

Aula 26

Professor:

Mauricio Kischinhevsky

Estrutura da matéria (Parte 6)

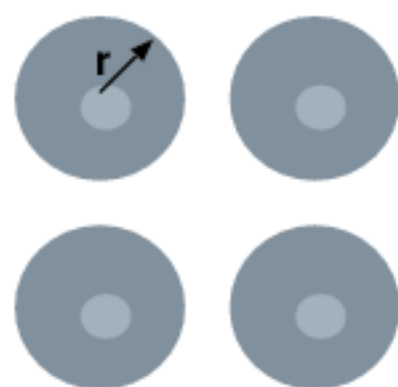
Conteúdo:

Sólidos - Parte 2

Teoria Quântica da condução elétrica

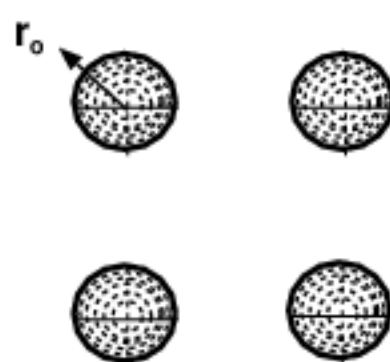
A dispersão de ondas de elétrons

Na interpretação clássica, o livre caminho médio está relacionado à dispersão das ondas de elétrons pelos íons que formam a estrutura cristalina, os quais ocupariam áreas devido às quais haveria o espalhamento dos elétrons. Pode-se utilizar a expressão $\lambda = 1/(n_{ion}A)$ para o livre caminho médio. Neste caso $A = \pi \cdot r_o^2$, que seria a área ocupada pelo íon. No entanto a resistividade daí decorrente não concorda com as observações experimentais.



$$A = \pi r^2$$

(a)



$$A = \pi r_o^2$$

(b)

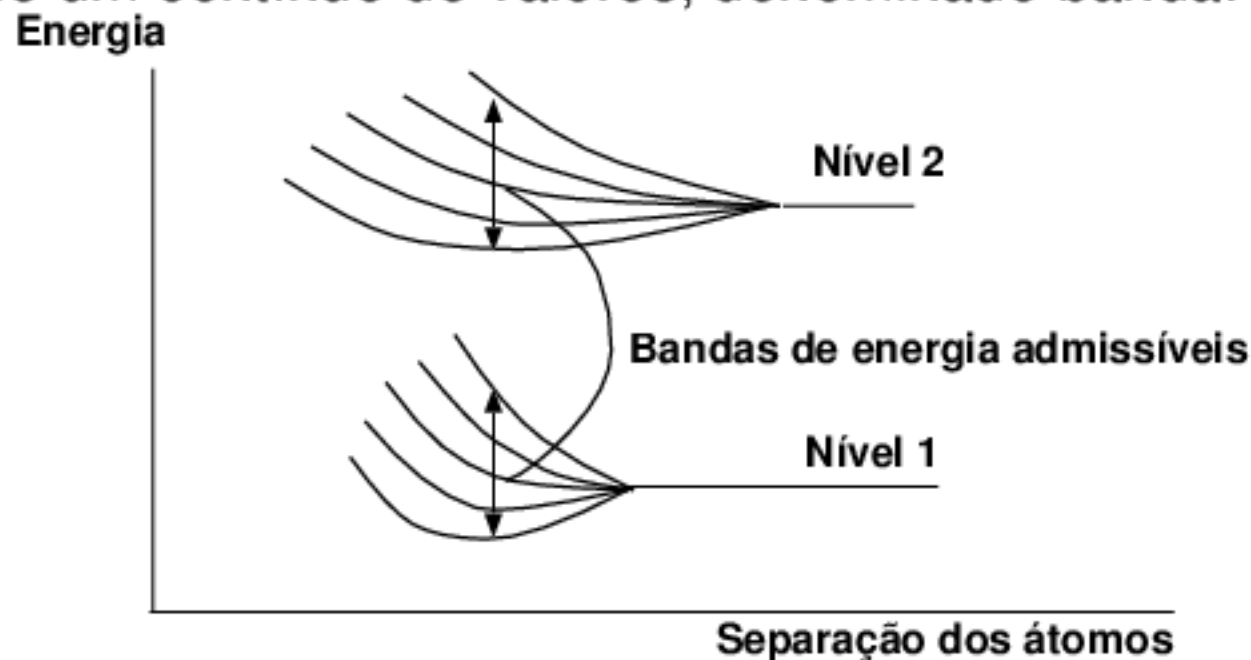
Na interpretação quântica, o livre caminho médio está relacionado à dispersão das ondas de elétrons pela estrutura cristalina. Pode-se utilizar a expressão $\lambda = 1/(n_{ion}A)$ para o livre caminho médio desde que se interprete A como $\pi \cdot r_o^2$, onde r_o é a amplitude das vibrações térmicas. Assim, se a estrutura cristalina não contiver imperfeições o livre caminho médio calculado será infinito. As fontes de imperfeição são as impurezas e as vibrações térmicas dos íons. Lembre-se que a energia vibracional do oscilador harmônico simples é proporcional ao quadrado da amplitude e, ademais, que é proporcional também a $k.T$ (pelo Teorema da Equipartição).

Ou seja $\lambda \propto 1/T$ e, em consequência, a resistividade $\rho \propto 1/\lambda \propto T$, o que está de acordo com os resultados experimentais.

A presença de impurezas no metal também influencia, mas neste caso com pouca influência da temperatura. No limite $t \rightarrow 0$, só persiste esta fonte de resistividade.

Teoria das Bandas para os sólidos

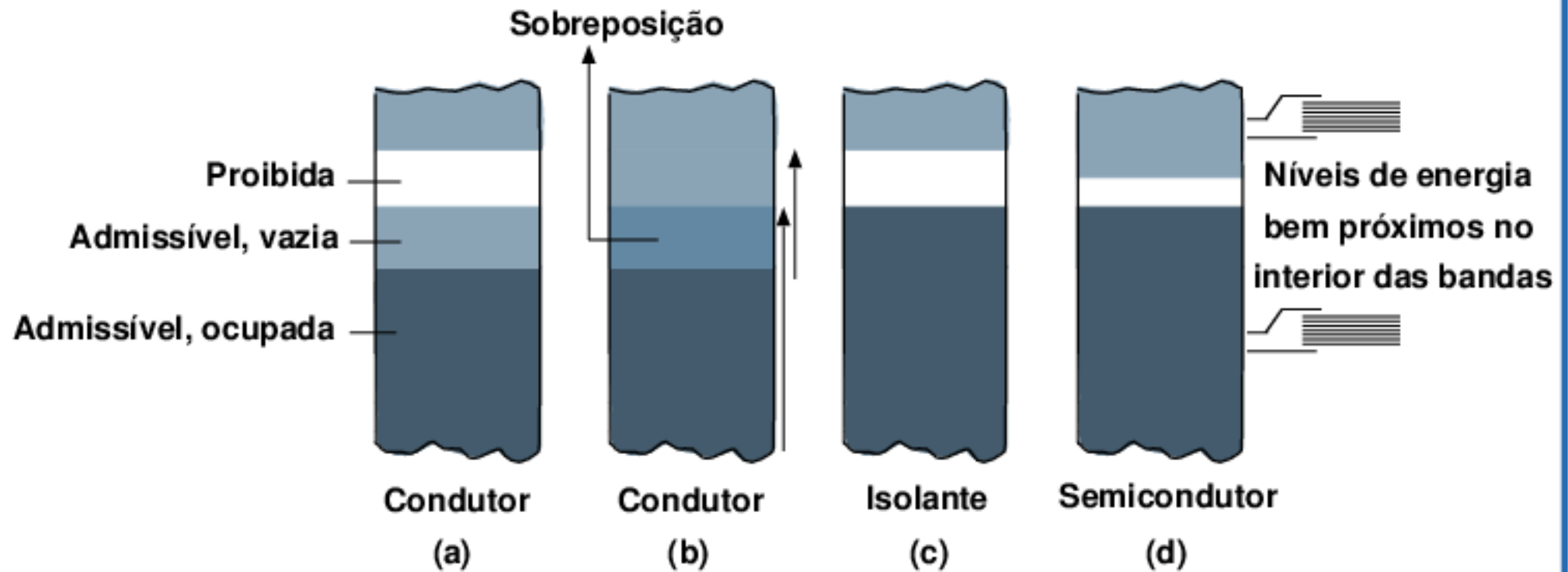
Os níveis de energia de átomos individuais são, em geral, bem afastados, especialmente os de mais baixa energia. Como exemplo, no caso do hidrogênio tem-se $E_1 = -13,6\text{eV}$, $E_2 = -3,4\text{eV}$. Colocando-se dois átomos de hidrogênio próximos este nível de energia se converte em dois, devido à influência do outro átomo. Colocados três átomos próximos, um determinado nível de energia se transforma em três níveis ligeiramente distintos. Se forem muitos os átomos colocados próximos, a divisão de um nível de energia em, por exemplo, 10^{23} ligeiramente diferentes produz quase um contínuo de valores, denominado banda.



As bandas podem se apresentar muito separadas ou próximas, em termos de energia. As bandas de energia mais baixa são preenchidas com os elétrons ligados aos átomos individuais. Os elétrons que podem conduzir são os das bandas de energia mais alta. A banda mais alta que possui elétrons é denominada **banda de valência**. Esta pode estar parcial ou totalmente preenchida (depende do tipo de átomo e suas ligações no sólido). Se estiver parcialmente preenchida, haverá facilidade de um elétron, sob a ação de um campo elétrico, passar para um estado com energia um pouco maior, disponível na mesma banda. Logo, este material será um bom condutor.

Se a **banda de valência** estiver totalmente preenchida e houver grande diferença de energia entre ela e a próxima banda, um campo elétrico moderado não consegue fazer com que os elétrons passem a estados energéticos superiores. Este tipo de material é **isolante**. A banda mais baixa na qual existem estados não ocupados é denominada **banda de condução**. Em um condutor, a banda de valência é também uma banda de condução. A lacuna (diferença de energia) entre as bandas admissíveis é a banda proibida de energia. As figuras a seguir ilustram a estrutura das bandas para materiais **condutores** (de dois tipos, por exemplo cobre e magnésio), **isolantes** e **semicondutores** (lacuna pequena, superável com agitação térmica, deixa "buracos" na banda de valência) **intrínsecos** (exemplo: silício, germânio, com lacuna de energia de $\sim 1\text{eV}$).

Estrutura das bandas dos materiais condutores, isolantes e semicondutores.



Semicondutores têm a interessante propriedade de que a condução tem uma parcela que pode ser entendida como condução por "buracos".

Ademais, a *resistividade dos semicondutores diminui quando a temperatura aumenta*. Isto porque o aumento de energia de mais elétrons, tanto os na banda de valência quanto os da banda de condução é mais importante do que o aumento da dispersão dos elétrons pela estrutura sólida oriunda da agitação térmica.

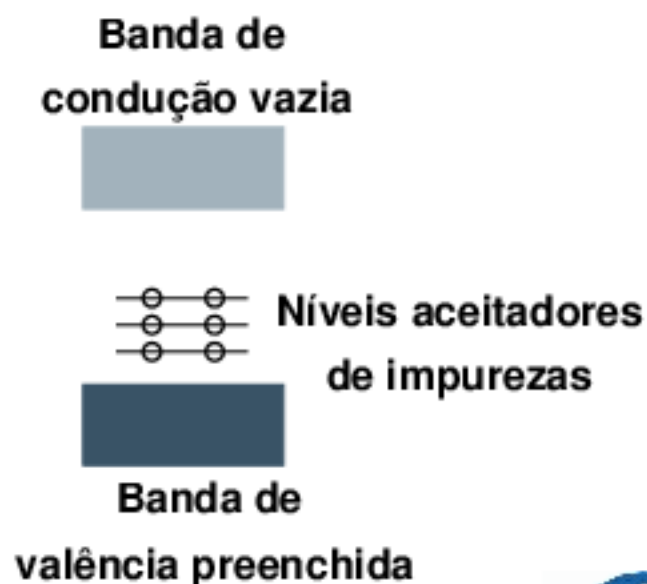
A tecnologia dos semicondutores serve de base para os transistores, diodos e outros dispositivos. Estudaremos a seguir alguns aspectos introdutórios relacionados aos semicondutores.

Semicondutores

Dopagem

Muitos dispositivos, como diodos e transistores, são produzidos através da adição controlada de certas impurezas aos semicondutores intrínsecos. A este processo se dá o nome de dopagem. O que se faz é a substituição de alguns átomos da estrutura cristalina do semicondutor (exemplo, silício) por átomos da impureza (exemplo, arsênio). Com esse procedimento obtém-se a criação de níveis de energia entre a banda de valência preenchida e a de condução vazia. Estes níveis são, neste caso, doadores de elétrons para a banda de condução, sem que haja a criação de "buracos" na banda de valência. Como as cargas que serão responsáveis pela condução são elétrons, cuja carga é negativa, são chamados **semicondutores tipo n**.

Pode-se obter um outro tipo de semicondutor quando se substituem, por exemplo, alguns átomos de silício de um sólido por átomos de gálio, como impureza. Devido ao átomo de gálio aceitar elétrons para completar suas quatro ligações covalentes, o efeito produzido na estrutura de banda do silício é o de ter níveis aceitadores de elétrons na banda proibida, que são preenchidos com elétrons da banda de valência excitados termicamente. Isto gera condução pelas cargas positivas, os "buracos", daí decorrendo a denominação **semicondutor do tipo p**.



Exemplo (dopagem):

A quantidade de elétrons livres no silício puro é de aproximadamente 10^{10} elétrons/cm³ para temperaturas próximas da temperatura ambiente. Se um átomo de silício, a cada milhão, for substituído por um átomo de arsênio, qual será a concentração de elétrons livres por centímetro cúbico? (A massa específica do silício é de 2,33g/cm³, e sua massa molar é de 28,1g/mol)

Resposta

A concentração de átomos de silício por unidade de volume é obtida a partir da densidade multiplicada pelo número de Avogadro e dividida pela massa molar. A seguir, obtendo um milionésimo obtém-se a concentração de arsênio e, como cada átomo de arsênio contribui com um elétron livre, o número destes adicionado. Ou seja,

$$n_{Si} = \frac{\rho N_A}{M} = \frac{(2,33g/cm^3)(6,02 \times 10^{23} \text{ átomos/mol})}{28,1g/mol} = 4,99 \times 10^{22} \text{ átomos/cm}^3$$

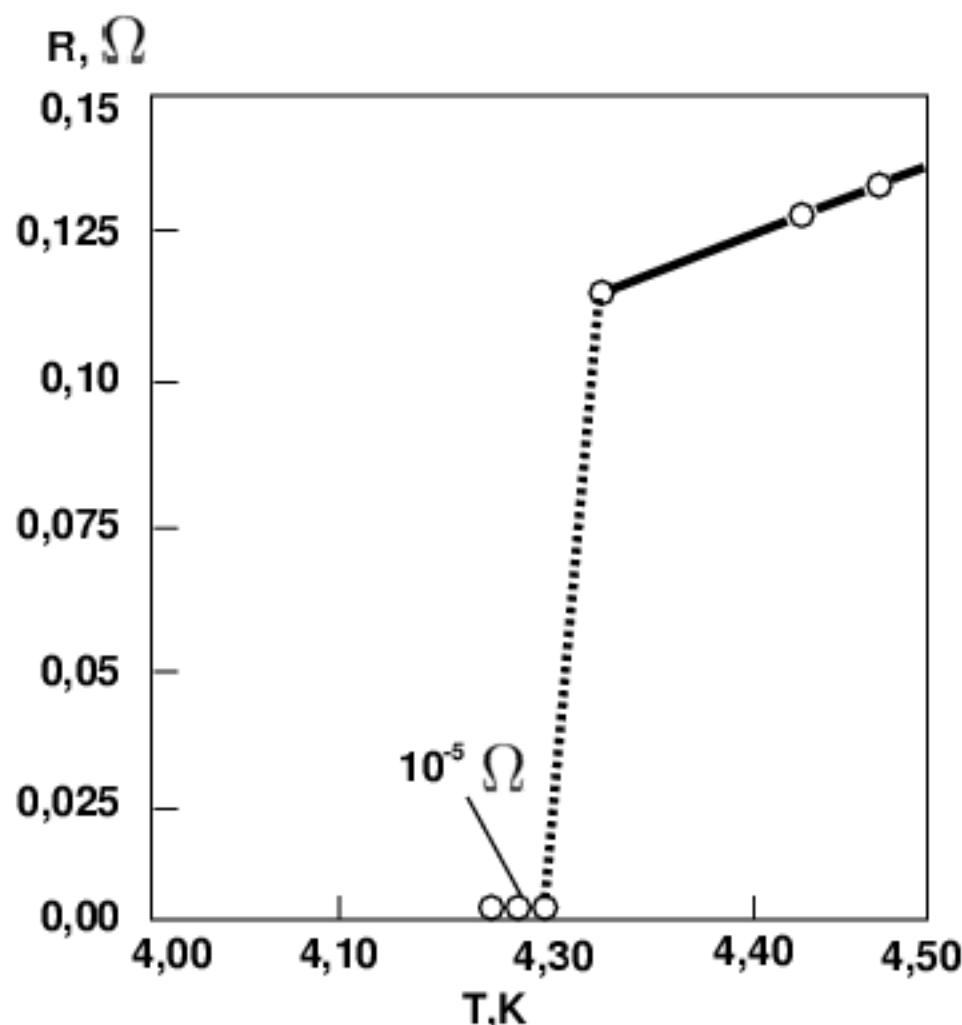
$$\rightarrow n_e = 10^{-6} \cdot n_{Si} = 4,99 \times 10^6 \text{ elétrons/cm}^3.$$

Observação: Como o silício tem poucos elétrons livres por átomo, a dopagem do silício na proporção acima aumenta por um fator 5 *milhões* a quantidade de elétrons de condução.

Supercondutividade

Alguns materiais, quando atingida uma **temperatura crítica**, passam a exibir resistividade elétrica nula. Este fenômeno foi descoberto em 1911 por *Kamerlingh Onnes*, que conseguiu liquefazer hélio (4,2 K). Quase todos os **supercondutores** têm temperatura crítica abaixo de 9 K (muito abaixo de 1 K). O material que tinha sido observado com a maior temperatura crítica até 1973 era uma liga Nb_3Ge (25 K). Em 1986, as descobertas de *Georg Bednorz* e *Alexander Müller* propiciaram encontrar materiais supercondutores de alta temperatura. Até abril de 2003, o material com maior temperatura crítica medida à pressão atmosférica, 138 K, é tálio dopado $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$. Em pressões mais elevadas é comum a observação de supercondutividade a temperaturas mais altas, como 164K.

Em anéis supercondutores, correntes estacionárias podem persistir por anos, sem perdas. Como exemplo de aplicação, os fios do campo magnético de um aparelho de ressonância magnética conduzem grandes correntes. Imergindo-os em hélio líquido são mantidos supercondutores, evitando superaquecimento.



A **teoria BCS**, proposta em 1957 por Bardeen, Cooper e Schrieffer, propôs que os elétrons passavam a formar **pares de Cooper**. Estes pares, compostos por elétrons de *spins* contrários, têm *spin* nulo e se comportam como bósons. Assim, todos estes pares podem ficar no estado de energia mais baixa. Ademais, correntes elétricas podem ser produzidas em supercondutores porque todos os elétrons podem se mover conjuntamente. No entanto a energia não pode ser dissipada por colisões entre os elétrons e os íons, a menos que os pares de Cooper sejam desfeitos, o que requer uma energia de $3,5k.T_c$.

Exemplo:

Calcule a predição para a lacuna de *energia supercondutora* (energia de dissociação dos pares de Cooper) para o mercúrio, cuja temperatura crítica é $T_c=4,2K$.

Resposta:

Basta calcular

$$E_g = 3,5k.T_c = (3,5) \cdot (1,38 \times 10^{23} J/K) \cdot (4,2K)(1eV/1,6 \times 10^{-19} J) = 1,27 \times 10^{-3} eV.$$