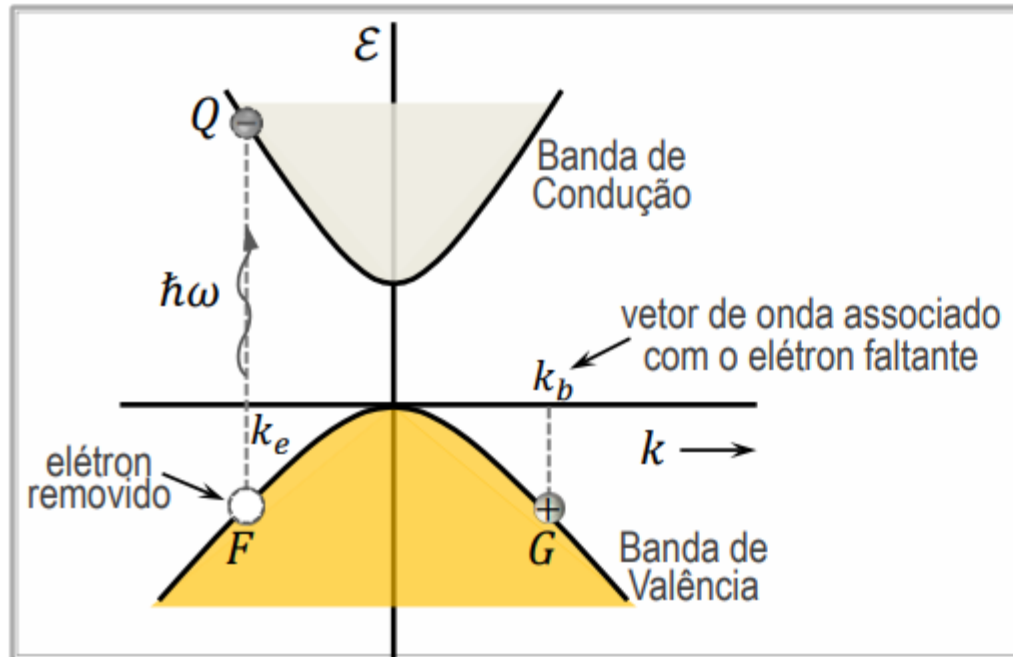
Lacunas-EXTRA

Numa banda cheia: $\sum k_i = 0$. Assim, se faltar um elétron:

$$\sum k_i \neq 0 = -k_e$$

1. $\vec{k}_b = -\vec{k}_e$

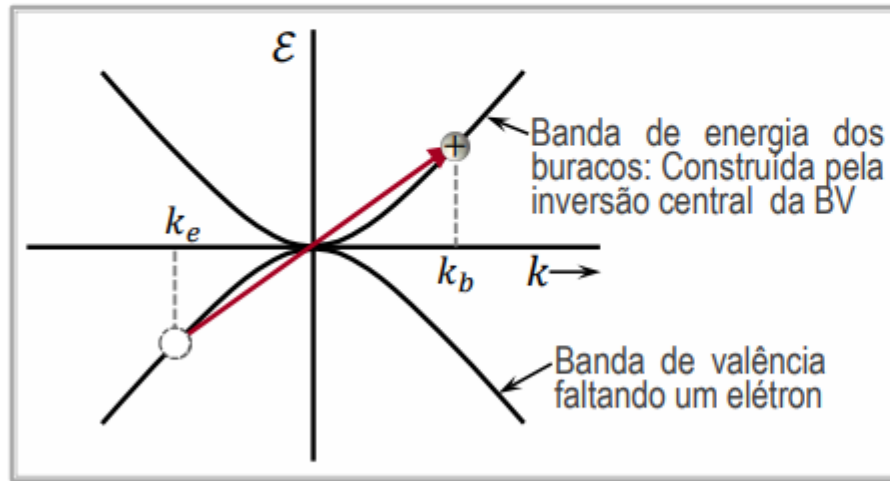
Vetor de onda



O elétron sai da posição F (\vec{k}_e) e vai para a posição Q . O buraco é criado na posição G com $\vec{k}_b = -\vec{k}_e$. O momento total depois da absorção do fóton é $\vec{k}_e + \vec{k}_b = 0$

$$2. \mathcal{E}_b(\vec{k}_b) = -\mathcal{E}_e(\vec{k}_e)$$

Construímos a banda de energia dos buracos invertendo a BV e localizando o buraco em $\vec{k}_b = -\vec{k}_e$, para simular a dinâmica do buraco. Quanto mais baixo se localizar a falta do elétron, em relação ao TBV, maior a energia do sistema, pois o sistema faltando um elétron tem energia maior que o sistema com todos os orbitais ocupados. Assim, a energia do



buraco = energia do sistema com a BV faltando um elétron. A energia e o vetor de onda do buraco, na faixa de energia do buraco, têm valores negativos em relação ao vetor de onda e à energia do elétron que falta na BV.

O elétron faltante no estado \vec{k}_e tem energia $\mathcal{E}_e(\vec{k}_e)$ e \therefore

$$\mathcal{E}_b(-\vec{k}_e) = -\mathcal{E}_e(\vec{k}_e) = \mathcal{E}_b(\vec{k}_b) = -\mathcal{E}_e(\vec{k}_e)$$

3. $\vec{v}_b(\vec{k}_b) = \vec{v}_e(\vec{k}_e)$

A velocidade do buraco = velocidade do elétron que falta na BV. Como a velocidade é proporcional ao gradiente de ε , temos que $\vec{v}_e = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}_e} \varepsilon_e(\vec{k}_e)$ e $\vec{v}_b = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}_b} \varepsilon_b(\vec{k}_b)$.

4. Orbitais vacantes na banda de valência (buracos) atuam como se tivessem carga positiva quando são aplicados campos elétricos e magnéticos. A equação de movimento do buraco é a de uma partícula com carga $+e$. A equação de movimento de um elétron na FV é

5. $m_b^* = -m_e^*$ ($m^* \Rightarrow$ massa efetiva)

Esta última propriedade diz respeito ao conceito de massa efetiva, como vimos na dedução da equação de movimento de elétrons em bandas de energia. Para elétrons em uma faixa de energia podem ocorrer regiões com curvaturas acentuadas (ponto Γ e contornos da 1ª ZB) e mais suaves (fora desses pontos), as quais são descritas pela relação $\mathcal{E}(\vec{k}) \propto \vec{k}$:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\vec{k}}^2 \mathcal{E}(\vec{k})$$