

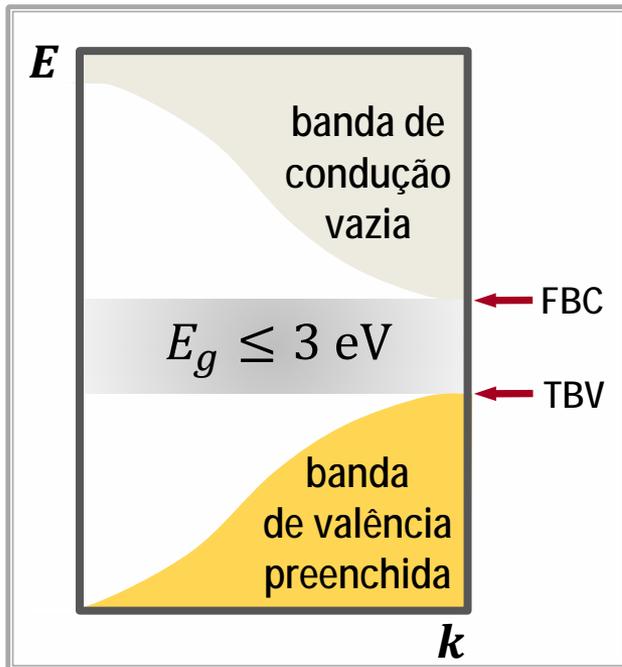
Introdução à Física do Estado Sólido

Lucy V. C. Assali

2018

Semicondutores

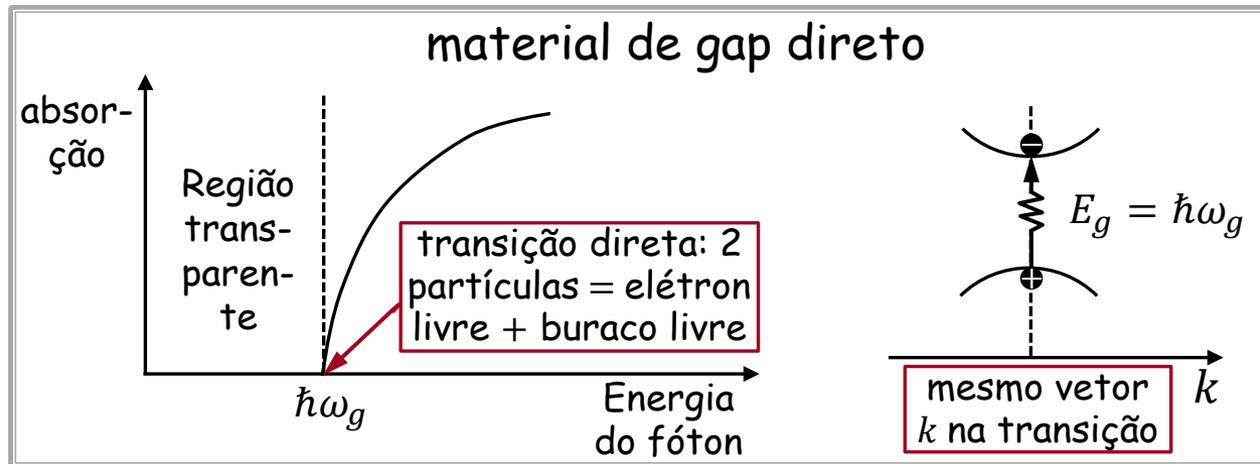
Um sólido semiconductor é aquele que a $T = 0\text{K}$ é um isolante, com a banda de valência totalmente preenchida e a banda de condução vazia. O valor do gap de energia, entre as duas faixas, é da ordem de $1 - 3\text{ eV}$. Em geral, a forma das curvas que definem as faixas de energia difere bastante da parabólica (elétrons livres ou quase livres), e, assim, métodos simples não são suficientes para descrevê-las.



A energia máxima da faixa de valência é chamada de extremo ou topo da banda de valência (TBV) e a energia mínima da faixa de condução é chamada extremo ou fundo da faixa de condução (FBC). O TBV e o FBC podem ou não estar no mesmo valor de k da primeira zona de Brillouin. Se estão, a transição entre estes dois pontos é chamada de transição direta e o material é dito ser de gap direto. Se não estão, a transição entre estes dois pontos é chamada de transição indireta e o material é dito ser de gap indireto.

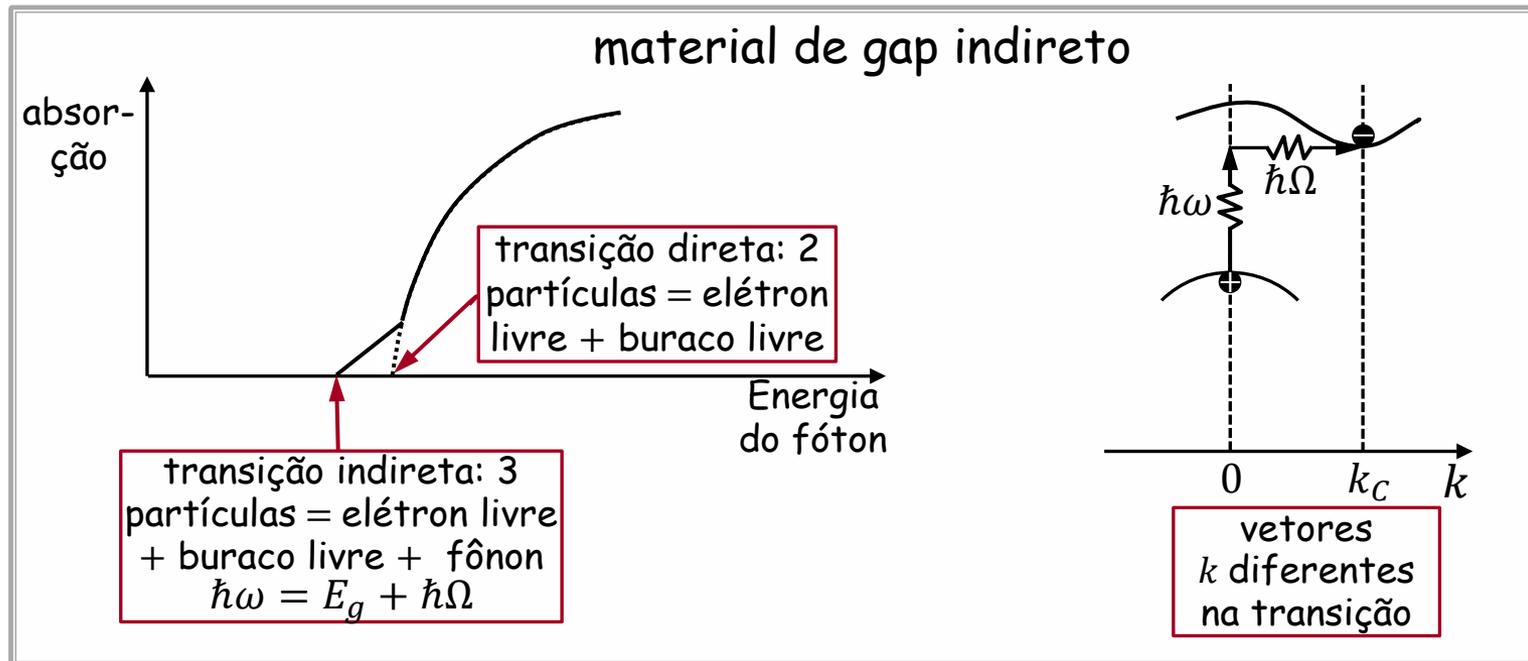
Semicondutores

Os valores dos gap's de energia (E_g) são obtidos por meio de medidas de absorção óptica. Fótons com frequências variáveis incidem no material. Se o material é de gap direto, quando $\omega = \omega_g$ o fóton é absorvido, tal que $E_g = \hbar\omega_g$, e excita um elétron do TBV para o FBC.



Semicondutores

Os valores dos gap's de energia (E_g) são obtidos por meio de medidas de absorção óptica. Fótons com frequências variáveis incidem no material. Se o material é de gap indireto, a absorção do fóton acontece com a criação de três partículas: um elétron livre, um buraco livre e um fônon: $\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega$ ($\hbar\Omega \ll E_g$). Nesse processo, para que haja conservação do momento, devemos ter a criação de um fônon com vetor de onda de módulo igual ao do elétron na BC e com frequência Ω .



Semicondutores

Semicondutores puros (sem defeitos \Rightarrow perfeitos), a medida que a temperatura aumenta ($T \neq 0K$), apresentam certa condutividade e são chamados semicondutores intrínsecos (condutividade intrínseca), pois apresentam elétrons termicamente excitados. A energia térmica excita elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Tanto os elétrons na BC quanto os estados vazios deixados na BV (buracos) contribuem para a condutividade elétrica. O número de elétrons na BC é igual ao número de buracos na BV.

O número de portadores de carga em um semicondutor intrínseco depende do valor da energia do gap, E_g , e da temperatura (veremos isso mais adiante):

$$N \propto e^{-\left(\frac{E_g}{2k_B T}\right)}$$

Medidas ópticas nos fornecem a informação sobre se o gap é direto ou indireto e a concentração de portadores de carga é obtida de medidas de voltagem Hall.

Tabela Periódica dos Elementos

Dimitri Mendeleev (1869)

IA																	VIII						
1 1.01 H Hydrogen 1s ¹																	2 4.00 He Helium 1s ²						
IIA																		III A	IV A	V A	VIA	VII A	VIII
3 6.94 Li Lithium 2s ¹	4 9.01 Be Beryllium 2s ²																	5 10.8 B Boron 2p ¹	6 12.0 C Carbon 2p ²	7 14.0 N Nitrogen 2p ³	8 16.0 O Oxygen 2p ⁴	9 19.0 F Fluorine 2p ⁵	10 20.2 Ne Neon 2p ⁶
11 23.0 Na Sodium 3s ¹	12 24.3 Mg Magnesium 3s ²																	13 27.0 Al Aluminum 3p ¹	14 28.1 Si Silicon 3p ²	15 31.0 P Phosphorous 3p ³	16 32.1 S Sulfur 3p ⁴	17 35.5 Cl Chlorine 3p ⁵	18 40.0 Ar Argon 3p ⁶
		IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B			IB	IIB												
19 39.1 K Potassium 4s ¹	20 40.1 Ca Calcium 4s ²	21 45.0 Sc Scandium 3d ¹ 4s ²	22 47.9 Ti Titanium 3d ² 4s ²	23 50.9 V Vanadium 3d ³ 4s ²	24 52.0 Cr Chromium 3d ⁵ 4s ¹	25 54.9 Mn Manganese 3d ⁵ 4s ²	26 55.9 Fe Iron 3d ⁶ 4s ²	27 58.9 Co Cobalt 3d ⁷ 4s ²	28 58.7 Ni Nickel 3d ⁸ 4s ²	29 63.5 Cu Copper 3d ¹⁰ 4s ¹	30 65.4 Zn Zinc 3d ¹⁰ 4s ²	31 69.7 Ga Gallium 4p ¹	32 72.6 Ge Germanium 4p ²	33 74.9 As Arsenic 4p ³	34 79.0 Se Selenium 4p ⁴	35 79.9 Br Bromine 4p ⁵	36 83.8 Kr Krypton 4p ⁶						
37 85.5 Rb Rubidium 5s ¹	38 87.6 Sr Strontium 5s ²	39 88.9 Y Yttrium 4d ¹ 5s ²	40 91.2 Zr Zirconium 4d ² 5s ²	41 92.9 Nb Niobium 4d ⁴ 5s ¹	42 95.9 Mo Molybdenum 4d ⁵ 5s ¹	43 98 Tc Technetium 4d ⁵ 5s ²	44 101 Ru Ruthenium 4d ⁷ 5s ¹	45 103 Rh Rhodium 4d ⁸ 5s ¹	46 106 Pd Palladium 4d ¹⁰	47 108 Ag Silver 4d ¹⁰ 5s ¹	48 112 Cd Cadmium 4d ¹⁰ 5s ²	49 115 In Indium 5p ¹	50 119 Sn Tin 5p ²	51 122 Sb Antimony 5p ³	52 128 Te Tellurium 5p ⁴	53 127 I Iodine 5p ⁵	54 131 Xe Xenon 5p ⁶						
55 133 Cs Cesium 6s ¹	56 137 Ba Barium 6s ²	57 139 La* Lanthanum 5d ¹ 6s ²	72 178 Hf Hafnium 5d ² 6s ²	73 181 Ta Tantalum 5d ³ 6s ²	74 184 W Tungsten 5d ⁴ 6s ²	75 186 Re Rhenium 5d ⁵ 6s ²	76 190 Os Osmium 5d ⁶ 6s ²	77 192 Ir Iridium 5d ⁷ 6s ²	78 195 Pt Platinum 5d ⁹ 6s ¹	79 197 Au Gold 5d ¹⁰ 6s ¹	80 201 Hg Mercury 5d ¹⁰ 6s ²	81 204 Tl Thallium 6p ¹	82 207 Pb Lead 6p ²	83 209 Bi Bismuth 6p ³	84 209 Po Polonium 6p ⁴	85 210 At Astatine 6p ⁵	86 222 Rn Radon 6p ⁶						
87 223 Fr Francium 7s ¹	88 226 R Radium 7s ²	89 227 Ac** Actinium 6d ¹ 7s ²																					

Metais Alcalinos
Metais Alcalinos terrosos



Explicação

11	← 23.0	←	Peso atômico
Na			Número atômico
Sodium			
3s ¹		←	Configuração eletrônica da camada mais externa

Semicondutores elementares

Metais ← Não metais →

Lantanídeos *

Actinídeos **

58 140 Ce Cerium 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	59 141 Pr Praseodymium 4f ³ 6s ²	60 144 Nd Neodymium 4f ⁴ 6s ²	61 145 Pm Promethium 4f ⁵ 6s ²	62 150 Sm Samarium 4f ⁶ 6s ²	63 152 Eu Europium 4f ⁷ 6s ²	64 157 Gd Gadolinium 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	65 159 Tb Terbium 4f ⁹ 6s ²	66 163 Dy Dysprosium 4f ¹⁰ 6s ²	67 157 Ho Holmium 4f ¹¹ 6s ²	68 167 Er Erbium 4f ¹² 6s ²	69 169 Tm Thulium 4f ¹³ 6s ²	70 173 Yb Ytterbium 4f ¹⁴ 6s ²	71 175 Lu Lutetium 5d ¹ 6s ²
90 232 Th Thorium 6d ² 7s ²	91 231 Pa Protactinium 5f ¹ 6d ¹ 7s ²	92 238 U Uranium 5f ³ 6d ¹ 7s ²	93 237 Np Neptunium 5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	94 244 Pu Plutonium 5f ⁶ 7s ²	95 243 Am Americium 5f ⁷ 7s ²	96 247 Cm Curium 5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	97 247 Bk Berkelium 5f ⁹ 7s ²	98 251 Cf Californium 5f ¹⁰ 7s ²	99 252 Es Einsteinium 5f ¹¹ 7s ²	100 257 Fm Fermium 5f ¹¹ 7s ²	101 258 Md Mendelevium 5f ¹¹ 7s ²	102 259 No Nobelium 5f ¹⁴ 7s ²	103 260 Lr Lawrencium 6d ¹ 7s ²

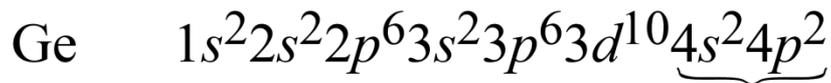
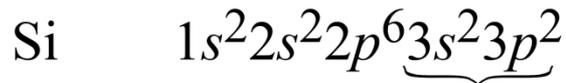
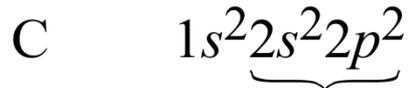
Terras raras

Estrutura de bandas de energia: Semicondutores

- Semicondutores do tipo IV**

Estrutura cristalina do diamante:

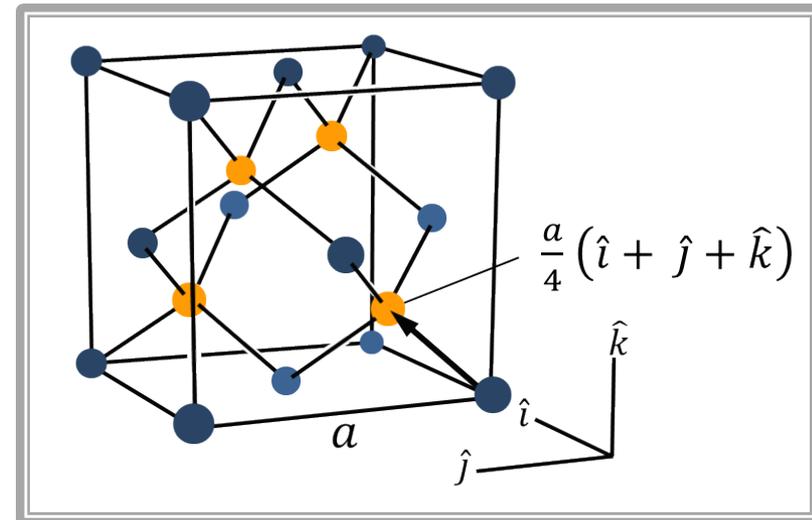
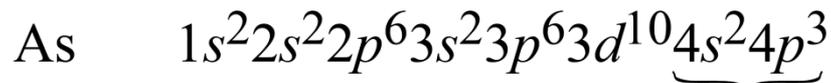
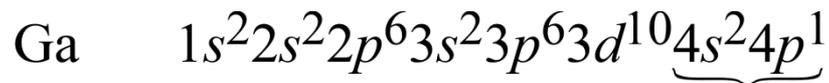
Rede CFC + base: $(0,0,0)$ e $(1/4,1/4,1/4)a$



- Semicondutores do tipo III-V**

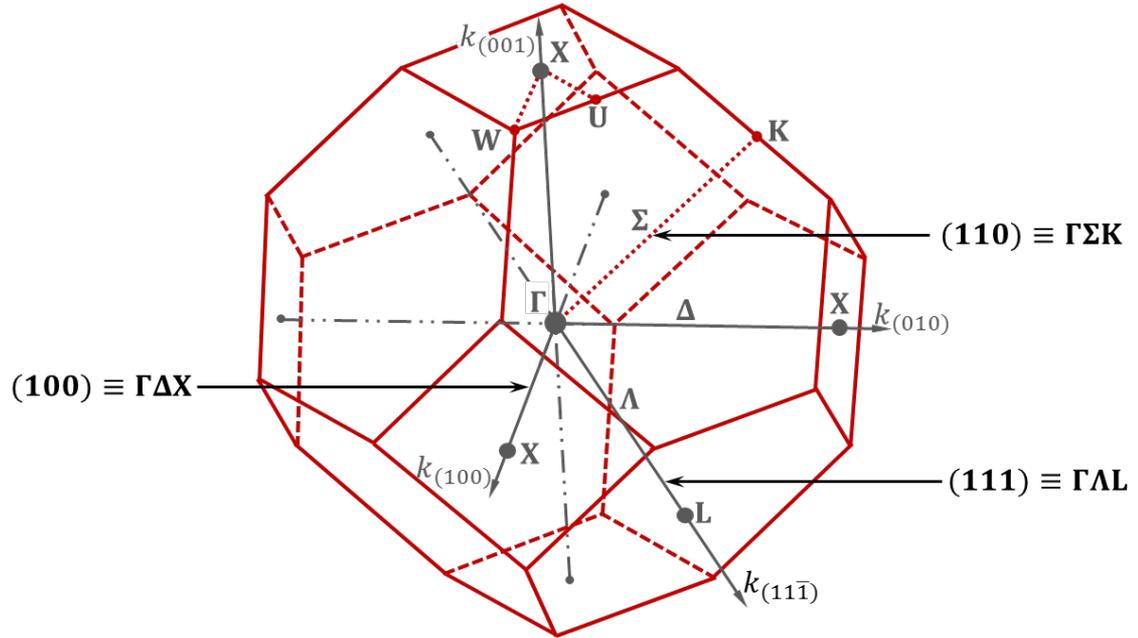
Estrutura cristalina blenda:

Rede CFC + base: $(0,0,0)$ e $(1/4,1/4,1/4)a$



Estrutura de bandas de energia: Semicondutores

1ª Zona de Brillouin da rede CFC



Pontos importantes de alta simetria:

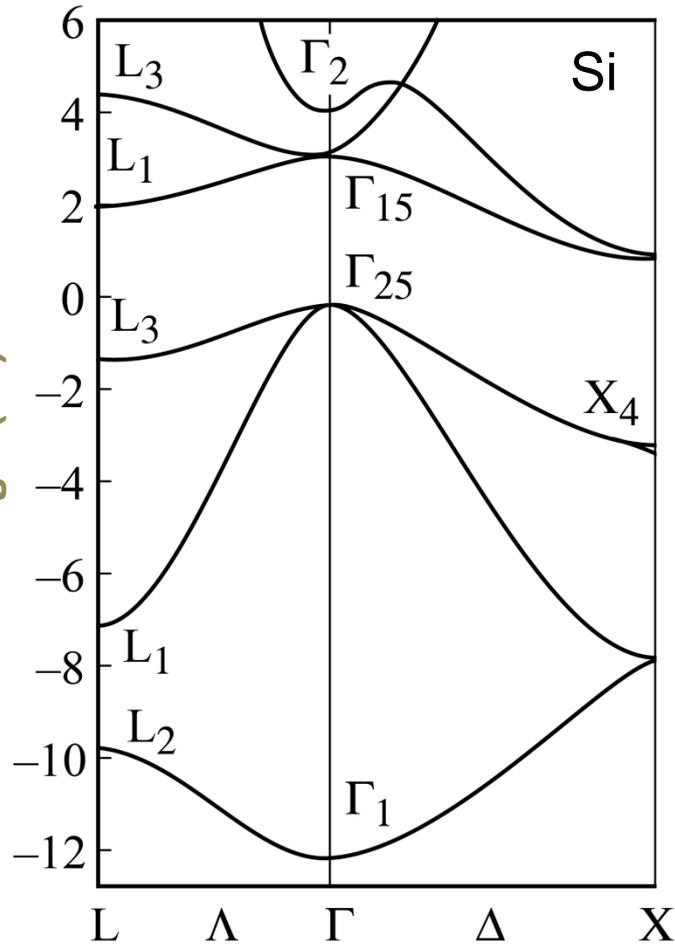
Ponto Γ : $k_x = k_y = k_z = 0$

Ponto X : $k_x = \frac{2\pi}{a}$; $k_y = k_z = 0$

Ponto L : $k_x = k_y = k_z = \frac{\pi}{a}$

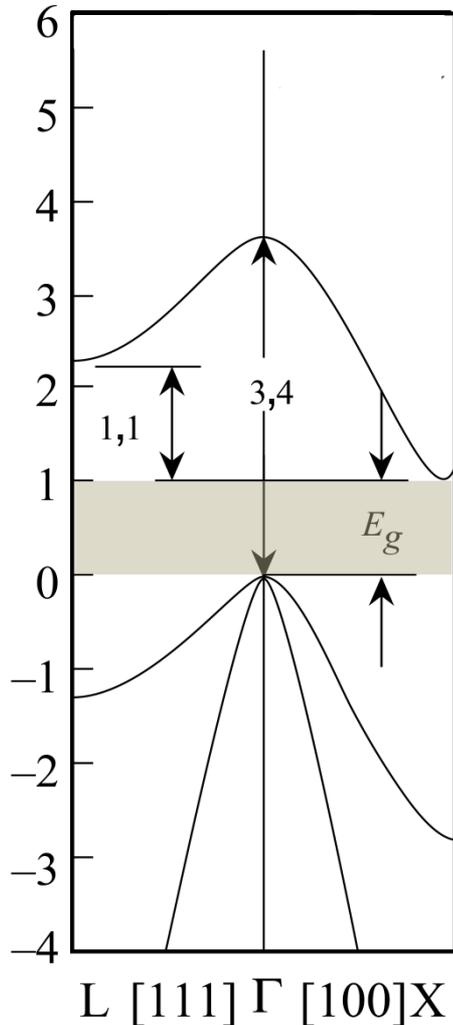
(a = constante da rede)

Lucy V. C. Assali



Estrutura de bandas de energia: Semicondutores

Silício

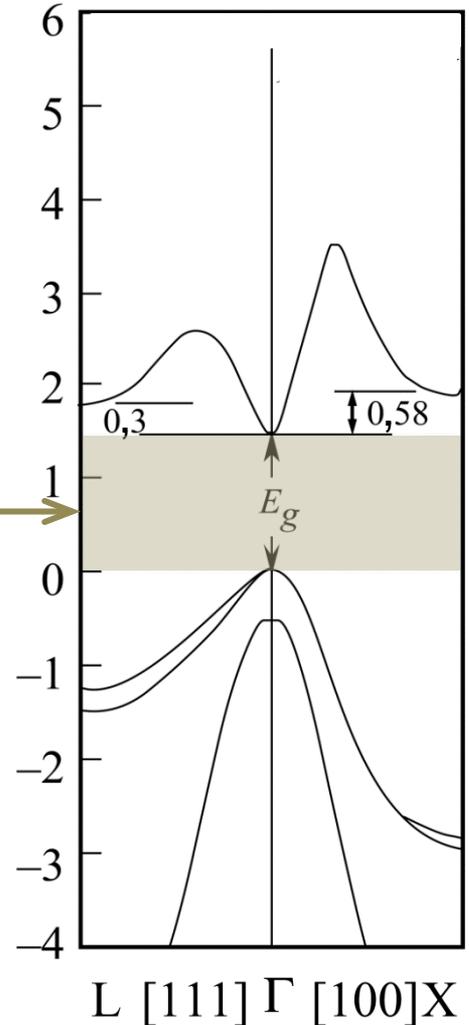


← Banda de condução →

Gap Indireto
 $E_g = 1,17 \text{ eV}$

← Banda de valência →

Arseneto de Gálio



Gap Direto
 $E_g = 1,52 \text{ eV}$

Semicondutores: Equações de Movimento

O teorema de Bloch nos diz que elétrons na presença de um potencial periódico (rede) são descritos por uma combinação linear de ondas planas ocupando o material como um todo: $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{-i(\vec{k}-\vec{G})\cdot\vec{r}}$. Assim, os elétrons se movem em estruturas periódicas sem serem espalhados (colisões), contrariando o modelo de Drude. Queremos encontrar a equação de movimento de um elétron em uma banda de energia, ou seja, de um pacote de onda em um campo elétrico aplicado. Desde que as funções de onda dos elétrons são funções de Bloch podemos, ao redor de um valor particular de \vec{k} , escrever um pacote de onda e assim sua velocidade será

$$\vec{v}_g = \frac{d\omega}{d\vec{k}}$$

Como $\mathcal{E} = \hbar\omega$ então $\frac{d\omega}{d\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{d\mathcal{E}}{d\vec{k}} \Rightarrow \vec{v}_g = \frac{1}{\hbar} \frac{d\mathcal{E}}{d\vec{k}}$

Os efeitos do cristal sobre o movimento do elétron estão contidos na relação de dispersão $\mathcal{E}(\vec{k})$

Semicondutores: Equações de Movimento

O trabalho $\delta\mathcal{E}$ realizado sobre o elétron pelo campo elétrico \vec{E} no intervalo de tempo δt é:

$$\delta\mathcal{E} = -e\vec{E} \cdot \vec{v}_g \delta t \Rightarrow \left[\frac{d\mathcal{E}}{d\vec{k}} \right] \delta\vec{k} = -e\vec{E} \cdot \vec{v}_g \delta t \Rightarrow \hbar\vec{v}_g \delta\vec{k} = -e\vec{E} \cdot \vec{v}_g \delta t \Rightarrow \hbar \delta\vec{k} = -e\vec{E} \delta t$$

$$\therefore \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e\vec{E} = \vec{F}_{ext}$$

Análoga à equação de Newton para elétrons livres. Podemos associar a quantidade $\hbar\vec{k}$ com o momento do elétron no cristal.

A quantidade $\hbar\vec{k}$ é o momento do elétron no cristal. Esta quantidade contém os efeitos do potencial interno do sólido, sendo chamado de momento do cristal e representa uma simplificação tremenda para descrever o movimento dos elétrons em cristais. Uma vez que a relação $\mathcal{E} \times \vec{k}$ é conhecida, podemos, para propósitos práticos, desconsiderar o potencial periódico da rede e tratar os elétrons como se fossem livres e obedecendo uma equação de movimento efetiva de Newton:

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{F}_{ext}$$

O momento cristalino não só responde a forças externas como se fosse o momento efetivo dos elétrons em processos de espalhamento (colisões), mas também obedece as leis de conservação de momento.

Semicondutores: Equações de Movimento

$$\vec{v}_g = \frac{1}{\hbar} \frac{d\varepsilon}{d\vec{k}} \Rightarrow \vec{v}_g = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \varepsilon(\vec{k})$$

Encontramos \vec{v}_g sabendo a relação de dispersão $\varepsilon(\vec{k}) \times \vec{k}$, que contém toda informação da existência do cenário periódico da rede (via potencial cristalino)

A equação de movimento fica:

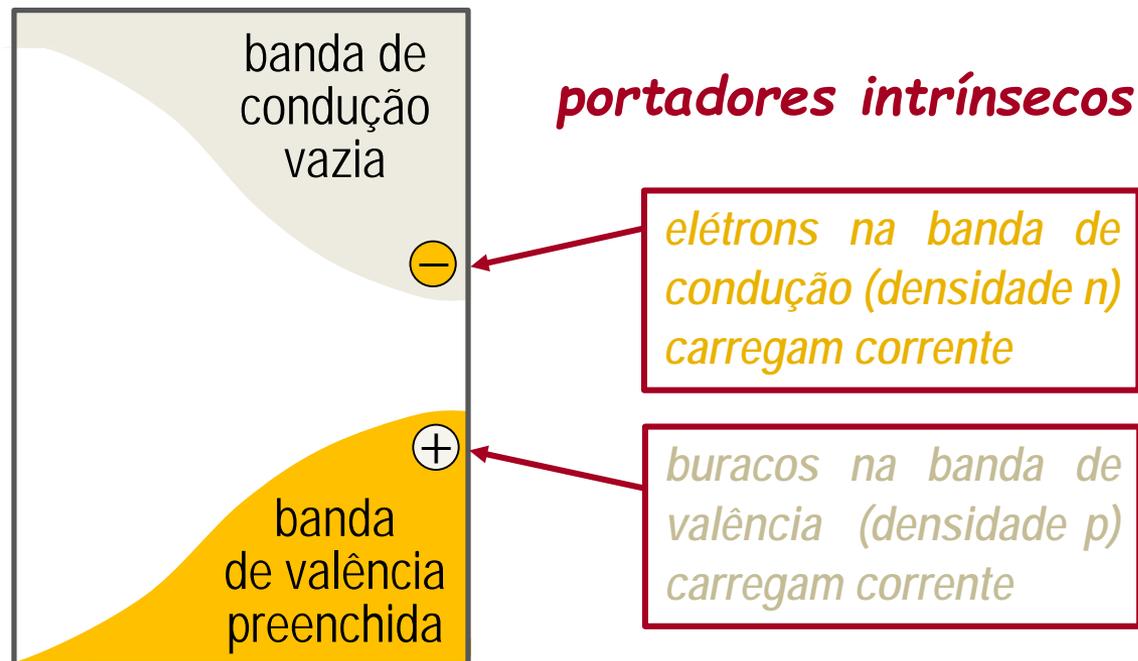
$$\frac{d\vec{v}_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2\varepsilon}{d\vec{k}dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2\varepsilon}{d\vec{k}^2} \frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}}^2 \varepsilon(\vec{k}) \left(\frac{d\vec{k}}{dt} \right) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}}^2 \varepsilon(\vec{k}) \left(\frac{\vec{F}_{ext}}{\hbar} \right)$$

$$\therefore \vec{F}_{ext} = \left[\frac{\hbar^2}{\nabla_{\vec{k}}^2 \varepsilon(\vec{k})} \right] \frac{d\vec{v}_g}{dt} = m^* \frac{d\vec{v}_g}{dt} \Rightarrow \frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\vec{k}}^2 \varepsilon(\vec{k})$$

Elétron sujeito à uma força externa, em um potencial periódico, se comporta como se tivesse uma massa efetiva diferente de seu valor no espaço livre, de acordo com a relação de dispersão de $\varepsilon(\vec{k}) \times \vec{k}$

Semicondutores: Propriedades dos buracos

As propriedades de orbitais vacantes na banda de valência, que era totalmente preenchida antes da excitação do elétron para a banda de condução, são muito importantes na física de semicondutores e na eletrônica de estado sólido. Orbitais vacantes na BV são chamados buracos e respondem a campos elétricos e magnéticos como se possuíssem carga $+e$. A razão para isto está detalhada nas cinco propriedades descritas a seguir.

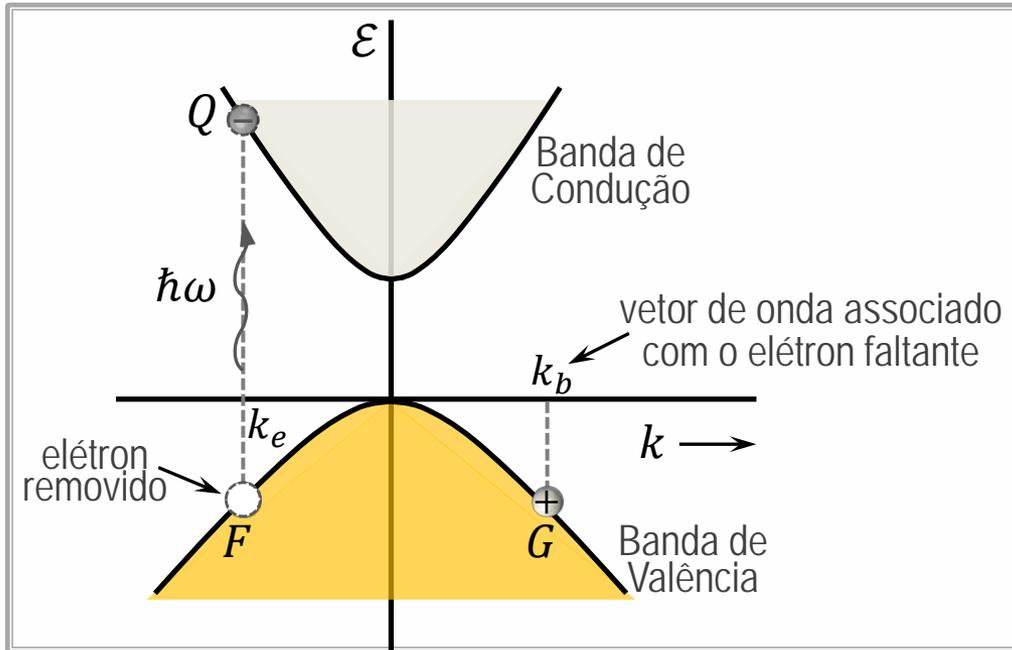


Densidade total de portadores: $n + p$ ($n=p$)

Semicondutores: Propriedades dos Buracos

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

O vetor de onda total dos elétrons na faixa de valência totalmente preenchida é nulo, pois $\sum \vec{k} = 0$, devido à simetria geométrica da 1ª ZB. Entretanto, se um elétron está faltando em um orbital cujo vetor de onda é k_e então $\sum \vec{k} = -\vec{k}_e$, o qual é atribuído ao buraco.



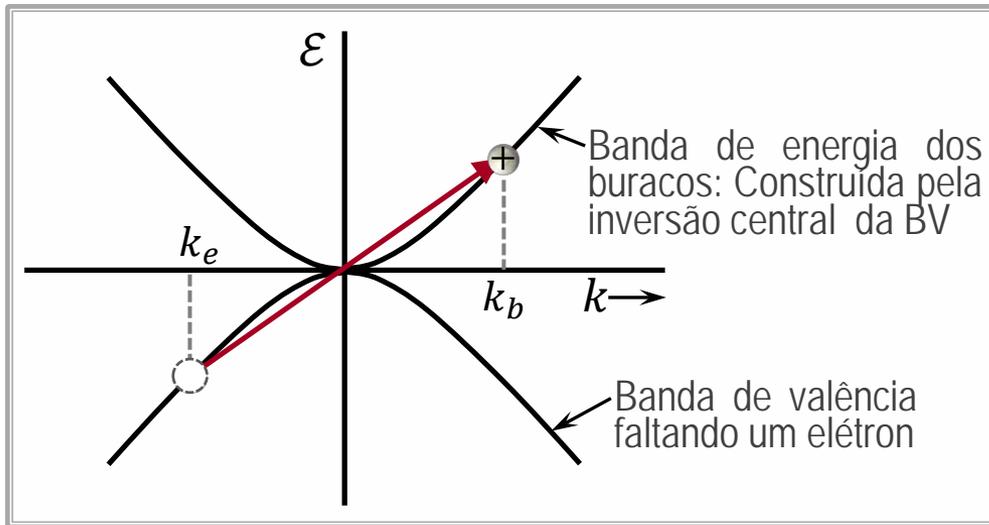
O elétron sai da posição F (\vec{k}_e) e vai para a posição Q . O buraco é criado na posição G com $\vec{k}_b = -\vec{k}_e$. O momento total depois da absorção do fóton é $\vec{k}_e + \vec{k}_b = 0$

O buraco é uma descrição alternativa para uma faixa de energia com um elétron faltando: ou diz-se que o buraco tem vetor de onda $-\vec{k}_e$ ou que a faixa tem vetor de onda total $-\vec{k}_e$.

Semicondutores: Propriedades dos Buracos

$$2. \varepsilon_b(\vec{k}_b) = -\varepsilon_e(\vec{k}_e)$$

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 $\varepsilon_e(\vec{k}_e)$ e \therefore

$$\varepsilon_b(-\vec{k}_e) = -\varepsilon_e(\vec{k}_e) = \varepsilon_b(\vec{k}_b) = -\varepsilon_e(\vec{k}_e)$$

Semicondutores: Propriedades dos Buracos

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 $\vec{v}_b = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}_b} \varepsilon_b(\vec{k}_b)$. Assim,

$$\vec{v}_e = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}_e} \varepsilon_e(\vec{k}_e) \stackrel{\text{Prop. 1.}}{=} \frac{1}{\hbar} (-\nabla_{\vec{k}_b}) [-\varepsilon_b(\vec{k}_b)] \stackrel{\text{Prop. 2.}}{=} \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}_b} \varepsilon_b(\vec{k}_b) = \vec{v}_b$$

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

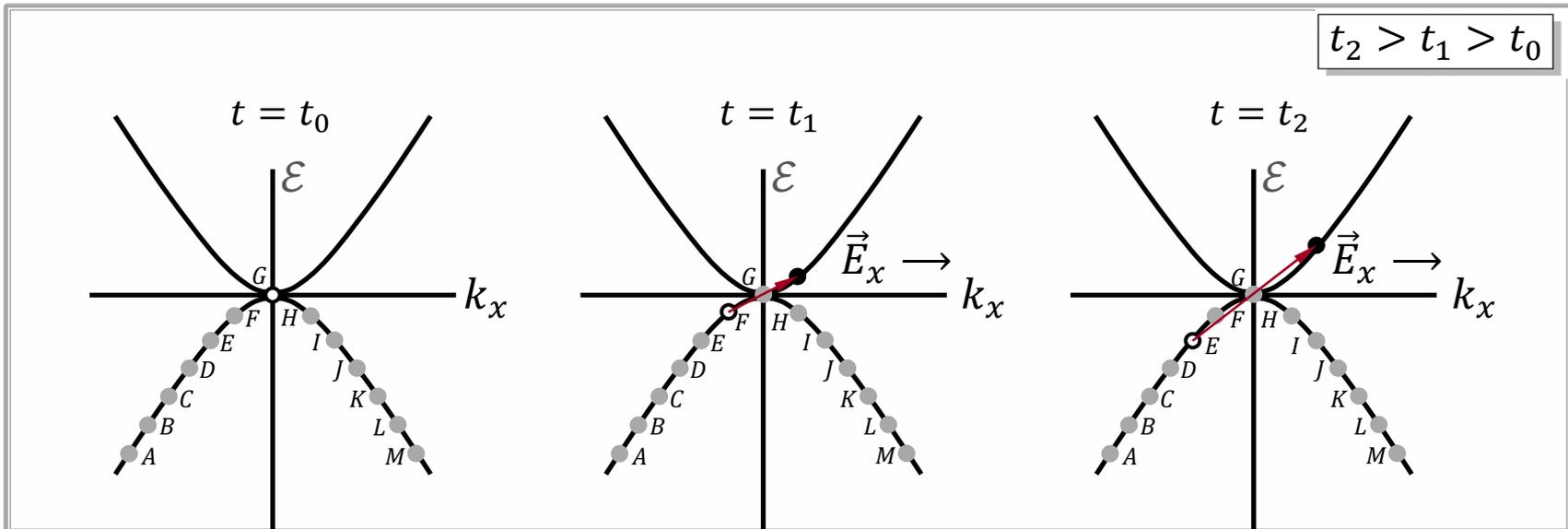
$$\hbar \frac{d\vec{k}_e}{dt} = -e(\vec{E} + \vec{v}_e \times \vec{B}) \stackrel{\text{Prop. 1.}}{\Rightarrow} \hbar \frac{d(-\vec{k}_b)}{dt} = -e(\vec{E} + \vec{v}_b \times \vec{B}) \stackrel{\text{Prop. 3.}}{\Rightarrow}$$

$$\hbar \frac{d\vec{k}_b}{dt} = e(\vec{E} + \vec{v}_b \times \vec{B})$$

Equação de movimento de uma partícula com carga positiva

Semicondutores: Propriedades dos Buracos

Em $t = t_0$ todos os estados da BV estão ocupados, exceto o estado G no TBV. A velocidade em G é nula pois nessa posição $d\varepsilon/dk_x = 0$. Aplicando um campo elétrico na direção \hat{k}_x a força sobre os elétrons está na direção $-\hat{k}_x$ e todos os elétrons se movem para a esquerda, fazendo com que o buraco, associado ao elétron faltante, se mova para o estado F e em $t = t_2$ para o estado E , e assim sucessivamente. Portanto, o buraco, representado na banda de buracos, move-se para a direita como se estivesse sujeito à uma força aplicada na direção do campo e, portanto possuindo carga positiva. Assim, v_e na BV é para a esquerda e v_b é para a direita (dinâmica do buraco deve ser descrita na banda dos buracos).



Semicondutores: Propriedades dos Buracos

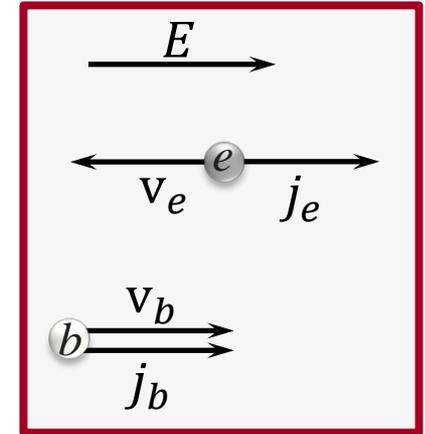
Obs.: As densidades de corrente dos elétrons na BC e dos buracos na BV estão no mesmo sentido (sentido do campo elétrico aplicado) e, portanto, ambos contribuem para a condutividade do material.

$$\vec{j}_e = -e \vec{v}_e$$

→ corrente, ou densidade de corrente, do elétron na BC (não confundir com o elétron faltante)

$$\vec{j}_b = e \vec{v}_b$$

→ corrente, ou densidade de corrente, do buraco (elétron faltante) na BV



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 $\mathcal{E}(\vec{k}) \times \vec{k}$:

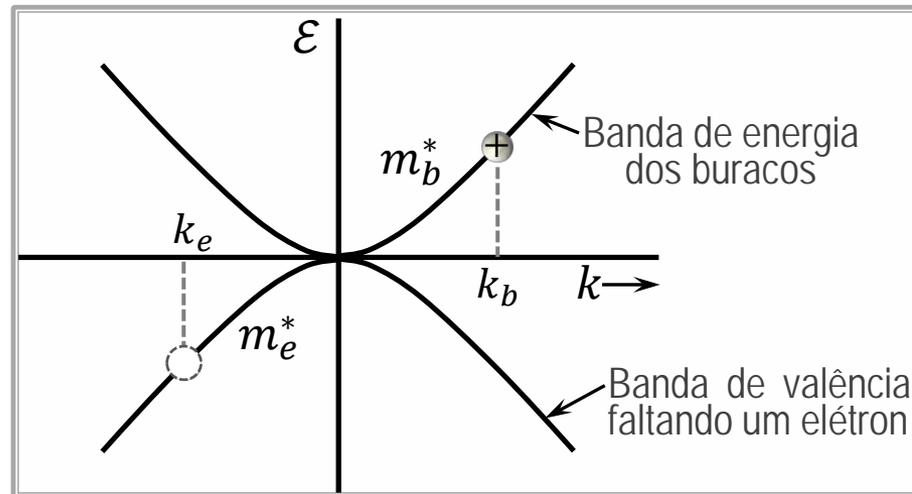
$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\vec{k}}^2 \mathcal{E}(\vec{k})$$

Semicondutores: Propriedades dos Buracos

Em geral, $\varepsilon(\vec{k})$ não é isotrópico em 3D. Assim, se a superfície de energia considerada for anisotrópica, a massa efetiva será um tensor dependente da direção e, generalizando, temos que

$$\left[\frac{1}{m^*} \right]_{\mu\nu} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \varepsilon(\vec{k})}{dk_\mu dk_\nu}$$

Como as curvaturas das bandas de valência e de buracos são contrárias, definimos as massas efetivas do elétron faltante e do buraco como tendo sinais contrários para descrever a curvatura das faixas de energia onde os portadores se encontram $\therefore m_b^* = -m_e^*$



Semicondutores: Massa efetiva

A energia de um elétron livre (parábola) mostra que sua massa efetiva é a massa do elétron. Como a relação $\mathcal{E}(\vec{k}) \times \vec{k}$ para um semicondutor é bem diferente da do elétron livre, as massas efetivas são da ordem de 10 a 100 vezes menores que a massa do elétron livre. Podemos, também, pensar que nas excitações, os elétrons que passam para a BC deixando um buraco na BV são aqueles próximos ao TBV (transição TBV-FBC) e podemos, quase sem erro, aproximar, nessas regiões, a curva $\mathcal{E}(\vec{k}) \times \vec{k}$ por parábolas. Assim, ao redor dos extremos (mínimos e máximos) temos:

$$\mathcal{E}(k) = \mathcal{E}(k_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_x^2} (k_x - k_{0x})^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_y^2} (k_y - k_{0y})^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_z^2} (k_z - k_{0z})^2 + \dots$$

$$\text{ou } \mathcal{E}(k) = \mathcal{E}(k_0) + \frac{1}{2} \nabla_{\vec{k}}^2 \mathcal{E} \left(\vec{k} - \vec{k}_0 \right)^2 \rightarrow \text{superfícies isoenergéticas esféricas}$$

Ponto Γ (energia E_C) $\Rightarrow k_{0x} = k_{0y} = k_{0z} \Rightarrow$ FBC \rightarrow ponto de mínimo (massa efetiva do elétron):

$$\mathcal{E}(k) = E_C + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_x^2} k_x^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_y^2} k_y^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_z^2} k_z^2$$

\downarrow \downarrow \downarrow

$$\frac{\hbar^2}{m_{ex}^*} \quad \frac{\hbar^2}{m_{ey}^*} \quad \frac{\hbar^2}{m_{ez}^*}$$

Semicondutores: Massa efetiva

$$\mathcal{E}(k) = E_C + \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{k_x^2}{m_{ex}^*} + \frac{k_y^2}{m_{ey}^*} + \frac{k_z^2}{m_{ez}^*} \right]$$

Se as três direções forem equivalentes, então $m_{ex}^* = m_{ey}^* = m_{ez}^*$ e

$$\mathcal{E}(k) = E_C + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*}$$

massa efetiva do elétron na BC

→ O elétron na BC se comporta como uma partícula livre com carga $-e$ e massa efetiva m_c^* (associada à curvatura de $\mathcal{E} \times k$).

Analogamente, para o topo da banda de valência, no ponto Γ (zero de energia), ponto de máximo (massa efetiva do elétron faltante):

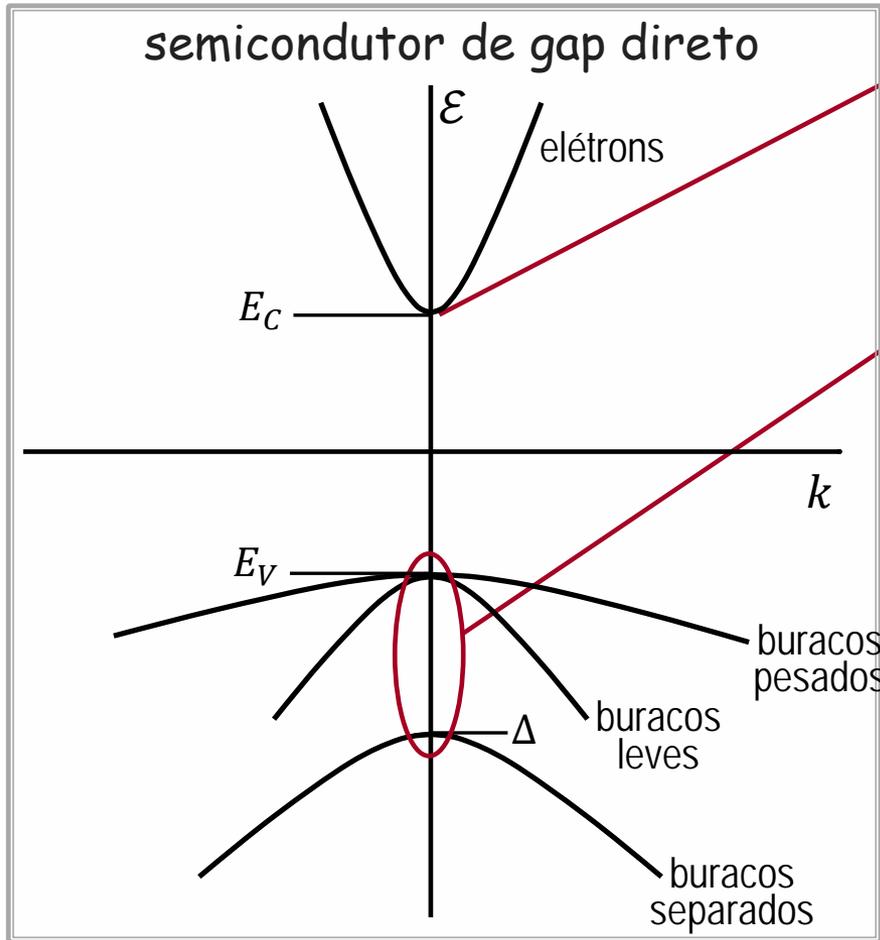
$$\mathcal{E}(k) = E_V - \frac{\hbar^2 k^2}{2(-m_e^*)} = E_V - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_v^*}$$

massa efetiva do buraco

massa efetiva do elétron faltante na BV

→ O buraco na BV se comporta como uma partícula livre com carga $+e$ e massa efetiva m_v^* (associada à curvatura de $\mathcal{E} \times k$ na banda de buracos).

Semicondutores: Massa efetiva



O extremo da BC é esférico e o elétron possui massa efetiva m_e^* :

$$\mathcal{E}_c = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}$$

A BV é caracterizada por três curvas na vizinhança do extremo. Em geral, duas delas são degeneradas, uma banda de buraco leve (*lh-light hole*: massa efetiva m_{lh}^*) e outra de buraco pesado (*hh-heavy hole*: massa efetiva m_{hh}^*) e a terceira é a banda de buracos separados (*soh-split-off hole*: massa efetiva m_{soh}^*), que se separa das outras duas bandas devido à interação spin-órbita, de energia Δ :

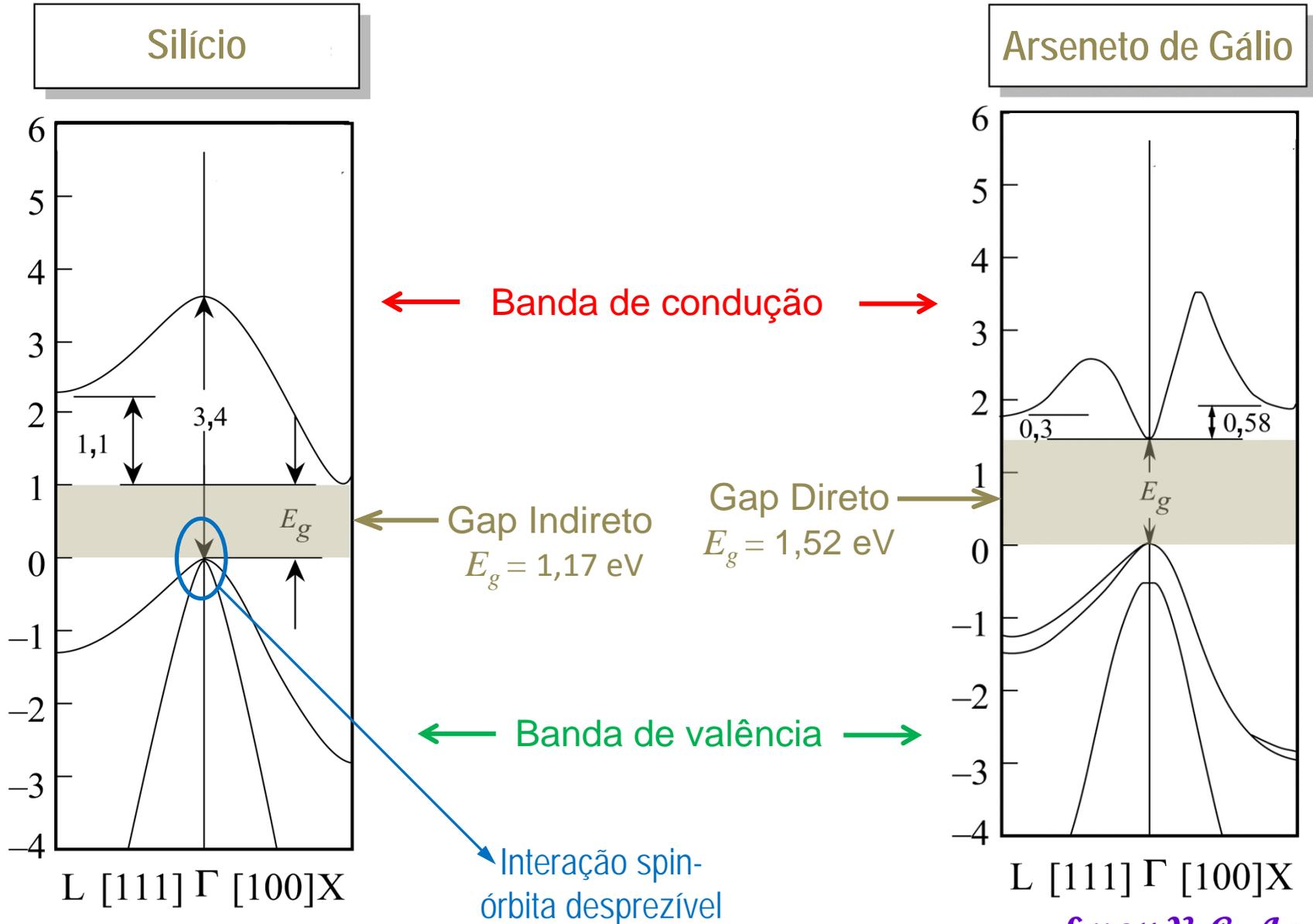
$$\mathcal{E}_v(lh) = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{lh}^*}$$

$$\mathcal{E}_v(hh) = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{hh}^*}$$

$$\mathcal{E}_v(soh) = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{soh}^*}$$

Material	E_g (eV)	m_e^*	m_{lh}^*	m_{hh}^*
GaAs	1,52	0,067	0,082	0,45
InAs	0,42	0,023	0,025	0,41
InSb	0,24	0,014	0,016	0,40

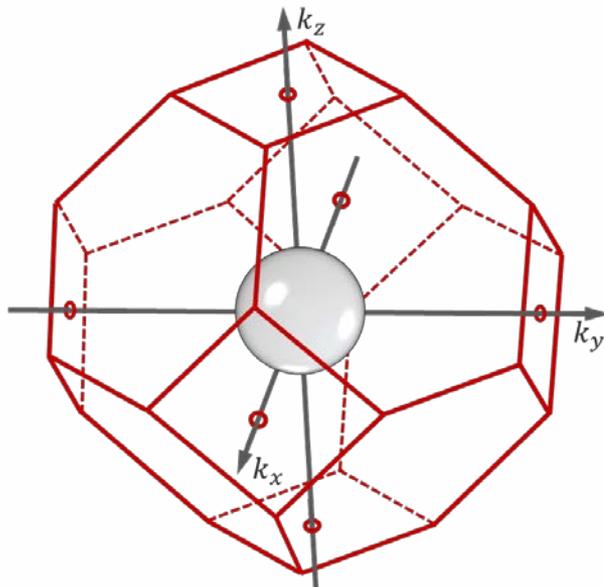
Estrutura de bandas de energia: Semicondutores



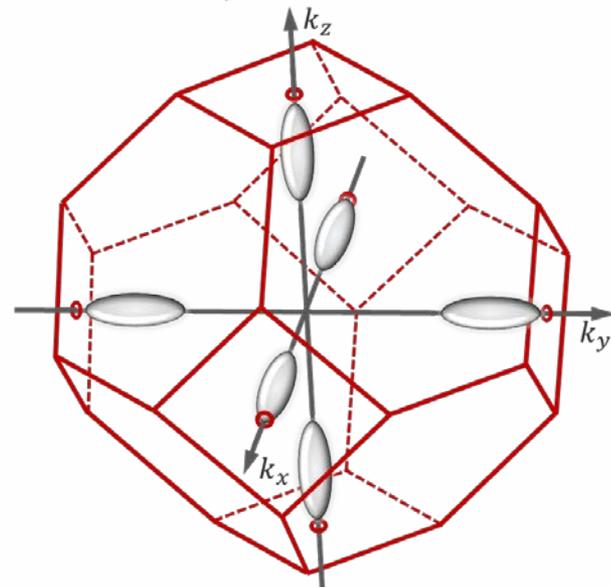
Estrutura de bandas de energia: Semicondutores

O mínimo da banda de condução no GaAs é no ponto Γ , totalmente isotrópico, e as superfícies de energia constante são esféricas. Para o Si, o mínimo da banda de condução está situado longe do centro da 1ª ZB, na direção Γ -X, e as superfícies de energia constante são aproximadamente elipsóides de rotação em torno dos seis eixos Γ -X.

GaAs: E_g direto direção Γ - Γ



Si: E_g indireto direção Γ -X



Semicondutores intrínsecos:

Densidade de portadores de carga

Para determinar o número de portadores de carga, ou sua densidade, em um semiconductor intrínseco, devemos lembrar que eles são elétrons (-e) na BC e buracos (+e) na BV.

Se $f(\varepsilon)$ é a probabilidade de um estado estar ocupado por elétrons na FC, então $1 - f(\varepsilon)$ é a probabilidade de um estado estar vazio de elétrons na FV ou a probabilidade de um estado estar ocupado por buracos. Sendo $G(\varepsilon)d\varepsilon$ o número de estados permitidos entre ε e $\varepsilon + d\varepsilon$, então o número de estados ocupados, ou o número de elétrons na BC em uma dada temperatura é

$$n_C(T) = \int_{E_C}^{\infty} G_C(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad \text{com} \quad f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \mu)}}$$

e o número de estados ocupados, ou o número de buracos na BV em uma dada temperatura é

$$p_V(T) = \int_{-\infty}^{E_V} G_V(\varepsilon) [1 - f(\varepsilon)] d\varepsilon$$

Semicondutores intrínsecos:

Densidade de portadores de carga

Para elétrons livres tínhamos $\mathcal{D}(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2}m^{3/2}\varepsilon^{1/2}}{\pi^2\hbar^3}$.

A relação de dispersão para elétrons na BC é $\varepsilon - E_C = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*}$.

A relação de dispersão para buracos na BV é $E_V - \varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_v^*}$. Então

$$g_C(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2} m_c^{*3/2} (\varepsilon - E_C)^{1/2}}{\pi^2 \hbar^3} \quad \text{e} \quad g_V(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2} m_v^{*3/2} (E_V - \varepsilon)^{1/2}}{\pi^2 \hbar^3}$$

Temos também que: $1 - f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon)}}$

Obs.: elétrons e buracos contribuem para a corrente elétrica à $T \neq 0$. Tal corrente, entretanto, não é utilizável em dispositivos semicondutores e, em geral, são um aborrecimento, pois os portadores intrínsecos são uma fonte de limitação para operação a altas temperaturas, pois não podem ser controlados. Uma maneira controlada de introduzir portadores é através da dopagem, a qual permite uma variação na concentração de portadores de 10^{14} cm^{-3} a 10^{20} cm^{-3} .

Semicondutores intrínsecos:

Densidade de portadores de carga

1. Elétrons na BC:

$$n_C(T) = \frac{\sqrt{2} m_c^{*3/2} (k_B T)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_{E_C}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{k_B T} \left[\frac{\varepsilon - E_C}{k_B T} \right]^{1/2} \left[\frac{1}{1 + e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T}} \right]$$

2. Buracos na BV:

$$p_V(T) = \frac{\sqrt{2} m_v^{*3/2} (k_B T)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_{-\infty}^{E_V} \frac{d\varepsilon}{k_B T} \left[\frac{E_V - \varepsilon}{k_B T} \right]^{1/2} \left[\frac{1}{1 + e^{(\mu - \varepsilon)/k_B T}} \right]$$

Mudança de variáveis:

Elétrons:		Buracos:	
$\frac{\varepsilon - E_C}{k_B T} = \xi_1$	$\varepsilon \rightarrow \infty \Rightarrow \xi_1 \rightarrow \infty$	$\frac{E_V - \varepsilon}{k_B T} = \xi_2$	$\varepsilon \rightarrow -\infty \Rightarrow \xi_2 \rightarrow \infty$
$\frac{d\varepsilon}{k_B T} = d\xi_1$	$\eta_1 = \frac{\mu - E_C}{k_B T}$	$-\frac{d\varepsilon}{k_B T} = d\xi_2$	$\eta_2 = \frac{E_V - \mu}{k_B T}$
$\varepsilon = E_C \Rightarrow \xi_1 = 0$	$\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} = \xi_1 - \eta_1$	$\varepsilon = E_V \Rightarrow \xi_2 = 0$	$\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T} = \xi_2 - \eta_2$

Semicondutores intrínsecos:

Densidade de portadores de carga

1. Elétrons na BC:

$$n_C(T) = \frac{\sqrt{2} (m_c^* k_B T)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty d\xi_1 \xi_1^{1/2} \left[\frac{1}{1 + e^{(\xi_1 - \eta_1)}} \right]$$

2. Buracos na BV:

$$p_V(T) = \frac{\sqrt{2} (m_v^* k_B T)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty d\xi_2 \xi_2^{1/2} \left[\frac{1}{1 + e^{(\xi_2 - \eta_2)}} \right]$$

Considerações sobre o potencial químico μ

Para $T = 0$, como temos a BV totalmente preenchida e a BC totalmente vazia, com E_g entre elas, o potencial químico se situa exatamente em $E_g/2$. Para $T \neq 0$, como o número de portadores de carga na BV é igual ao número de portadores de carga na BC, então para semicondutores intrínsecos temos que $n_C(T) = p_V(T)$. Com essa consideração, a variação da posição do potencial químico μ com T pode ser desprezada e podemos considerar que ele se situa em $E_g/2$.

Semicondutores intrínsecos:

Densidade de portadores de carga

Para temperatura ambiente temos que $k_B T \approx 0,025$ eV. Como $E_g \approx 1 - 3$ eV, então $E_g \gg k_B T$, o que leva à: $\mu - E_C \gg k_B T$ e $E_V - \mu \gg k_B T$ (limite de se-micondutores não degenerados, onde $n_C(T) = p_V(T) \leq 10^{16}$ cm⁻³). Utilizando este limite, as integrais em $n_C(T)$ e $p_V(T)$ ficam:

$$I_i = \int_0^{\infty} d\xi_i \xi_i^{1/2} e^{-(\xi_i - \eta_i)} = \Gamma(3/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{\eta_i}$$

E temos:

$$n_C(T) = \frac{1}{4} \left[\frac{2m_c^* k_B T}{\pi \hbar^2} \right]^{3/2} e^{-\frac{(E_C - \mu)}{k_B T}} = N_C(T) e^{-\frac{(E_C - \mu)}{k_B T}}$$

$$p_V(T) = \frac{1}{4} \left[\frac{2m_V^* k_B T}{\pi \hbar^2} \right]^{3/2} e^{-\frac{(\mu - E_V)}{k_B T}} = P_V(T) e^{-\frac{(\mu - E_V)}{k_B T}}$$

Semicondutores intrínsecos:

Densidade de portadores de carga

Sendo m_0 a massa do elétron livre e $T_0 = 300\text{K}$, podemos multiplicar as expressões anteriores por $[m_0/m_0]^{3/2}$ e $[T_0/T_0]^{3/2}$ e escrever

$$N_C(T) = 2,5 \left[\frac{m_c^*}{m_0} \right]^{3/2} \left[\frac{T}{300\text{K}} \right]^{3/2} \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

$$P_V(T) = 2,5 \left[\frac{m_v^*}{m_0} \right]^{3/2} \left[\frac{T}{300\text{K}} \right]^{3/2} \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

Como o potencial químico μ não é conhecido, em geral o que se faz é encontrar o produto $n_C(T)p_V(T)$, que é independente de μ :

$$n_C(T)p_V(T) = N_C(T)P_V(T) e^{-\frac{E_g}{k_B T}} = 4 \left[\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right]^3 (m_c^* m_v^*)^{3/2} e^{-\frac{E_g}{k_B T}} \quad (E_g = E_C - E_V)$$

“Lei da ação das massas”

Semicondutores intrínsecos:

Densidade de portadores de carga

Para um semicondutor intrínseco temos, ainda, que $n_c(T) = p_v(T)$. Usando esta igualdade podemos encontrar uma expressão para $\mu(T)$. Chamando $n_c(T) = n_i$, $p_v(T) = p_i$ e utilizando a lei da ação das massas temos

$$n_c(T)p_v(T) = n_i p_i = n_i^2 = p_i^2 = N_C(T)P_V(T) e^{-\frac{E_g}{k_B T}} = 4 \left[\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right]^3 (m_c^* m_v^*)^{3/2} e^{-\frac{E_g}{k_B T}}$$

$$n_i = p_i = 2 \left[\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right]^{2/3} (m_c^* m_v^*)^{3/4} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}$$

densidade de portadores de carga em um semicondutor intrínseco

Exemplo: Consideremos, por simplicidade, $m_c^* = m_v^* = 0,1m_0$, para $T = 300\text{K}$.

Si: $E_g = 1,0 \text{ eV}$:

$$N_C(T) = P_V(T) = 2,5 (0,1)^{3/2} \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \\ \cong 0,08 \times 10^{19} \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

$$n_i = p_i = [(10^{18})^2]^{1/2} e^{-\frac{1,0}{2(0,025)}} \cong 2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$$

$$\text{Se } T = 1000\text{K} \Rightarrow n_i = p_i \cong 1,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

Ge: $E_g = 0,7 \text{ eV}$:

$$n_i = p_i \cong 10^{12} \text{ cm}^{-3}$$

(≈ 1000 vezes o nº de portadores do Si)

Diamante: $E_g = 5,0 \text{ eV}$:

$$n_i = p_i \cong 10^{-26} \text{ cm}^{-3} \text{ (isolante)}$$

Semicondutores intrínsecos

Vamos encontrar o potencial químico no caso intrínseco: μ_i

$$n_i = 2 \left[\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right]^{2/3} (m_c^* m_v^*)^{3/4} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} = \frac{1}{4} \left[\frac{2m_c^* k_B T}{\pi \hbar^2} \right]^{3/2} e^{-\frac{(E_C - \mu_i)}{k_B T}}$$

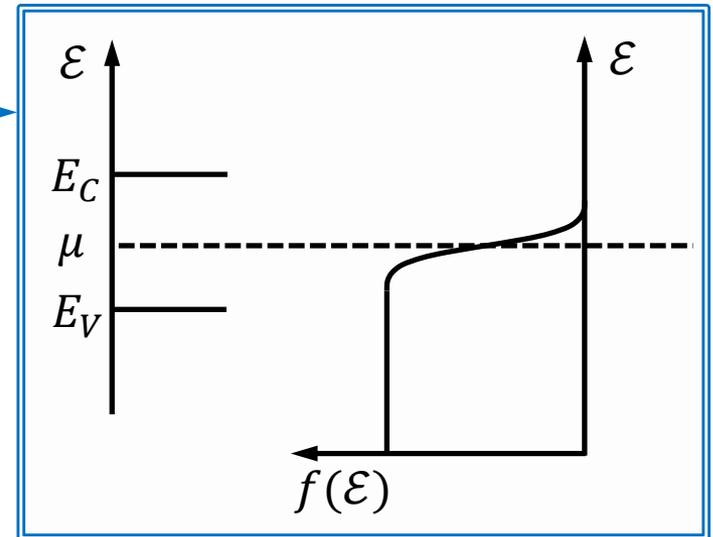
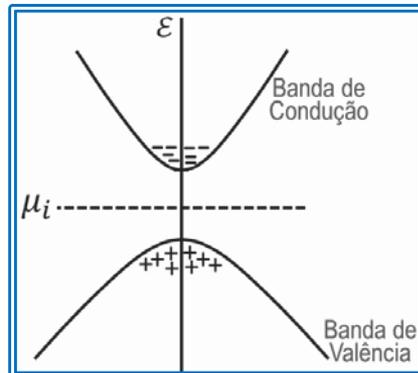
$$8 \left(\frac{1}{2} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{2} \right)^{3/2} (m_c^* m_v^*)^{3/4} \left(\frac{1}{m_c^*} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} = e^{-\frac{(E_C - \mu_i)}{k_B T}}$$

$$\ln \left\{ \left(\frac{m_v^*}{m_c^*} \right)^{3/4} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \right\} = \ln \left\{ e^{-\frac{(E_C - \mu_i)}{k_B T}} \right\} \Rightarrow \frac{3}{4} k_B T \ln \left(\frac{m_v^*}{m_c^*} \right) - \frac{E_g}{2} + E_C - \mu_i$$

Tomando $E_V = 0$,
então $E_C = E_g$

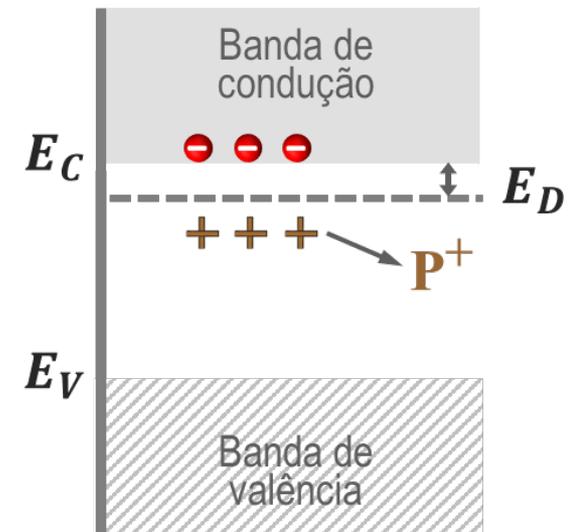
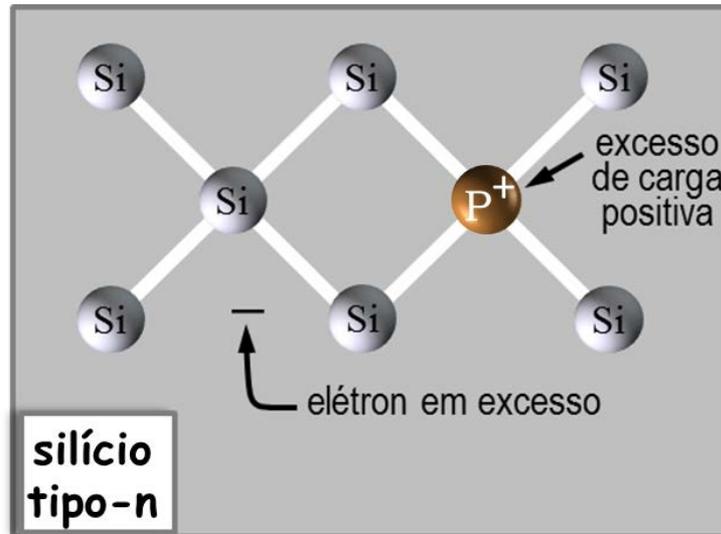
$$\mu_i = \frac{E_g}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \left(\frac{m_v^*}{m_c^*} \right)$$

$$T = 0 \Rightarrow \mu_i = \frac{E_g}{2}$$



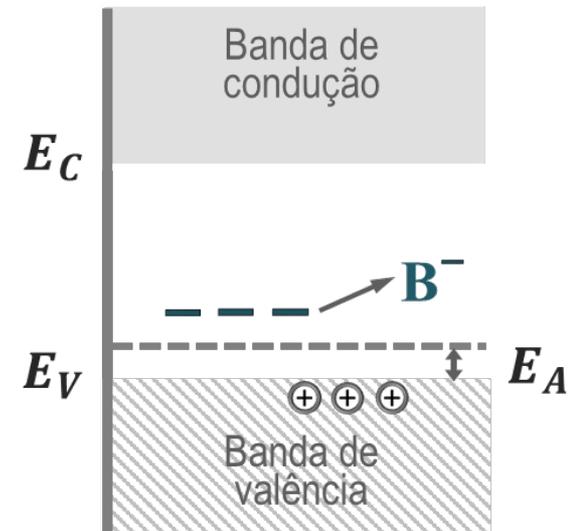
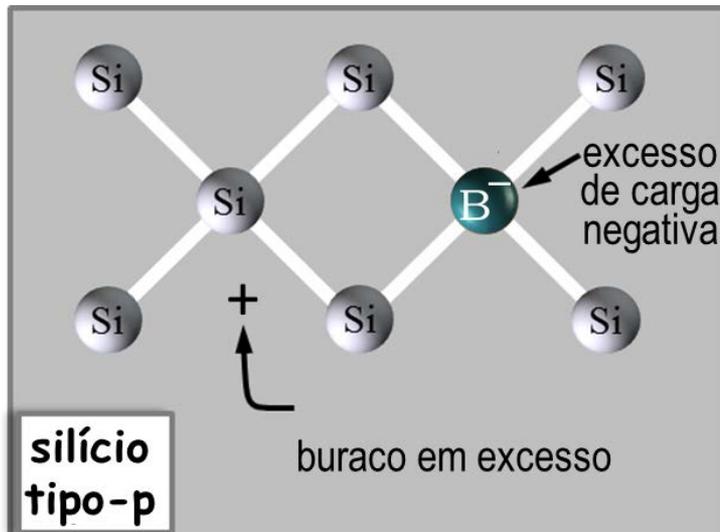
Semicondutores dopados: Si

Silício tipo-n: São materiais dopados com impurezas substitucionais que tenham um elétron de valência a mais que o átomo hospedeiro. Por exemplo, P ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$) em Si ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$). Esse elétron a mais é fracamente localizado no íon, sendo facilmente excitado para a banda de condução, passando a pertencer ao cristal. Entretanto, ele sem- te a presença do caroço positivo (núcleo + elétrons internos) do qual ele provém, pois os outros sítios são neutros. Existe uma interação eletrostática entre o P^+ e o elétron, blindada pela constante dielétrica do meio (rede), gerando o potencial responsável pela introdução do nível de energia E_D da impureza doadora. Este nível situa- se no gap do material, próximo ao fundo da banda de condução.



Semicondutores dopados: Si

Silício tipo-p: São materiais dopados com impurezas substitucionais que tenham um elétron de valência a menos que o átomo hospedeiro. Por exemplo, B ($1s^2 2s^2 2p^1$) em Si ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$). Esse elétron a menos, ou buraco, é fracamente localizado no íon, sendo facilmente excitado para a banda de valência, passando a pertencer ao cristal. Entretanto, ele sente a presença do caroço negativo (núcleo + elétrons internos) do qual ele provém, pois os outros sítios são neutros. Existe uma interação eletrostática entre o B^- e o buraco, blindada pela constante dielétrica do meio (rede), gerando o potencial responsável pela introdução do nível de energia E_A da impureza aceitadora. Este nível situa-se no gap do material, próximo ao topo da banda de valência.



Semicondutores dopados tipo-n

A energia de ligação da impureza doadora pode ser estimada utilizando-se a teoria de Bohr do átomo de hidrogênio levando em conta tanto a constante dielétrica do meio quanto a massa efetiva do elétron na rede periódica do cristal. A energia de ligação e o raio de Bohr do estado fundamental do átomo de hidrogênio são

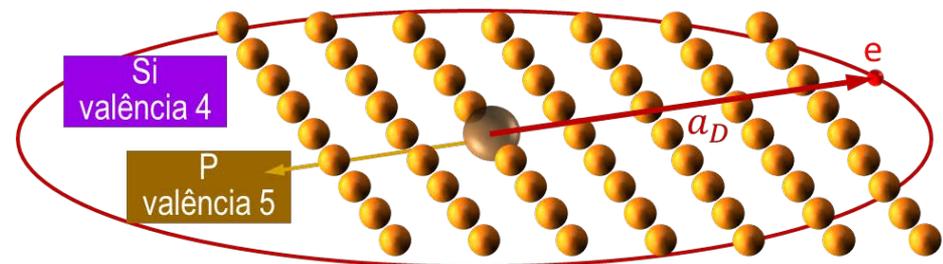
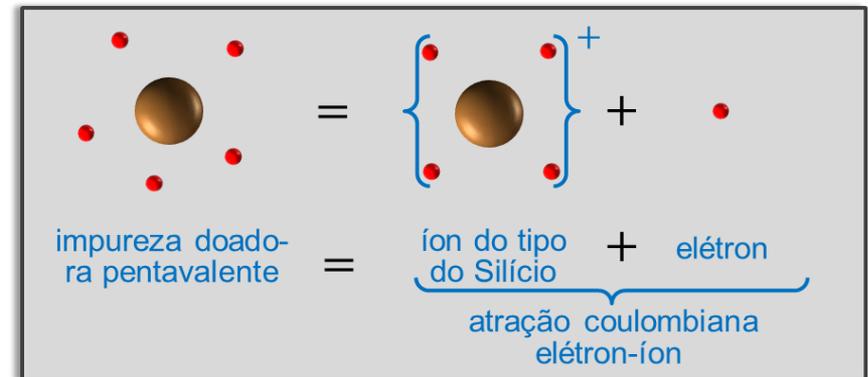
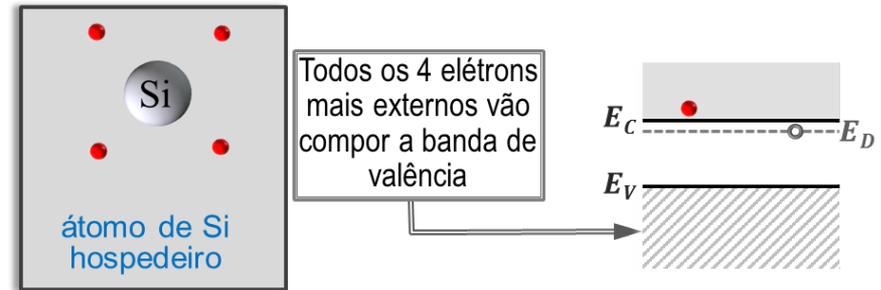
$$E_\ell = -\frac{e^4 m_0}{2(4\pi\epsilon_0 \hbar)^2} = 13,6 \text{ eV};$$

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m_0} = 0,53 \text{ \AA}$$

Assim, a energia de ionização e o raio de Bohr do doador no material semiconductor são:

$$E_D = E_C - 13,6 \left(\frac{m_c^*}{m_0}\right) \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon}\right)^2 \text{ eV}$$

$$a_D = 0,53 \left(\frac{m_0}{m_c^*}\right) \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0}\right) \text{ \AA}$$

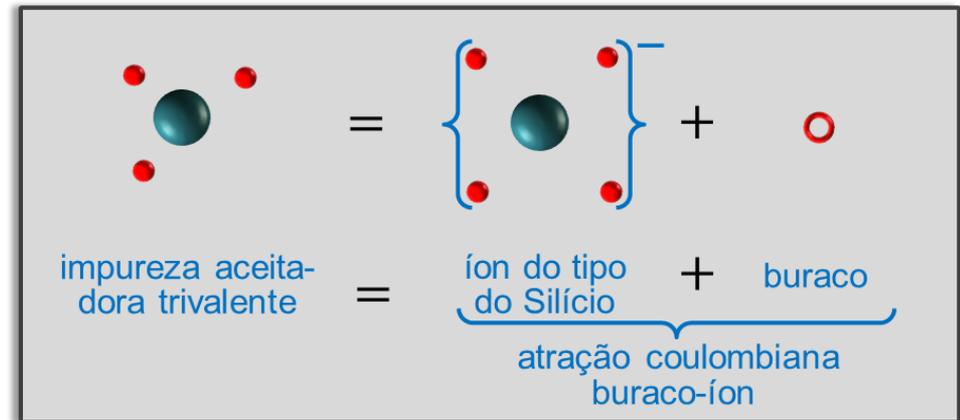
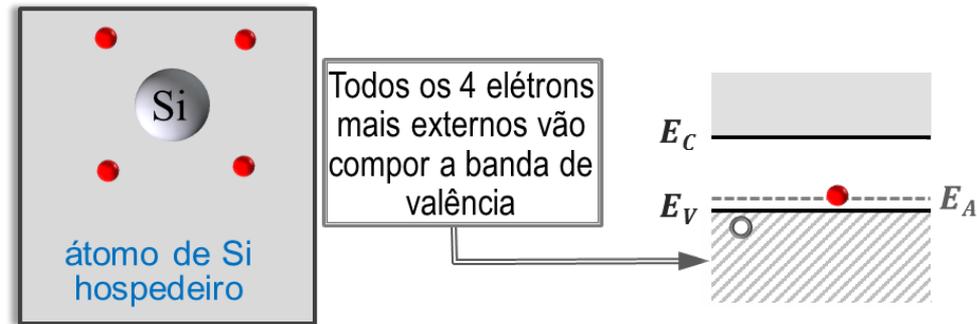
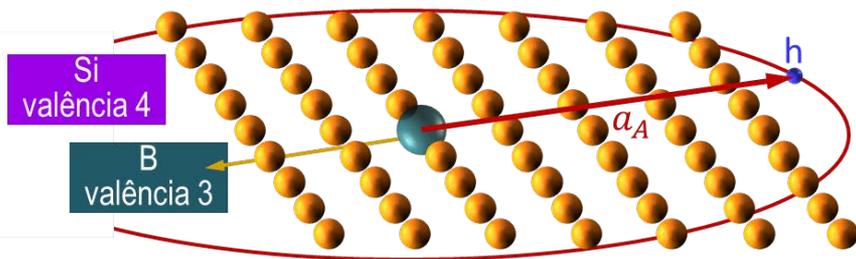


Semicondutores dopados tipo-p

A estimativa do valor da energia de ligação da impureza aceitadora não é tão simples quanto a da doadora pois, em geral, o estado aceitador introduz níveis de energia degenerados. Entretanto, estimaremos a energia de ligação de modo análogo ao feito para a impureza doadora, e a energia de ionização do aceitador no material semiconductor e seu raio de Bohr são:

$$E_A = E_V + 13,6 \left(\frac{m_c^*}{m_0} \right) \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon} \right)^2 \text{ eV}$$

$$a_A = 0,53 \left(\frac{m_0}{m_c^*} \right) \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0} \right) \text{ \AA}$$



Semicondutores dopados

Em geral, o valor da constante dielétrica de semicondutores varia entre 9 e 20. Tomando $\varepsilon = 10 \varepsilon_0$ e $m_c^* = 0,1 m_0$ (isotrópico), a estimativa dos valores da energia de ligação e do raio de Bohr de uma impureza doadora é:

$$E_D = E_C - 13,6 (0,1)(0,1)(0,1) = E_C - 0,0136 \text{ eV} \approx E_C - 15 \text{ meV}$$

\Rightarrow energias de ionização da ordem de meV

$$a_D = 0,53(10) (10) = 53 \text{ \AA} \Rightarrow \text{órbita do elétron da ordem de } 10\text{-}20$$

vezes o valor do parâmetro de rede típico desses materiais.

➤ **Comentário:** Apesar do modelo de Bohr não levar em conta a identidade da impureza, ele pode ser aplicado qualitativamente para elétrons e buracos.

Energias de ionização de doadores (em meV)			
	P	As	Sb
Si	45,0	49,0	39,0
Ge	12,0	12,7	9,6

Energias de ionização de aceitadores (em meV)				
	B	Al	Ga	In
Si	45,0	57,0	65,0	16,0
Ge	10,4	10,2	10,8	11,2