

Física dos Semicondutores

Para compreender as propriedades dos SC é necessário compreender as propriedades dos elétrons nos SC, nomeadamente:

- a energia, momento e posição do elétron no SC;
- Saber como é que esses elétrons respondem a uma perturbação externa, por exemplo:
 - um campo elétrico ou
 - um campo magnético.

Cap1- Eletrões em sólidos

1.1- Modelo de Drude e suas limitações

1.2- Modelo de Sommerfeld

Estatística de MB e FD

1.3- Partícula como onda- Equação de Schrodinger

Superfície de Fermi

Densidade de estados

Modelo clássico de condução e Modelo quântico

- Modelo clássico de Drude (1900) (metais)
- Modelo quântico de Sommerfeld (1928) (metais)
- Estrutura de Bandas

1.1- Modelo de Drude e suas limitações

Modelo de Drude (1900)

1860 – Maxwell & Boltzmann: Teoria cinética dos gases (clássica)

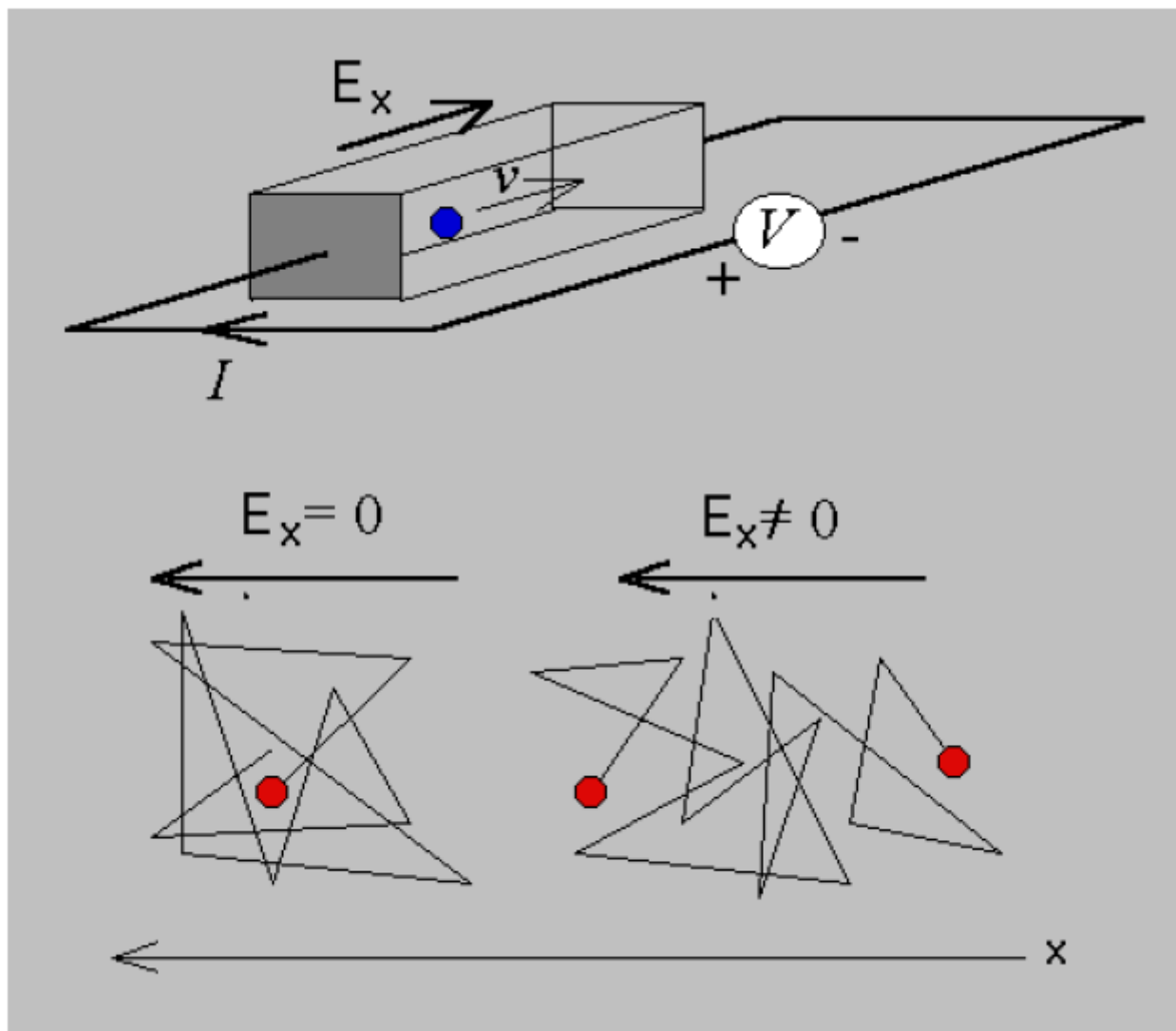
1897 – Thompson descobre o electrão

Ideia base de Drude: Espaço disponível para o eletrão num metal.



- 1) Os eletrões (de valência) deslocam-se num metal como as moléculas num gás.
- 2) Os eletrões chocam com os átomos da rede e com outros eletrões.
- 3) Os eletrões quando sujeitos a um campo elétrico são acelerados na direcção do campo.

Ex: carga positiva



Modelo de Drude

O **modelo de Drude** para **condução elétrica** foi desenvolvido por Paul Drude (1900) para explicar as propriedades de **transporte de elétrons** em materiais (especialmente em metais).

O modelo de Drude baseia-se na aplicação da **teoria cinética dos gases** aos elétrons num sólido.

Considera que o material contém:

- i) íons positivos imóveis
- e
- i) um "gás de **elétrons**" clássicos (elétrons de valência)



o movimento dos elétrons é amortecido pelas colisões dos elétrons com os íons



Colisões são caracterizadas por um tempo de relaxamento τ .

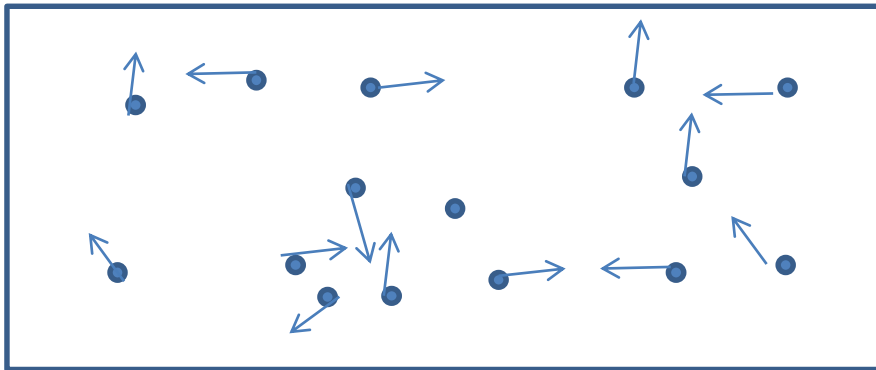
Drude teve que introduzir os choques/colisões com a rede para evitar que os electrões fossem indefinidamente acelerados (ou seja para evitar que a corrente aumentasse com o tempo)

***Ideia base de Drude:* Espaço disponível para o elétron num metal**

Modelo de Drude descreve o sólido como uma “caixa vazia” contendo um **gás de elétrons (livres)**



Tipicamente num material o volume ocupado pelos “cores” atômicos é cerca de **11 a 15 %** do volume total



Tipicamente o número de elétrons de condução num sólido é da ordem de **10^{22}cm^{-3}**

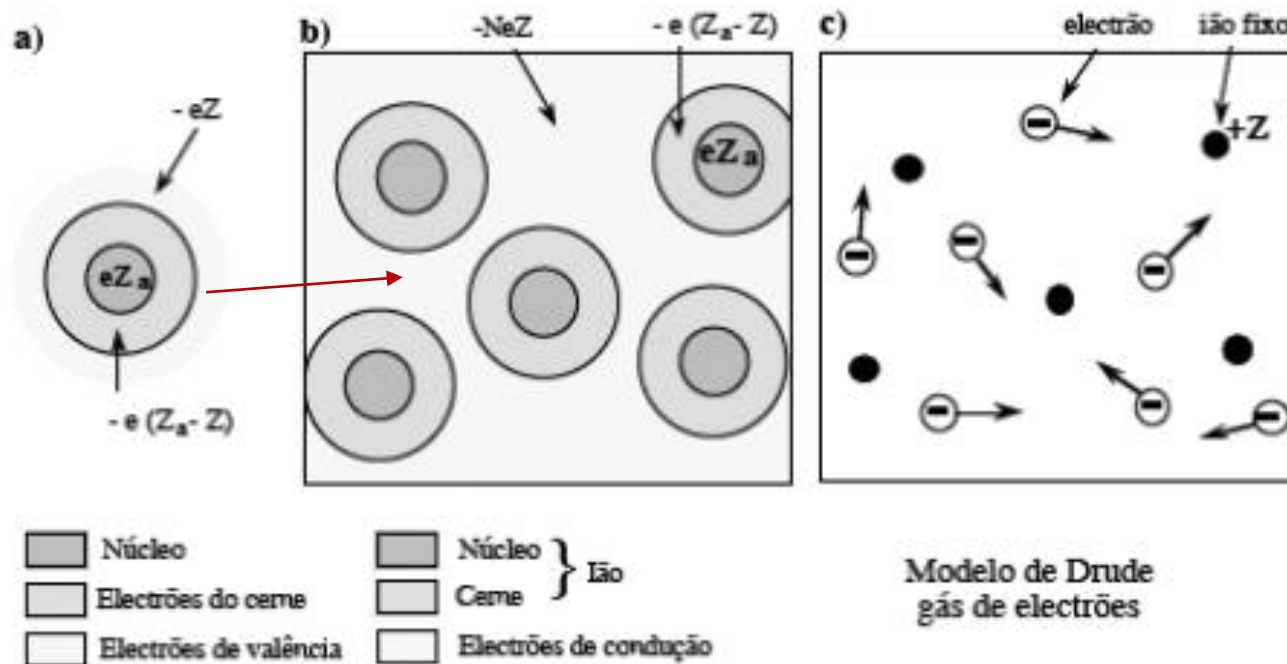


Figura 1.1: a) Representação esquemática de um átomo livre. b) Num metal, o núcleo e o cerne mantêm a mesma configuração que no átomo livre, mas os electrões de valência separam-se dos iões e formam um **gás de electrões**, c), que podem mover-se livremente como as partículas de um gás.

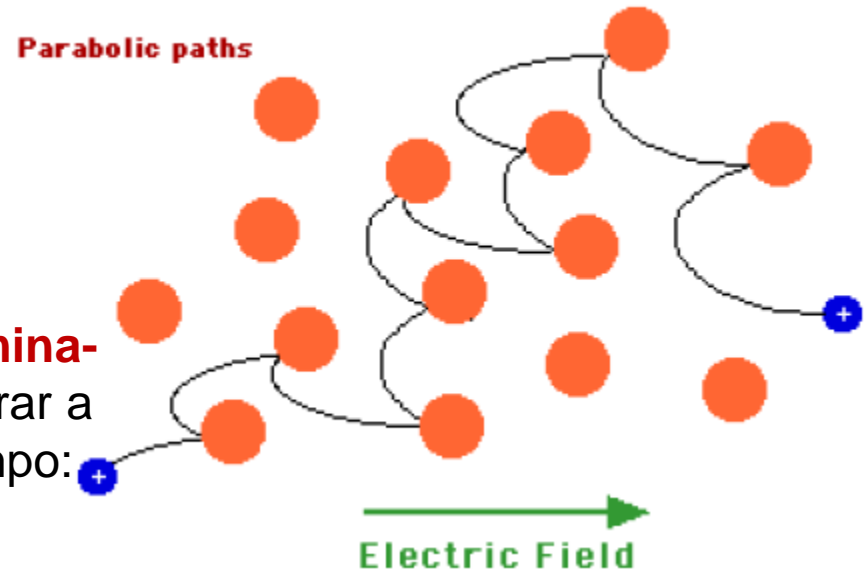
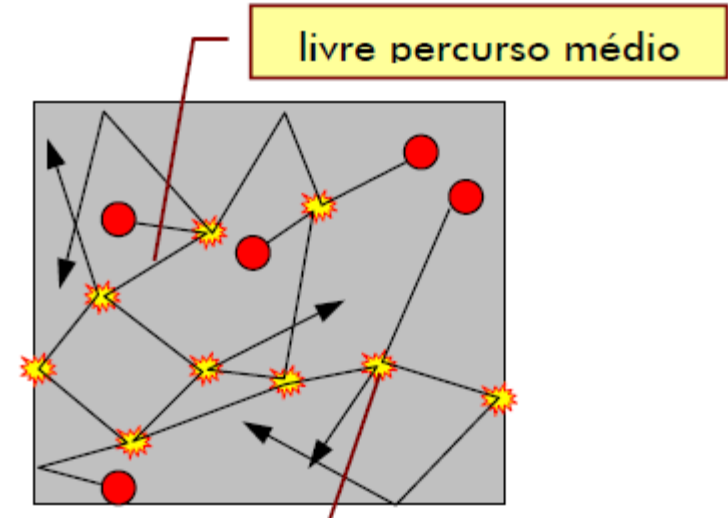
Assim,

Na ausência de campo elétrico a velocidade média é zero pois os elétrons estão em movimento aleatório.

Na presença de campo aplicado a componente da velocidade sofre um ligeiro aumento no sentido oposto ao campo (electrões), que atinge, no seu máximo, uma velocidade média v_d (velocidade de “drift” /deriva).

O tempo médio entre choques é τ e o espaço percorrido entre choques denomina-se livre percurso médio λ . (se se considerar a velocidade segundo xx proporcional ao tempo:
 $\lambda = \langle v_d \rangle \times \tau$)

Partículas de um gás



(Quadro1)

Assim, desta análise resulta que:



Densidade de corrente, J

$$J = -ne \langle v \rangle = \frac{ne^2 E \lambda}{m v_d}$$

Condutividade, σ

$$\sigma = \frac{J}{E} = \frac{ne^2 \lambda}{m v_d}$$

Mobilidade eléctrica do portador de carga, μ

$$\sigma = ne\mu \quad \therefore \quad \mu = \frac{e\lambda}{m v_d}$$

$\lambda = v_d \tau$ é o livre percurso médio

τ **tempo livre médio** de um portador de carga

$$\mu = q\tau/m$$

Tipicamente **para metais**:

$$\tau = 10^{-14} - 10^{-15} \text{ s}$$

$$n = 10^{28} \text{ m}^{-3}$$

$$\sigma = 0.28 - 2.8 \times 10^6 (\Omega \text{ m})^{-1}$$

Este modelo simples oferece uma boa explicação para:

- a condutividade de corrente contínua e alternada em metais: Lei de ohm, resistência eléctrica
- o efeito Hall em metais, e
- a condutividade térmica (devida a electrões) em metais.

Teoria de Drude: electrões como partículas clássicas



Explica σ , κ e a relação entre ambas.



Lei de Wiedemann-Franz: a uma dada T, $\kappa/\sigma T = L$, a cte de Lorentz

Mas falha pois

- não explica a existência de portadores de **carga positivos** como demonstra o efeito Hall.
- não explica a dependência da condutividade, efeito Hall com a **temperatura**, assim como a dependência de efeito Hall com o campo magnético
- (não explica a disparidade entre as capacidades caloríficas dos metais em comparação com a dos materiais isolantes.)

Refinamento do modelo de Drude (**correções quânticas**):

Sommerfeld- Aplicação da mecânica quântica ao sistema de eletrões

i) Considera os eletrões livres (descritos como funções de onda)

MAS

ii) Incorpora **o princípio de exclusão de Pauli** no modelo do gás de eletrões: Estatística de Fermi-Dirac (em vez de Maxwell Boltzmann)

iii) acrescentando condições fronteira (limite do material)

iv) Considera que os eletrões de condução estão num potencial constante dentro do material

Teoria de bandas- a “empty box” de Sommerfeld é substituída por um **potencial periódico**.

Permite a compreensão das propriedades básicas e da natureza dos **metais, semicondutores e isoladores**.

1.2- Modelo de Sommerfeld

Em 1928, Arnold **Sommerfeld** introduziu elementos da mecânica quântica no modelo proposto por Drude: **o princípio de exclusão de Pauli e a estatística de Fermi-Dirac.**

- electrões são partículas indistinguíveis;
- o estado de um electrão é determinado pelo seu momento linear, \mathbf{p} , a sua energia, E , e o seu spin, s ;
- é proibido haver dois ou mais electrões com valores idênticos das três variáveis que caracterizam o seu estado (E , p e s).

O principal elemento, que corrige os resultados “mais errados” de Drude, **é o princípio de exclusão de Pauli.**

A consequência mais importante do modelo de Sommerfeld está relacionada com o calor específico.

Teoria de Drude: a contribuição dos electrões livres para o calor específico **é cem vezes maior do que obtido experimentalmente.**

Este paradoxo permaneceu por um quarto de século e só foi ultrapassado pela mecânica quântica, quando se reconheceu que, para electrões, a distribuição de **Maxwell-Boltzmann** deve ser substituída pela distribuição de **Fermi-Dirac**

Drude: a distribuição de velocidades, tal como a de um gás perfeito, era dada pela distribuição de Maxwell-Boltzmann: o que implica que a contribuição de cada electrão para o calor específico seja de $(3/2 k_B)$

A velocidade média dos electrões num metal (da ordem de 10^7 cm s^{-1} na teoria de Drude) é substituída pela velocidade de Fermi, que é da ordem de 10^8 cm s^{-1}



O calor específico é reduzido de um factor de cerca de 100, em excelente concordância com os valores experimentais.

O calor específico, C_V é dado por:

$$C_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V}$$

Drude



$$C_V = \frac{3}{2} n k_B$$

Sommerfeld



$$C_V = \frac{\pi^2}{2} n k_B \frac{k_B T}{E_F}$$

Nos metais, à temperatura ambiente:
 $k_B T \ll E_F$

Maxwell-Boltzmann

- A **estatística Maxwell–Boltzmann** descreve a distribuição estatística de partículas materiais em vários estados de energia em **equilíbrio térmico**, quando a **temperatura é alta e a densidade é baixa** - de forma a tornar **os efeitos quânticos negligenciáveis** (qualquer fenómeno para os quais a temperatura está acima de poucas dezenas de kelvins)
- O número esperado de partículas com energia E_i é dado por:



$$F(E, T) = N_i = e^{-(E_i - E_F)/KT}$$

$K = K_B$ - constante de Boltzmann

Fermi-Dirac

- A **estatística de Fermi-Dirac** é **quântica** e rege as partículas de spin semi-inteiro, os **fermiões**.
- O número esperado de partículas com energia E_i é dado por:



$$F(E, T) = \frac{1}{(e^{(E_i - E_F)/KT}) + 1}$$

E_F - energia de Fermi- Potencial químico (energia do último nível ocupado a $T=0K$)

(Quadro2)

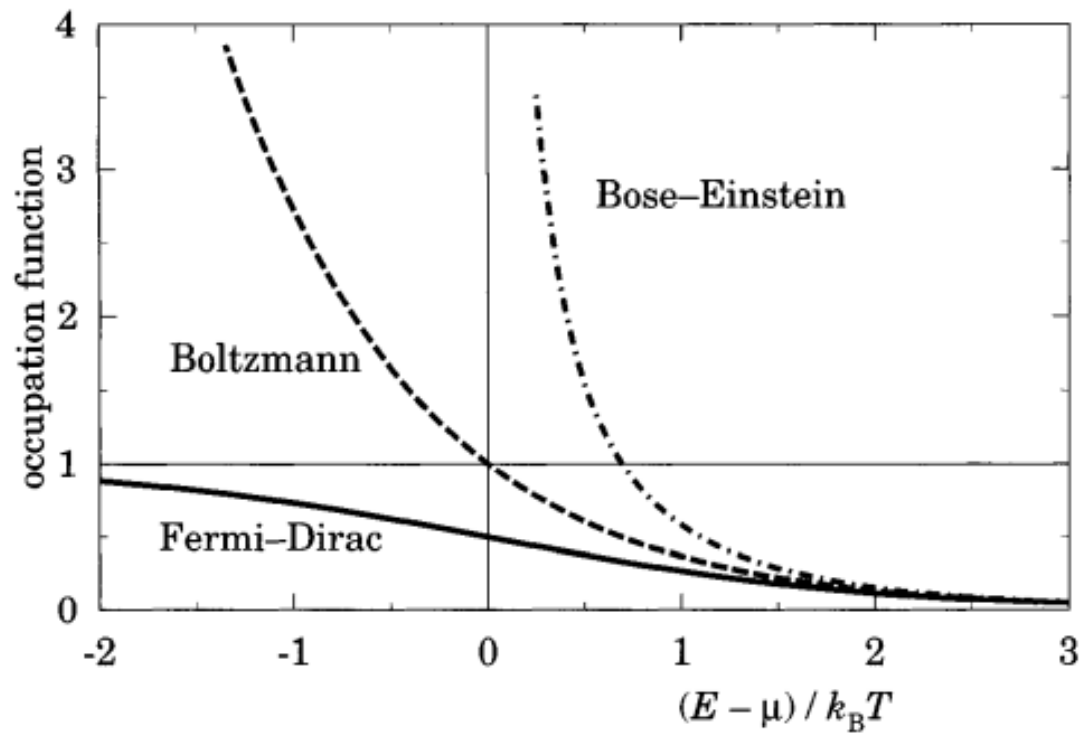


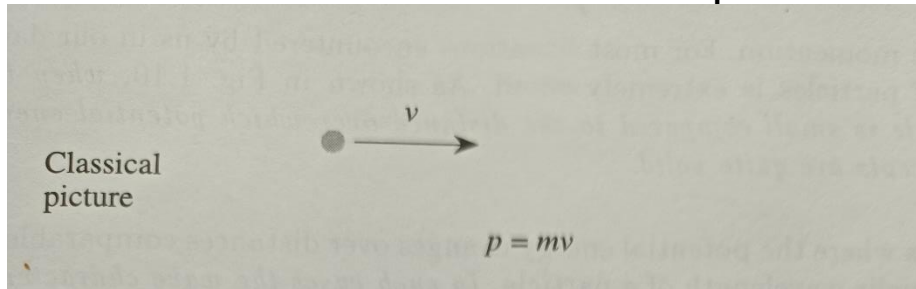
FIGURE 1.15. Fermi-Dirac, Boltzmann, and Bose-Einstein distribution functions plotted on a common scale against $(E - \mu) / k_B T$.

1.3- Partícula como onda- Equação de Schrodinger

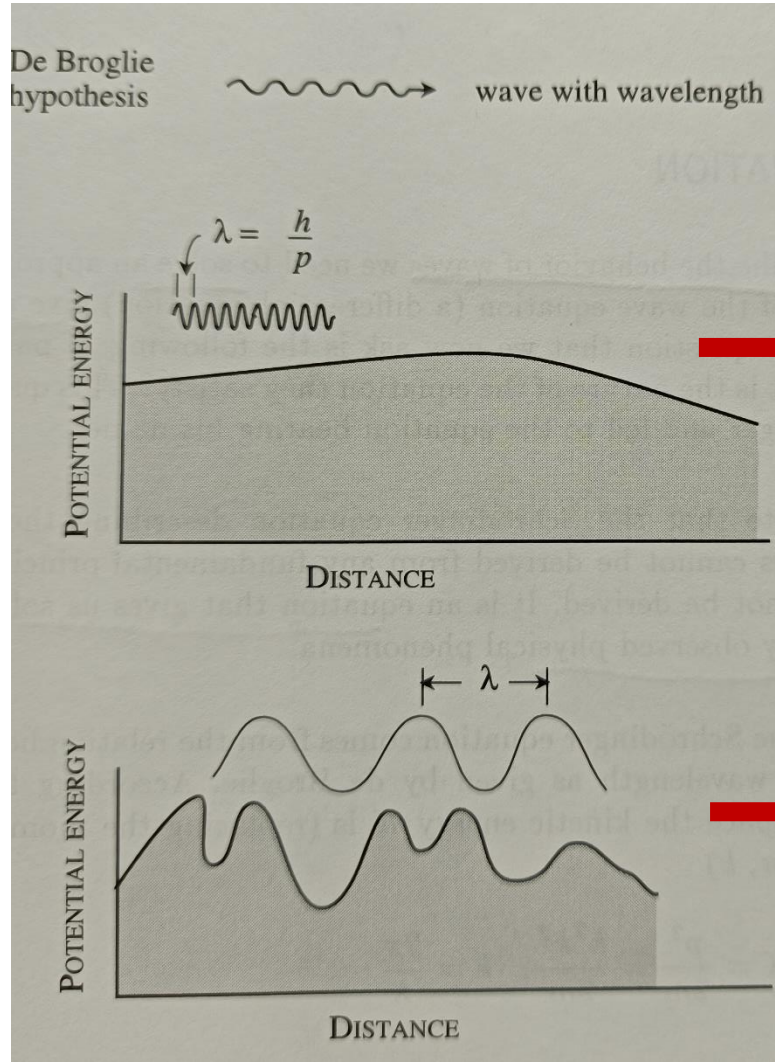
Modelo quântico

Uma vez que os elétrons se comportam como ondas: Hipótese de Broglie

Elétron/partícula



$p=mv$; Lei de Newton



Onda com c.d.o : $\lambda = \frac{h}{p}$

Pode ser tratado classicamente

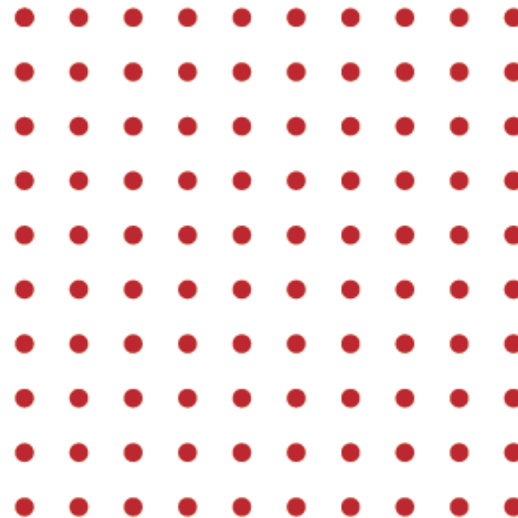
Tratado Quânticamente

Mecânica quântica: o movimento electrónico é descrito por uma equação de onda,

Como é que estas ondas se propagam em meios homogêneos?

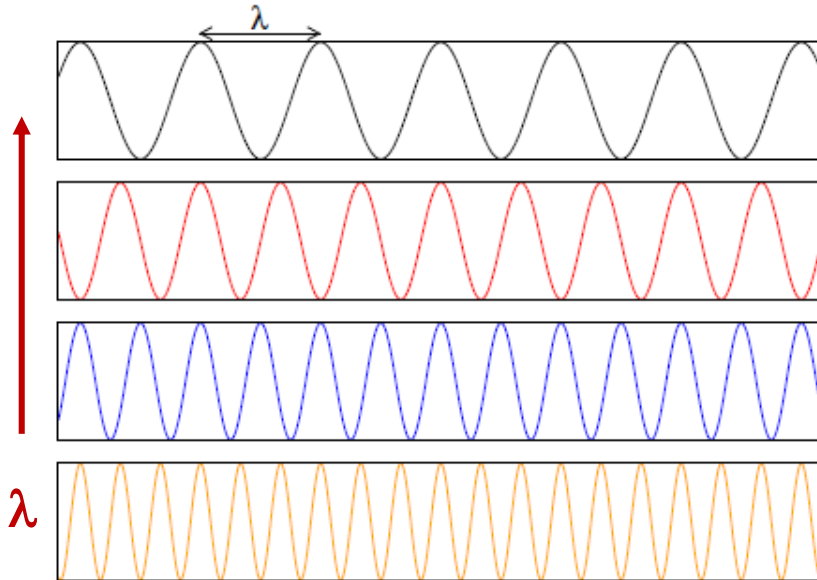


meios periódicos?





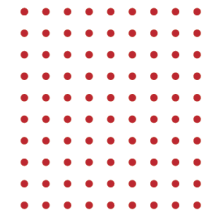
homogêneo



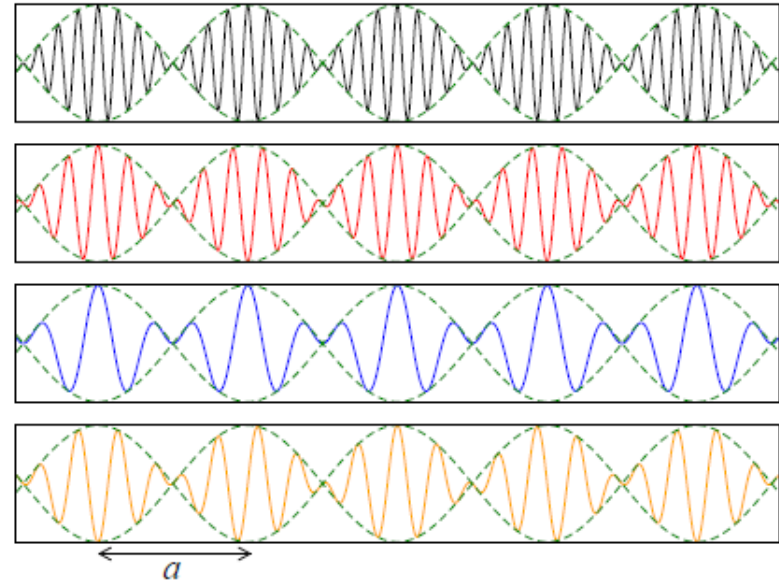
Em meios homogêneos as ondas

- **podem ter qualquer frequência** (comprimento de onda)
- **Igual amplitude em todos os pontos**
- transportam momento e energia entre qualquer dois pontos do meio sem qualquer impedimento.

periódico



a- constante de rede/
periodicidade



Em meios periódicos as ondas

- **Só podem ter frequências** (comprimentos de onda) **dentro de faixas ou bandas**
- **amplitude é modulada pela periodicidade do meio**, mas é a mesma em pontos equivalentes do meio.
- Transportam momento e energia entre qualquer dois pontos do meio sem qualquer impedimento.

Formulação de Mec Quântica: **Quadro 3**

Elétrão livre

Consideremos o movimento de uma partícula (el) livre no espaço, ou seja,

$V(x) = 0$ (energia potencial do elétron)

A equação de Schrodinger (equação de onda que governa a evolução da função de onda ψ (posição e momento são obtidos a partir de ψ)) a **1D** é:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad (*1)$$

Esta equação tem como solução: $\psi(x) = \sin kx$ ou $\cos kx$ ou $\exp(ikx)$ ou **$\exp(-ikx)$** (*2).

Substituindo (*2) em (*1) vem que:

$E \geq 0$ se k for real

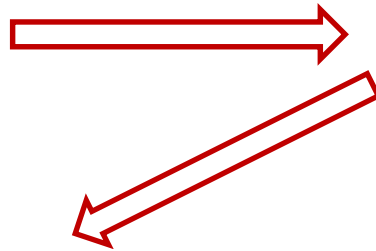
$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

k (wave number)
torna-se
imaginário (ik) se
 $E < 0$.a f.d.o.
diverge!!!

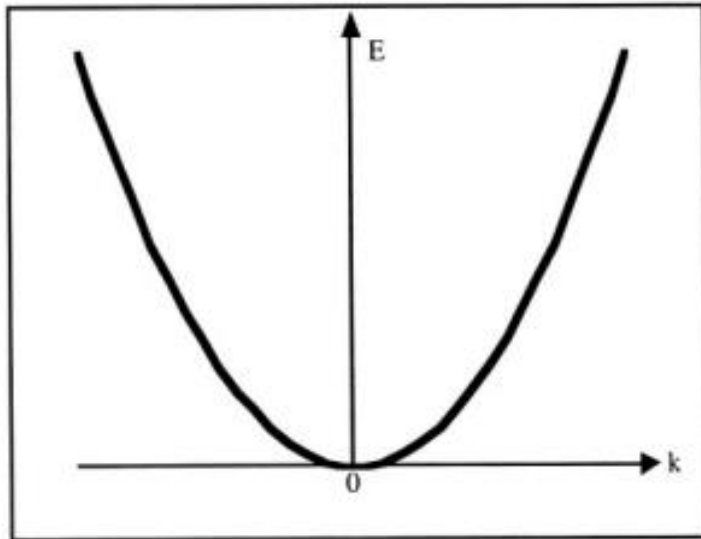
O el livre é representado por uma onda de propagação contendo um número contínuo de níveis de Energia

Então, substituindo (*2) em (*1) obtém-se:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi$$



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



The energy of the free electron is a parabolic function of its momentum k . The "free" electron can take any value of energy in a continuous manner. It is worthwhile noting that electrons with momentum k or $-k$ have the same energy. These electrons have the same momentum but travel in opposite directions

Figure 1.1: Energy vs. k for a free electron.

k pode ser considerado como uma medida do momento (velocidade) do elétron *livre*.

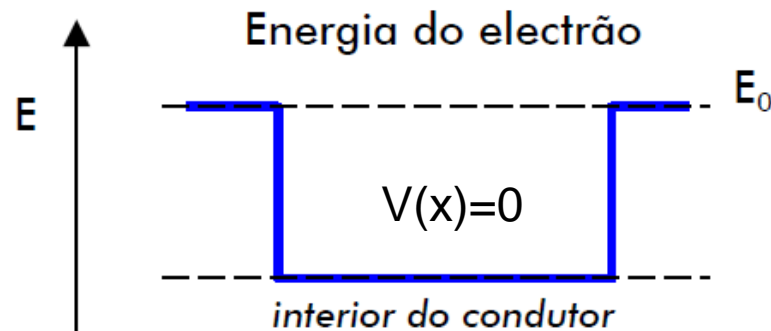
Modelo de Sommerfeld



Aplica o princípio de exclusão de Pauli

Modelo “electrão-num poço de potencial” (“electron-in-a-box” model): assumimos que o electrão de condução pode-se movimentar livremente no material e ignoramos que quando um átomo perde um electrão fica um ião positivamente carregado.

Tem que se calcular os estados possíveis ψ e as energias E dum electrão numa caixa de dimensão L onde a “caixa” é o tamanho do cristal.



Elétrões confinados num cubo de aresta L

Elétrões num cubo de aresta L

As funções de onda são travelling waves em cada direção com condições de contorno periódicas, do tipo:

$$\psi(\vec{R}) = e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} = e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R})}$$

Considerando **as condições de contorno periódicas (Born-Von Karman)**:

$\psi(\vec{r})$ deve ser contínua

e

$$\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + L)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi(x, y, z) = \psi(x + L, y, z) \\ \psi(x, y, z) = \psi(x, y + L, z) \\ \psi(x, y, z) = \psi(x, y, z + L) \end{array} \right.$$

A função de onda que satisfaz a eq. Schrodinger e as condições de contorno tem que ser do tipo:

$$\Psi(\vec{r}) = \exp i (\vec{k} \cdot \vec{r}), \text{ com } \mathbf{k} = \left(\frac{2n\pi}{L} \right)$$

As energias são então:

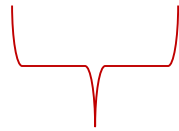
$$E_n = E_0(k_n) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 4 \pi^2 n^2}{2mL^2}$$

$n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ - número quântico que numera os níveis

Verificação: (1D)

$$e^{ik_x x} = e^{ik_x(x+L)}$$

$$e^{ik_x x} = e^{ik_x(x)} e^{ik_x(L)}$$



1

$$e^{ik_x(L)} = 1 \text{ se e só se } = e^{i2n\pi}$$



$$k_x L = 2n_x \pi$$



$$k_x = \frac{2n_x \pi}{L}$$

A 3D:

$$k_x = \frac{2n_x \pi}{L} \quad k_y = \frac{2n_y \pi}{L} \quad k_z = \frac{2n_z \pi}{L}$$

$$\mathbf{k} = \left(\frac{2n\pi}{L} \right)$$

Os vectores de onda \vec{k} permitidos são definidos pelos pontos cujas coordenadas são múltiplos de $2\pi/L$.

As energias são então:

$$E_n = E_0(k_n) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 4 \pi^2 n^2}{2mL^2}$$

n=0, ±1, ±2,...- número quântico que numera os níveis

Both signs of k are permitted and there are two degenerate states at each energy level (except for k = 0), with opposite signs of k and velocity: dependendo do sentido em que o electrão se move.

1.3.1-?????Como ocupar estes níveis?????

Conceitos: Energia de Fermi e Densidade de estados

Consideremos N elétrons num volume V:

I) Os níveis de energia para os elétrons (no volume V):

$$E_n = E_0(k_n) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \mathbf{k} = \left(\frac{2n\pi}{L} \right)$$

II) Preencher esses níveis de forma consistente com o princípio de exclusão de Pauli



ASSIM, considerando os els livres e independentes (sem interacção entre si nem com a rede), o **estado fundamental (T=0) do gás de N els** é obtido preenchendo sucessivamente os níveis de energia começando por $\vec{k} = 0$ e colocando 2 els por nível:

$$E(k_n) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

O último nível ocupado designa-se por **nível de Fermi** (e possui uma energia denominada **energia de Fermi- E_F**).

Todos os níveis com $E < E_F$ estão ocupados e todos os níveis com $E > E_F$ estão vazios.

Assim, no estado fundamental de um sistema de N elétrons (a 3D) os estados ocupados podem ser representados por pontos dentro de uma esfera no espaço dos k- designada de **esfera de Fermi**.

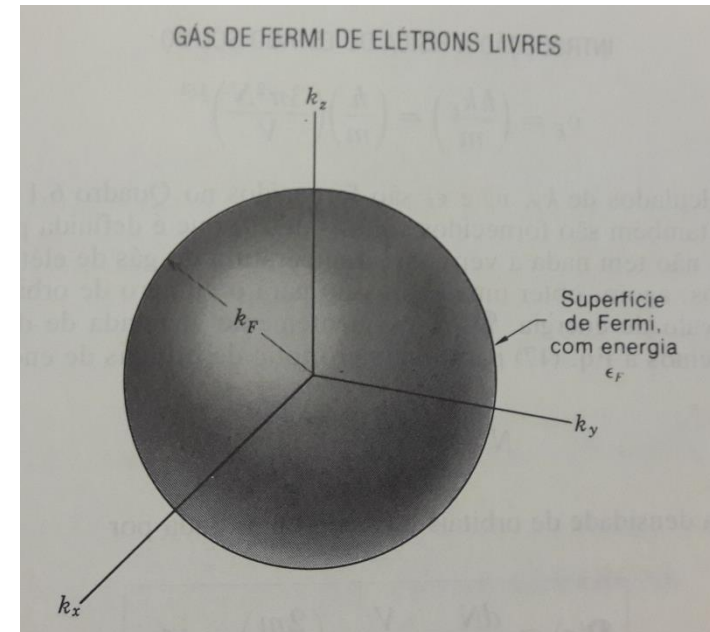
A energia na superfície designa-se **Energia de Fermi**:

$$E_F(k_F) = (\hbar^2 k_F^2) / 2m$$

sendo k_F o raio dado por:

$$K_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/2}$$

Nº total de estados



PS: Volume esfera de raio r: $4/3\pi r^3$
estados dentro da esfera: ocupados e fora da esfera: vazios

$$E_F(k_F) = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad \longrightarrow \quad k_F^2 = 2mE_F/\hbar^2$$

O volume da esfera de Fermi é então: $= 4/3(\pi k_F^3)$

Cada estado k permitido ocupa um volume $= \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = (2\pi)^3/V$

V : volume no espaço real

O número de estados existentes na esfera de Fermi é dado por: $\left(\frac{\text{volume da esfera}}{\text{elemento de volume}}\right)$

Se multiplicado por 2 (de acordo com princípio de exclusão de Pauli) dará o número de elétrons do sistema, ou seja N):

$$N = 2 \left(\frac{\text{volume da esfera}}{\text{elemento de volume}} \right)$$

Princípio de exclusão de Pauli

elemento de volume: $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ quadro

$$N = 2\left(\frac{4}{3}\pi k_F^3\right) \left(\frac{L^3}{(2\pi)^3}\right) = \dots = \frac{L^3 k_F^3}{3(\pi)^2} = \frac{V k_F^3}{3(\pi)^2}$$



$$k_F = \left(\frac{3\pi^3 N}{V}\right)^{1/2} \quad \text{Só depende da concentração de partículas}$$

Re-escrevendo E_F :

$$E_F(k_F) = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^3 N}{V}\right)^{2/3}$$

Relaciona a E_F com a concentração de partículas

1.3.2- O número de estados por unidade de intervalo de energia e de volume designa-se por:

Densidade de estados (DOS)

$$\text{DOS} = \frac{dN}{dE}$$

Assim, para $E < E_F$ temos:

$$N = \frac{V k_F^3}{3(\pi)^2}$$

$$k_F^2 = 2mE_F/\hbar^2$$



$$k_F^3 = (2mE_F/\hbar^2)^{3/2}$$



$$N = \frac{V k_F^3}{3(\pi)^2} = \frac{V}{3(\pi)^2} (2mE_F/\hbar^2)^{3/2}$$

$$\text{DOS} = \frac{dN}{dE} = \frac{d\left(\frac{V}{3(\pi)^2} (2mE_F/\hbar^2)^{3/2}\right)}{dE}$$

$$\text{DOS} = \frac{dN}{dE} = \frac{d\left(\frac{V}{3(\pi)^2} (2mE_F/\hbar^2)^{3/2}\right)}{dE} = \dots = \frac{V}{2(\pi)^2} (2m/\hbar^2)^{3/2} (E_F)^{1/2}$$

$$\frac{dN}{dE} = \frac{V}{2(\pi)^2} (2m/\hbar^2)^{3/2} (E_F)^{1/2}$$

É unicamente função da ENERGIA !

$$\frac{dN}{dE} = \frac{V}{2(\pi)^2} (2m/\hbar^2)^{3/2} (E_F)^{1/2} = \frac{m}{\pi^2 \hbar^3} (2m)^{1/2} (E)^{1/2}$$

Por unidade de volume e para qualquer E

Densidade de estados para o elétron livre a 1D, 2D e 3D

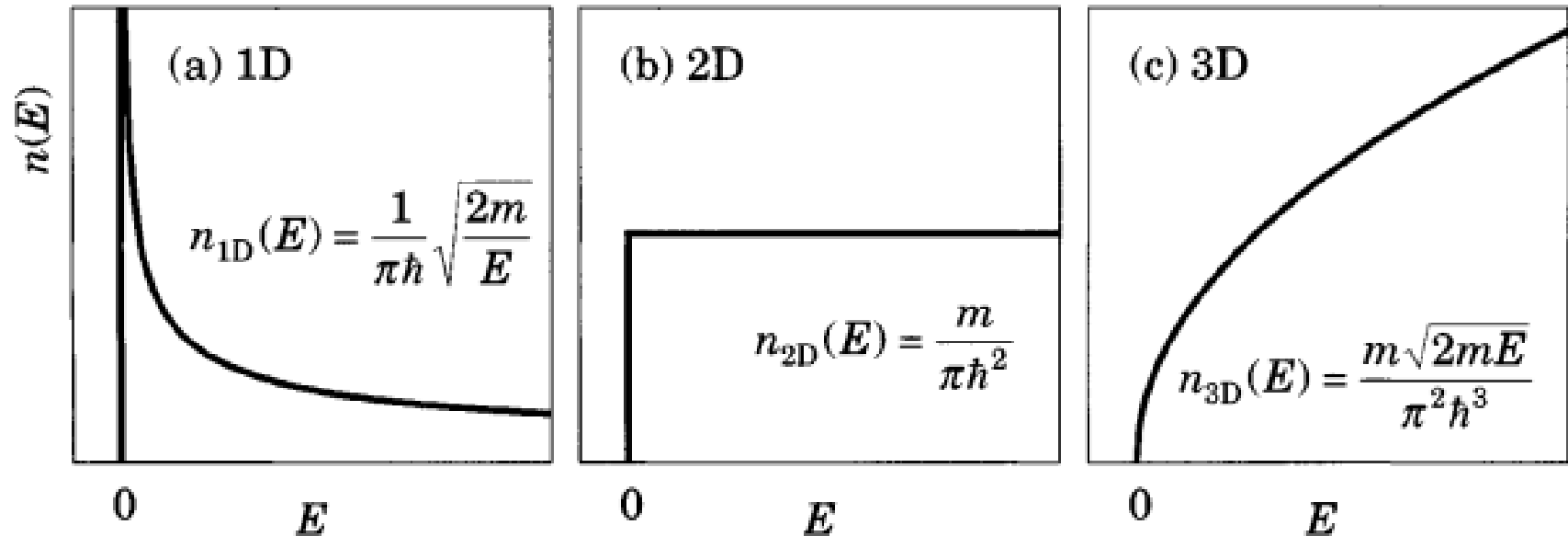


FIGURE 1.9. Densities of states for free electrons in one, two, and three dimensions.

Vários "mistérios" permanecem ainda por esclarecer:

- Por que motivo alguns materiais são metais e outros não?
- Em alguns materiais o efeito Hall parece indicar que os portadores de carga têm carga positiva; como é possível o modelo justificar isto?

?Como é que um modelo tão simples fornece resultados tão próximos dos experimentais?

Neste modelo ainda estão ausentes os iões
(núcleos atómicos mais electrões do "core")



Modelo do potencial periódico

A interacção entre os iões da rede cristalina e cada electrão origina uma energia potencial que é periódica no espaço.

Quantos elétrons têm níveis acessíveis?

Modelo de Drude: Todos os elétrons de valência.

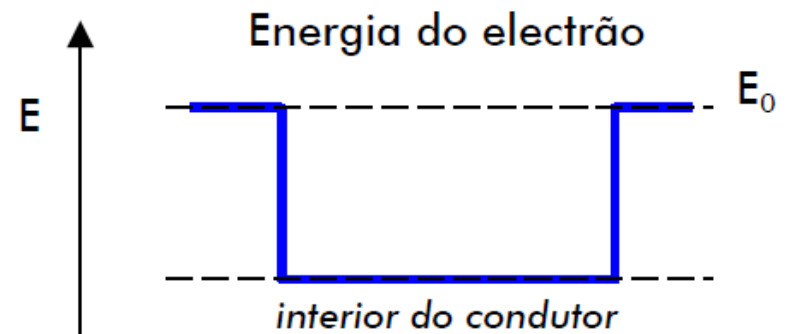
Modelo quântico : **N** dado pela **densidade de estados** (número de estados por unidade de energia) e respetiva probabilidade de preenchimento (distribuição de Fermi-Dirac).

Curiosidade: Eletrão num poço de potencial

Considerando:

- Fixed or box boundary conditions, in which the wave function vanishes at the boundary:

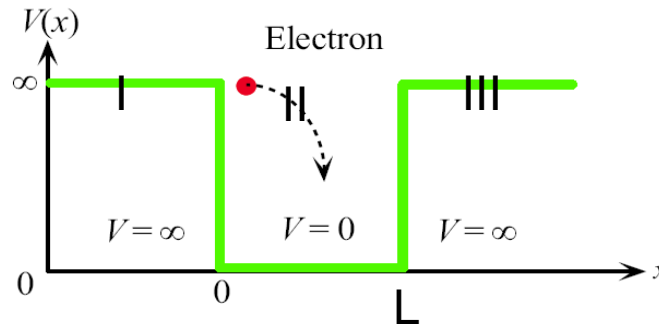
$$\psi(0) = \psi(L) = 0.$$



Um elétron de massa m confinado a um comprimento L , por barreiras infinitas: poço de potencial quadrado

1D

Electrões restritos a uma região finita do espaço, por ex., poço de potencial quadrado infinito:



Região I e III:

$$V(x) = \text{infinito}$$

$$\psi(x) = 0$$

Elétron não penetra nas regiões de barreira de potencial infinita

Probabilidade de encontrar o el é nula

Região II:

$$V(x) \text{ finito e nulo } (= 0)$$

$\psi(x)$ obedece às cond. fronteira

o elétron possui:

i) energia potencial nula para x entre 0 e L

ii) energia potencial infinita fora desta região.

condições fronteira:

$\psi(x)$ deve ser contínua. Assim, para $\psi(x)V(x)$ ser finita:

$$\psi(0) = 0 \text{ e } \psi(L) = 0$$

Estas condições são satisfeitas unicamente com $\psi(x) = \sin kx$

Como $\psi(0) = \psi(L) = 0$: $\sin k0 = \sin kL = 0$; logo $kL = n\pi$ ($n = 1, 2, \dots$), ou seja:

$$k = n\pi/L$$

As energias são então:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2} \quad \Longrightarrow \quad E_n = \frac{n^2 k^2 \pi^2}{2mL^2} (> 0)$$

$n = 1, 2, \dots$ - número quântico que numera os níveis

The wave functions are standing waves with this choice. They carry no current.

Níveis de energia do elétron quantizados

Isto leva à seguinte conclusão:

$$E_n = \frac{n^2 k^2 \pi^2}{2mL^2}$$

Efeitos quânticos (quantização/restrição nas energias permitidas - **níveis discretos**) devido ao tamanho (restrição no movimento do el) devem ser observados em absorção óptica

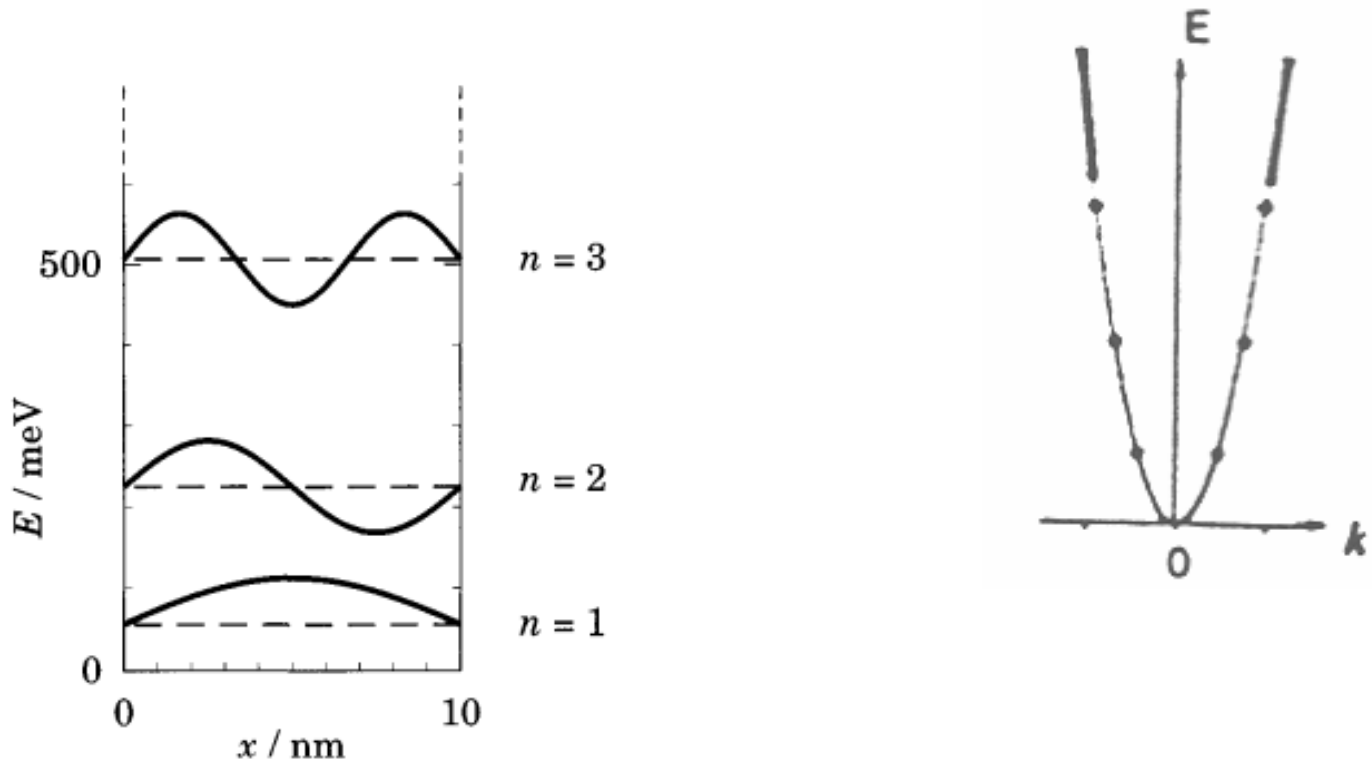
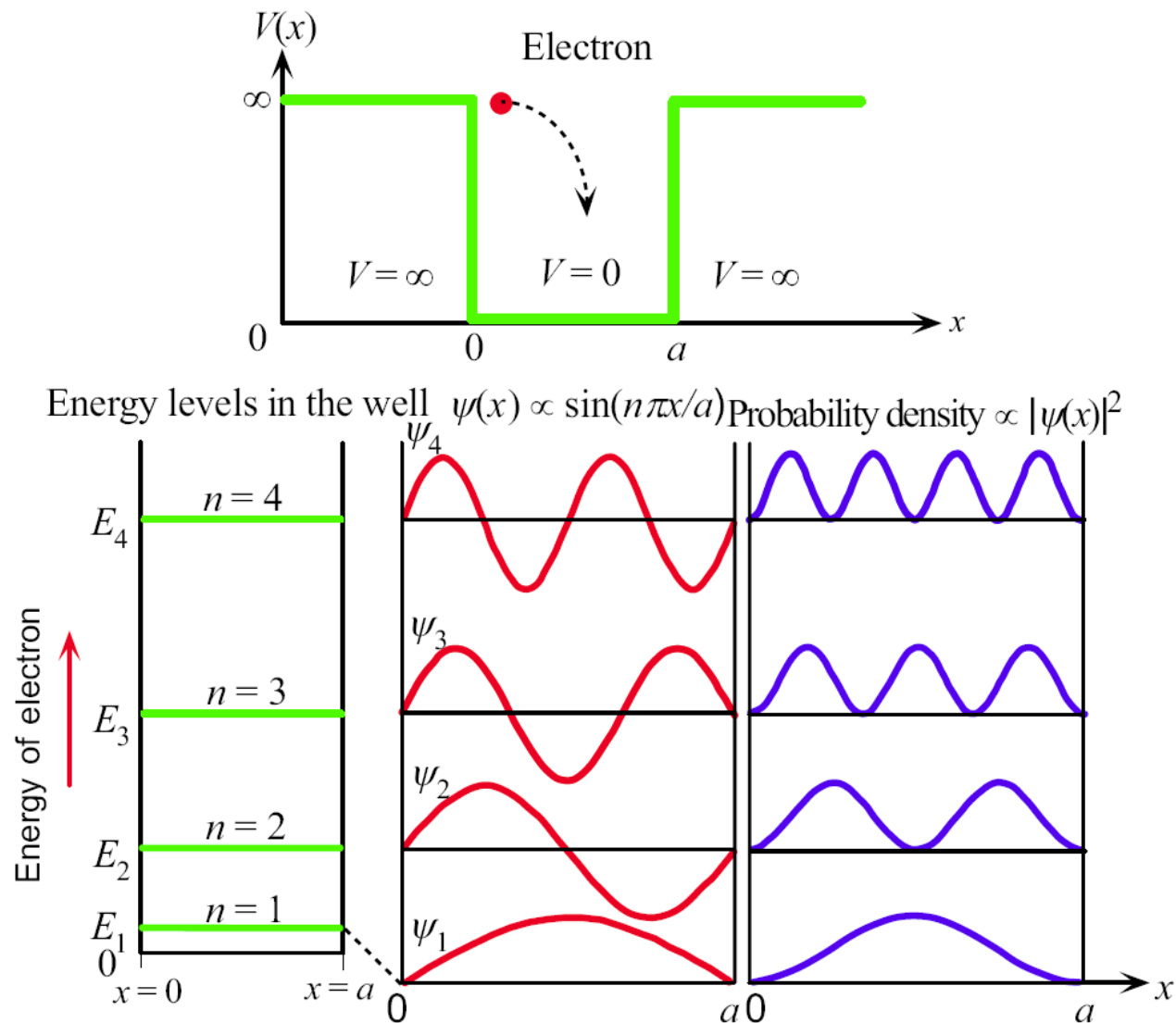
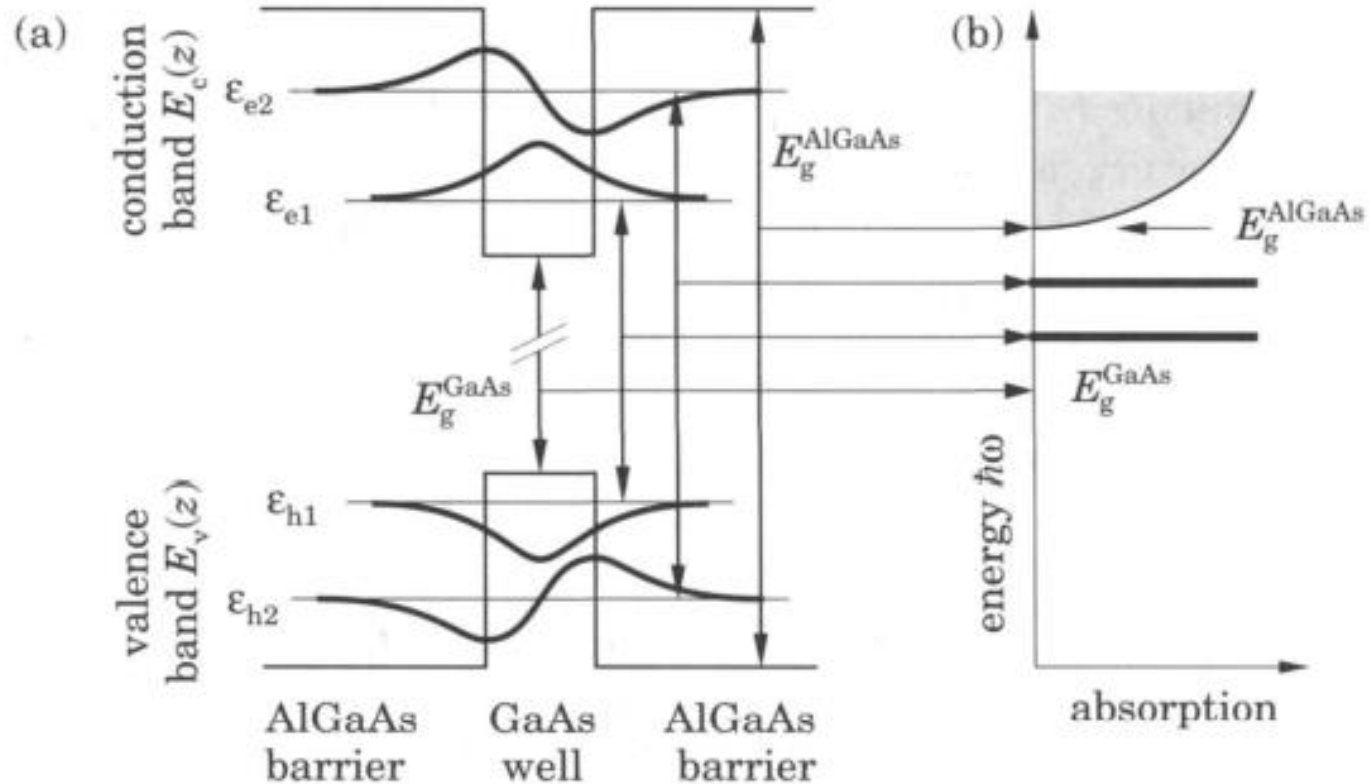


FIGURE 1.2. Infinitely deep square well in GaAs of width 10 nm along x , showing the first three energy levels and wave functions.



Electron in a one-dimensional infinite PE well.

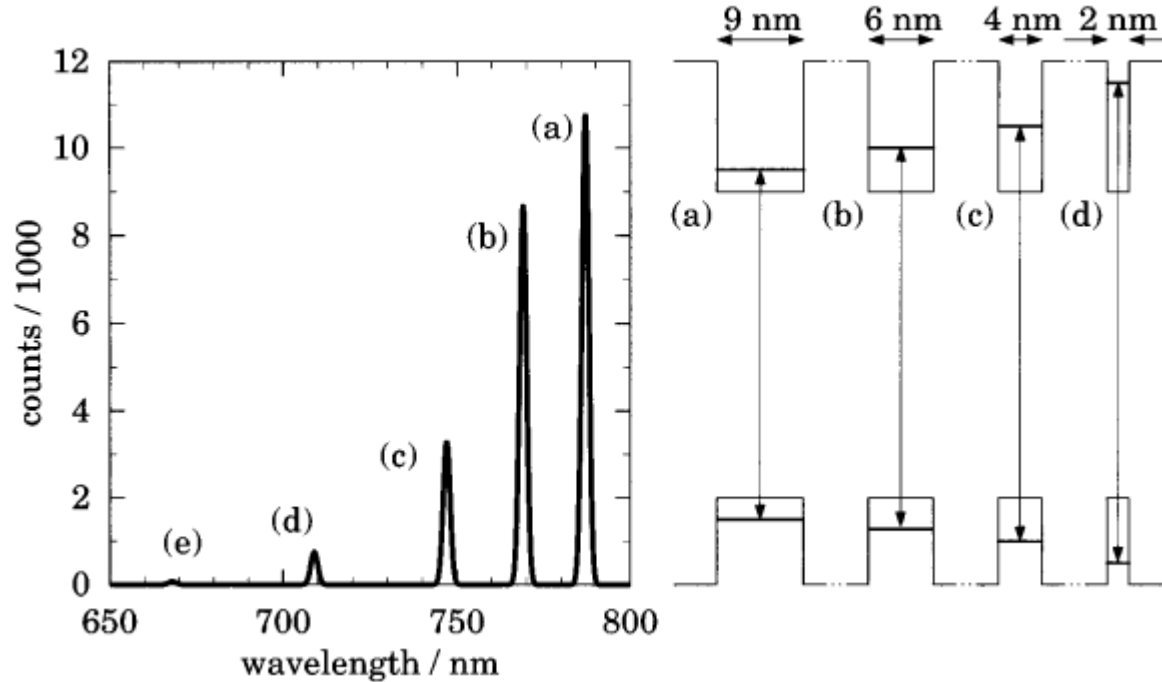
The energy of the electron is quantized. Possible wavefunctions and the probability distributions for the electron are shown.



Optical absorption in a **quantum well** formed by a layer of GaAs surrounded by AlGaAs.

(a) Potential well in conduction and valence band, showing two bound states in each

(b) Transitions between states in the quantum well produce absorption lines between the band gaps of the GaAs well and AlGaAs barrier



$$E_n = \frac{n^2 k^2 \pi^2}{2mL^2}$$

Photoluminescence as a function of wavelength for a sample with four quantum wells of different widths, whose conduction and valence bands are shown on the right.