

Rede unidimensional de periodicidade a :

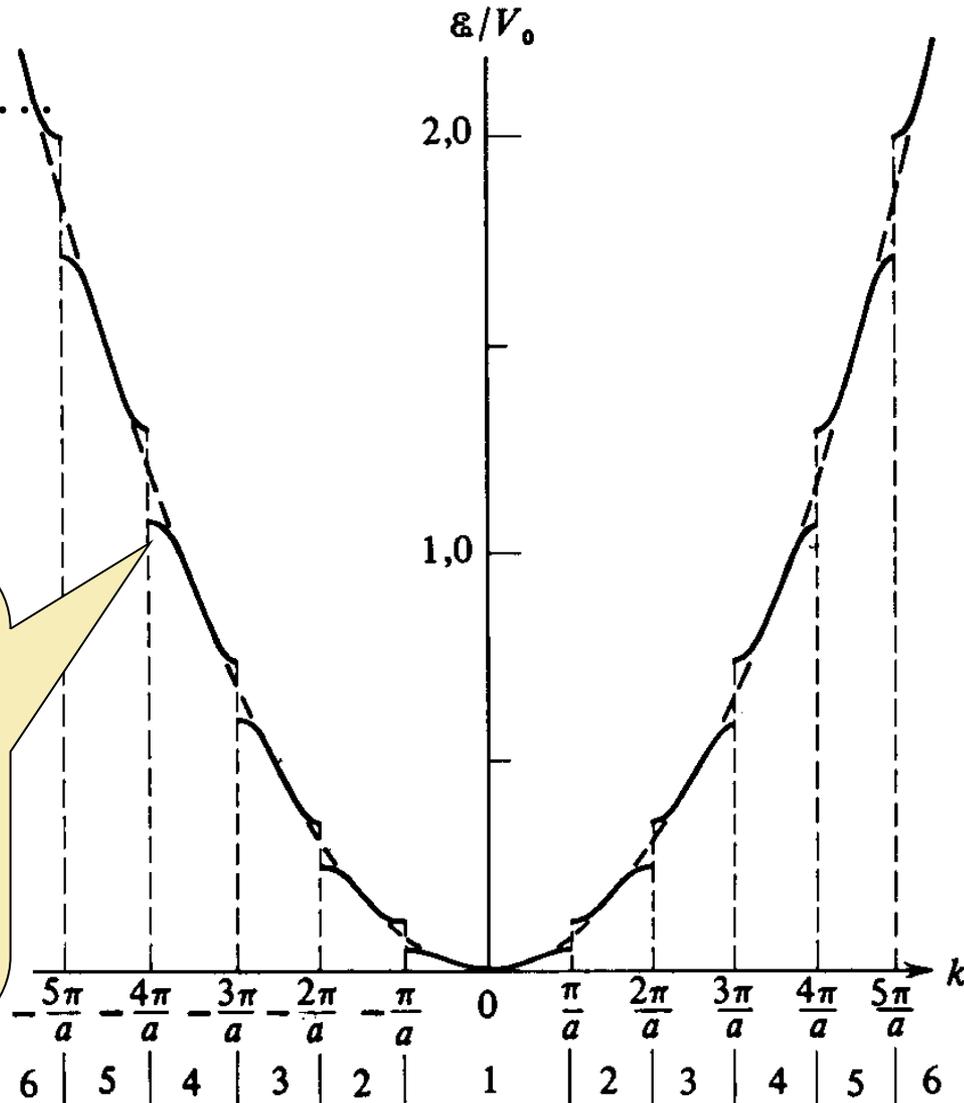
Descontinuidades em

$$k = \pm \frac{\pi}{a}, \pm \frac{2\pi}{a}, \pm \frac{3\pi}{a}, \dots$$

Concordam com o resultado obtido com base no número de estados da banda! (transparência 15)

Podemos entender os intervalos proibidos como resultado da reflexão parcial da onda progressiva pelas sucessivas barreiras. Ondas refletidas em fase $\Rightarrow 2a = \lambda, 2\lambda, 3\lambda, \dots$

Número da zona de Brillouin



Bandas de energia

Para entendermos melhor como aparecem 2 valores de energia para o mesmo k , vamos considerar a situação em que a amplitude da onda refletida é igual à da incidente: $e^{ikx} = e^{i\pi x/a}$ (incidente) e $e^{-ikx} = e^{-i\pi x/a}$ (refletida).

A autofunção total é uma combinação linear de ambas, podendo ser:

$$\psi_+ = e^{i(\pi/a)x} + e^{-i(\pi/a)x} \propto \cos \frac{\pi}{a} x \quad \text{ou}$$

$$\psi_- = e^{i(\pi/a)x} - e^{-i(\pi/a)x} \propto \text{sen} \frac{\pi}{a} x$$

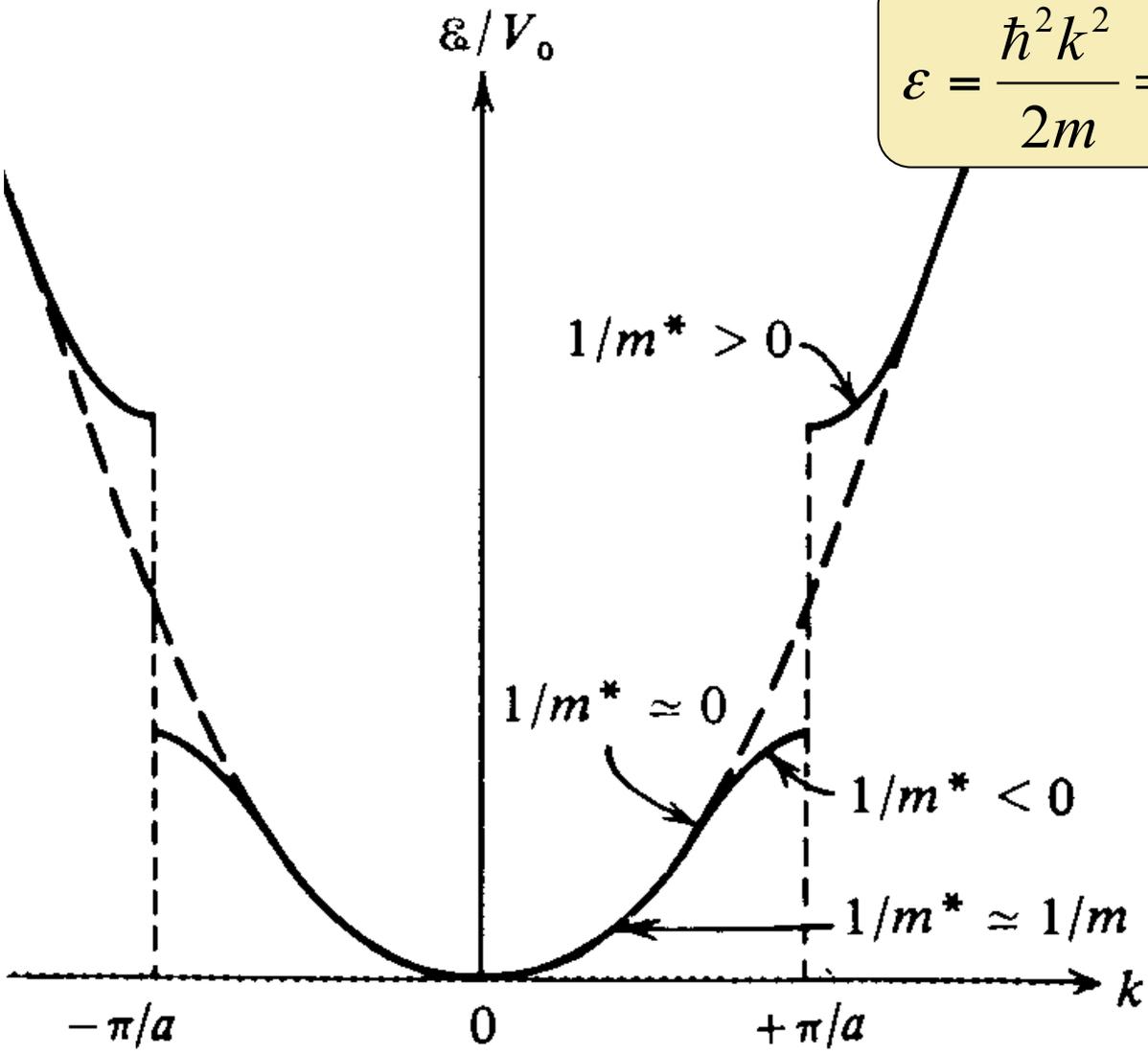
Em ambos os casos as ondas incidente e refletida têm a mesma amplitude e combinam-se formando uma onda estacionária.

Essas ondas estacionárias, no entanto, apresentam densidades de probabilidade muito diferentes em relação à posição dos íons da rede.

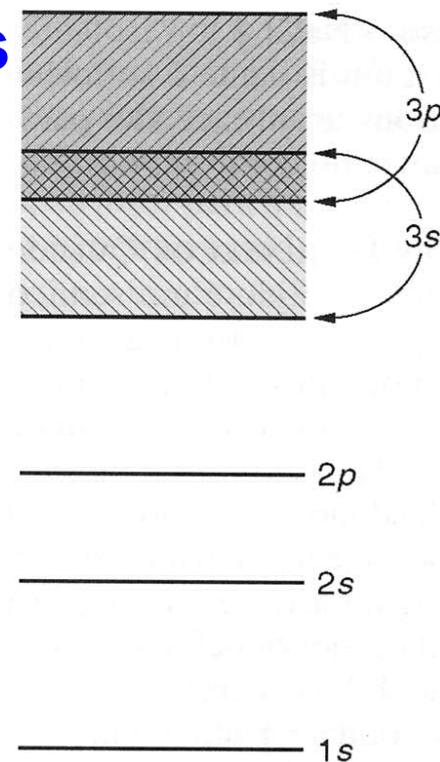
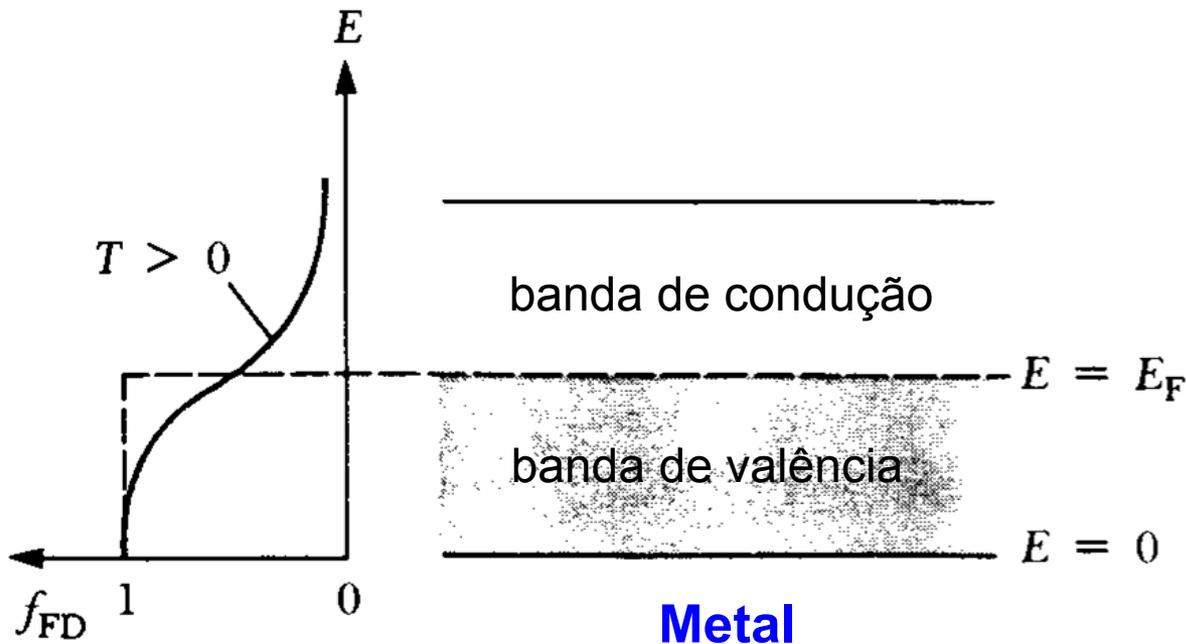
Uma tem máximo próximo às cargas positivas, enquanto a outra tem probabilidade nula nessa região. Dessa forma, uma apresenta energia mais baixa que a outra.

Massa efetiva: $\frac{1}{m^*} \equiv \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \varepsilon}{dk^2}$

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow \frac{d\varepsilon}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{m} \Rightarrow \frac{d^2 \varepsilon}{dk^2} = \frac{\hbar^2}{m}$$



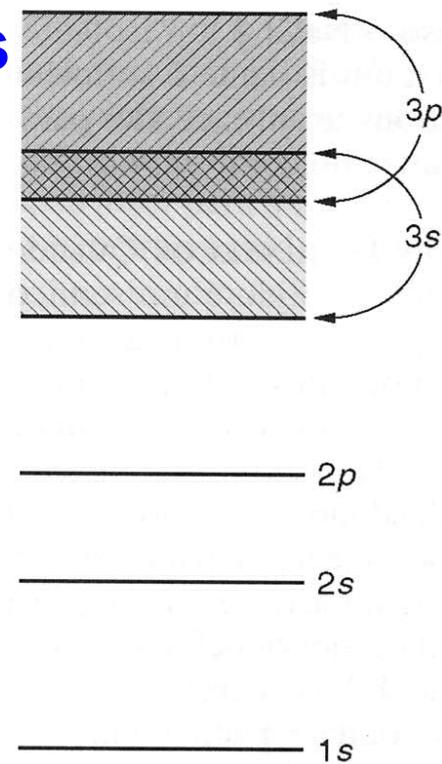
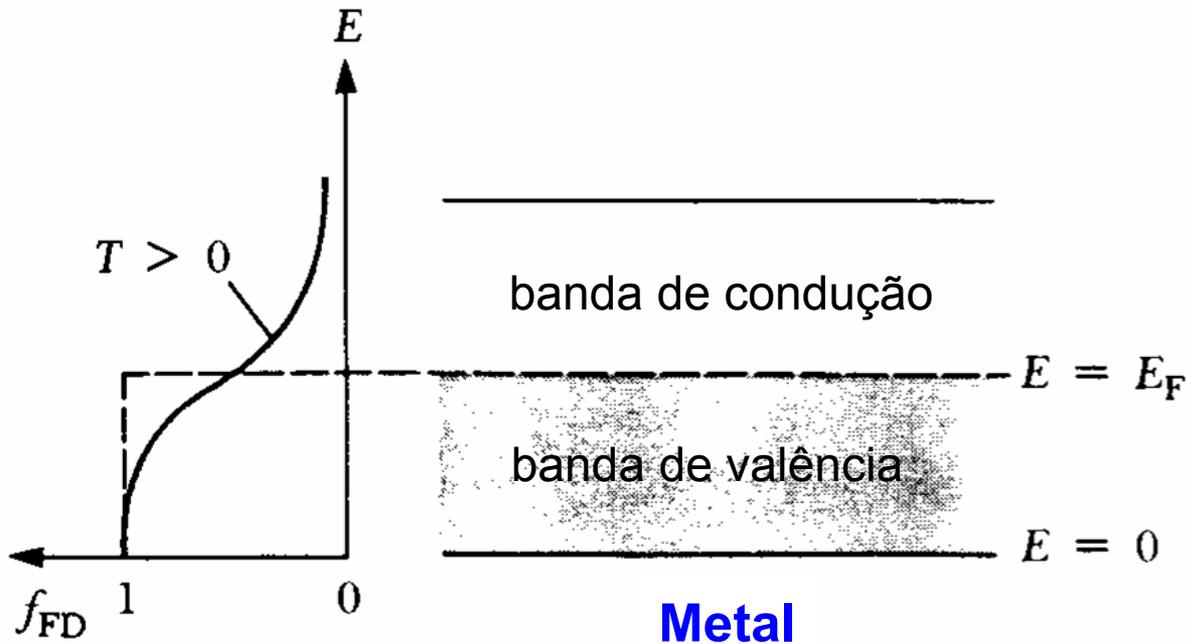
Condutores, isolantes e semicondutores



A razão de porque alguns materiais são condutores enquanto outros são isolantes está na ocupação e distribuição das bandas.

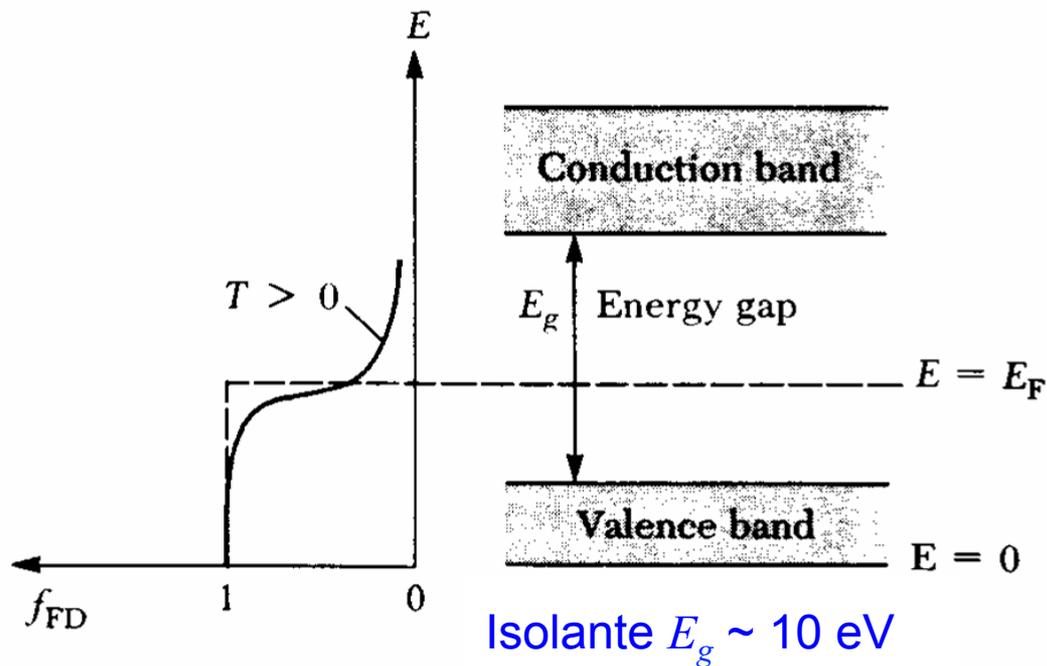
No Na, por exemplo, a banda correspondente ao orbital $3s$, que pode abrigar $2 e^-$, abriga apenas 1 . Com isso, há níveis disponíveis na banda para que os e^- possam aumentar suas energias ao serem acelerados.

Condutores, isolantes e semicondutores



Além disso, a banda do orbital $3p$ está desocupada e coincide parcialmente com o $3s$, permitido que os e^- passem de uma para outra.

O Mg, por sua vez, tem a banda $3s$ completa, mas a $3p$ também se superpõe a ela, fazendo do Mg um condutor.



Isolante $E_g \sim 10 \text{ eV}$

Quando um campo elétrico é suficientemente intenso para promover e^- para a banda de condução, ocorre a ruptura do dielétrico.

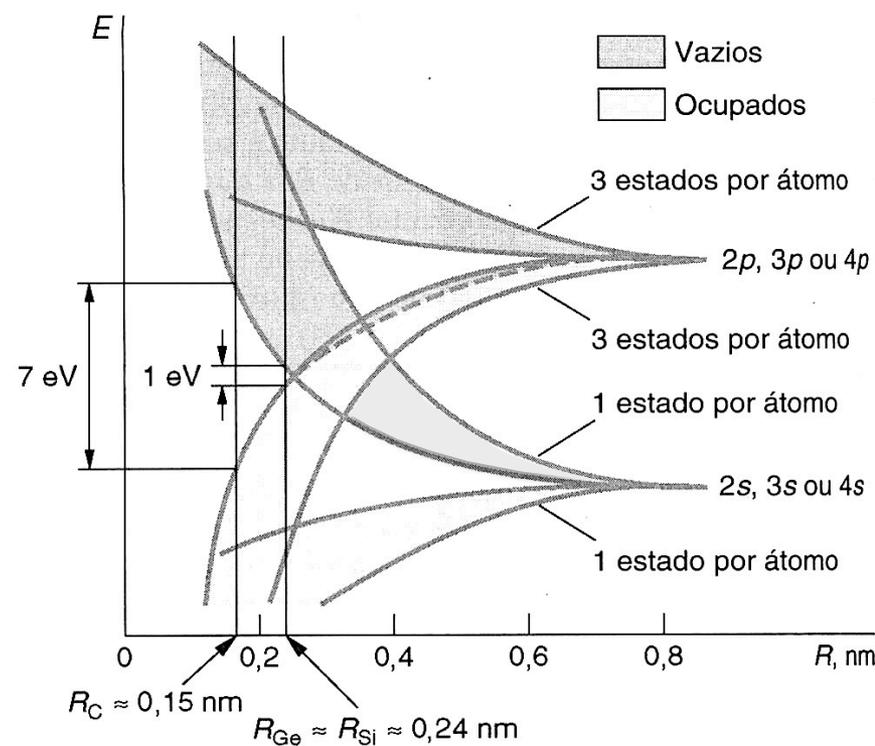
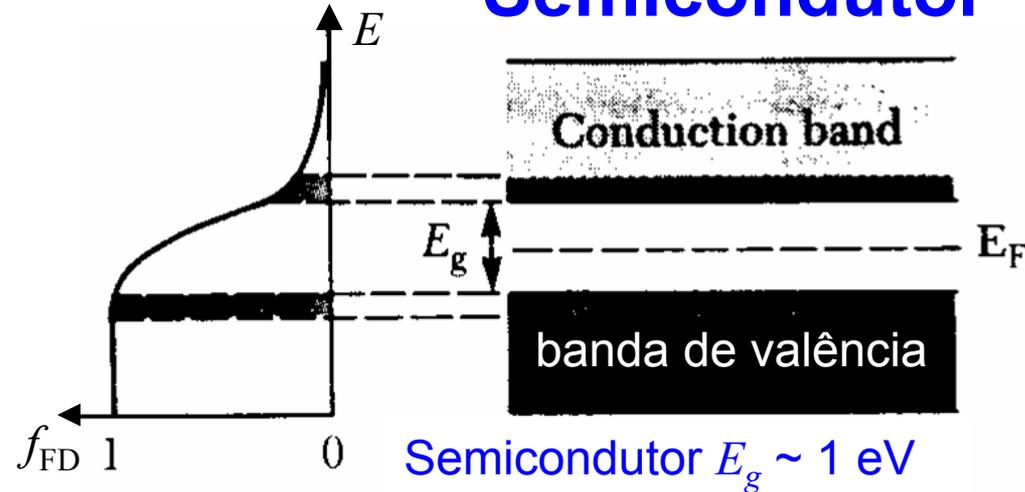
Isolante

Um sólido é considerado um isolante, quando sua banda de valência está completa e há uma separação, superior a $\sim 2 \text{ eV}$, até a primeira banda disponível, a banda de condução.

Quase todos os cristais iônicos são isolantes, pois ambos os íons têm suas camadas fechadas, como no caso do NaCl. A banda vazia mais próxima vem dos estados excitados dos íons Na^+ e Cl^- , que apresentam uma diferença de energia muito grande em relação à camada de valência.

A excitação térmica, ou mesmo os campos elétricos usualmente empregados, não são suficientes para conseguir promover um e^- da banda de valência para a de condução.

Semicondutor

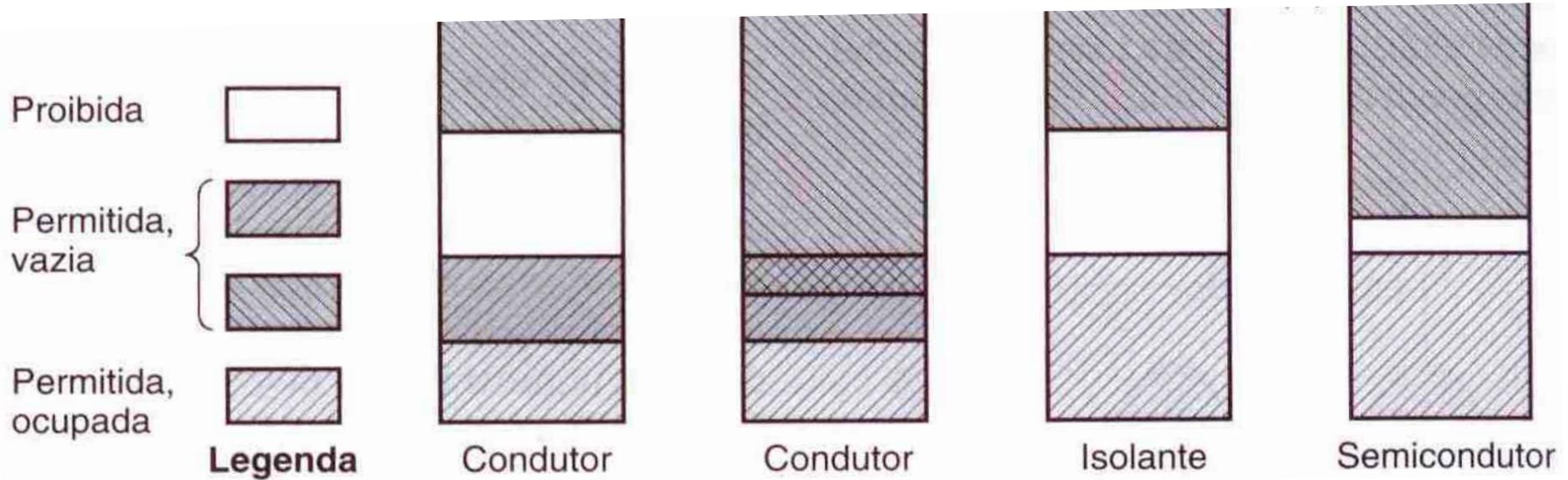


Quando a largura da banda proibida é pequena (menor que 2 eV), o sólido é considerado um semicondutor.

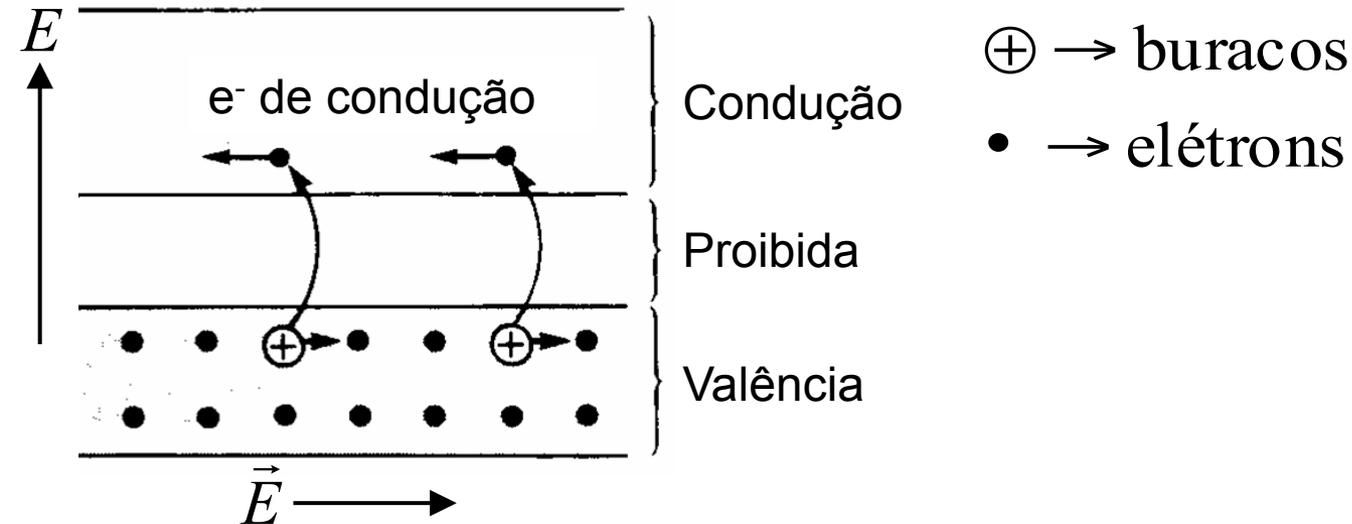
Consideremos o caso do C, que forma 4 ligações covalentes com outros C para formar o diamante. Dos 8 estados que o orbital híbrido sp tem, apenas 4 formam estados ligantes. Os outros 4 correspondem a autofunções espaciais antissimétricas, com energias mais altas. Esses estados vão dar origem às bandas de condução.

Dependendo da distância interatômica, a separação entre as bandas de valência e de condução pode fazer do material um isolante (caso do diamante) ou um semicondutor (caso do Si e do Ge).

Condutores, isolantes e semicondutores



Condução elétrica em semicondutores



Semicondutor intrínseco: semicondutor puro, sem impurezas que afetem a distribuição de e^- ou buracos.

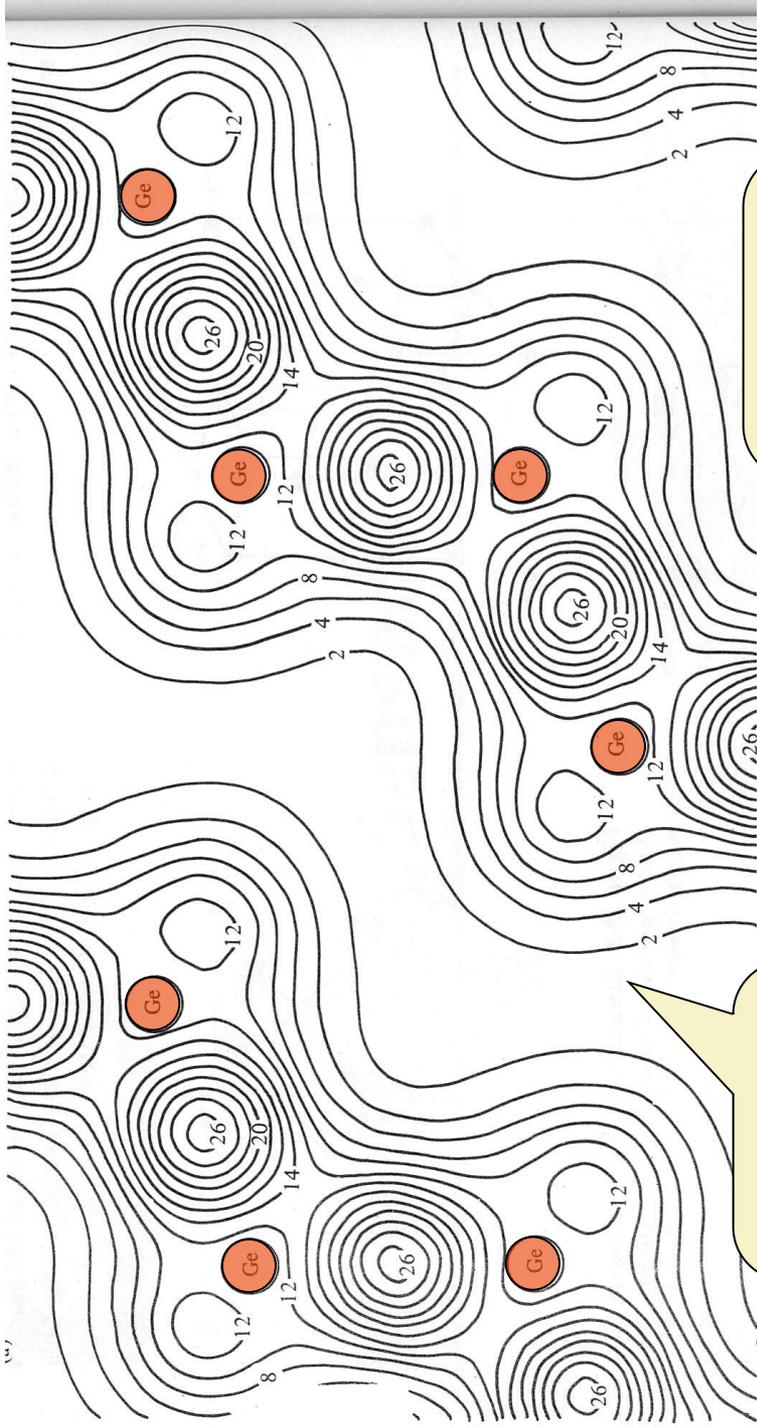
Um campo elétrico aplicado a um semicondutor produz condução elétrica devido ao movimento dos e^- na banda de condução, bem como dos buracos na banda de valência. No caso dos buracos, o movimento também se deve aos e^- , que, devido ao campo, ocupam sucessivamente a vacância deixada pelo e^- promovido à banda de condução, fazendo com que a vacância se desloque no sentido oposto.

Probabilidade de ocupação na banda de condução: $f_{\text{FD}}(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}$

$E - E_F$ (eV)	0,05	0,10	0,25	1,0	2,5	7,5
Múltiplo de kT	2	4	10	40	100	300
$f_{\text{FD}}(E)$	0,12	0,019	$5,1 \times 10^{-5}$	$6,5 \times 10^{-18}$	$1,1 \times 10^{-43}$	$1,3 \times 10^{-129}$

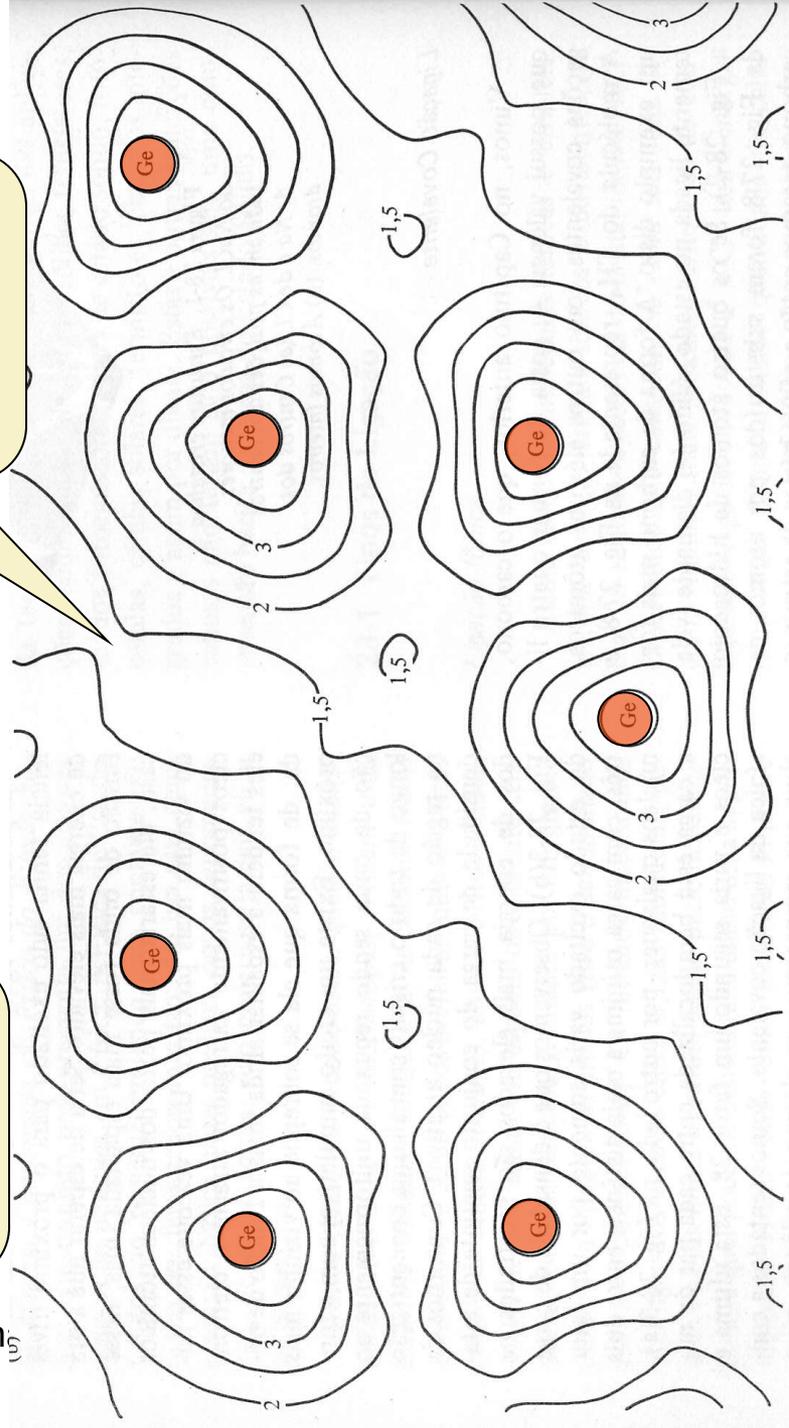
Tabela 10-5 Largura da banda proibida E_g e constante dielétrica κ para alguns semicondutores

Semicondutor	E_g (eV)		κ	Semicondutor	E_g (eV)		κ
	0 K	293 K			0 K	293 K	
Si	1,15	1,11	11,8	CdTe	1,56	1,44	10,2
Ge	0,74	0,67	15,9	PbS	0,28	0,37	17,0
Te	—	0,33	—	InP	1,41	1,27	12,4
GaAs	1,53	1,35	13,1	CdSe	1,85	1,74	10,1
InSb	0,23	0,16	17,8	GaP	2,40	2,24	11,1
ZnS	—	3,54	5,2	PbTe	0,19	0,25	30,1



Distribuição da densidade eletrônica dos e^- da banda de condução do Ge

Distribuição da densidade eletrônica dos e^- da banda de valência do Ge



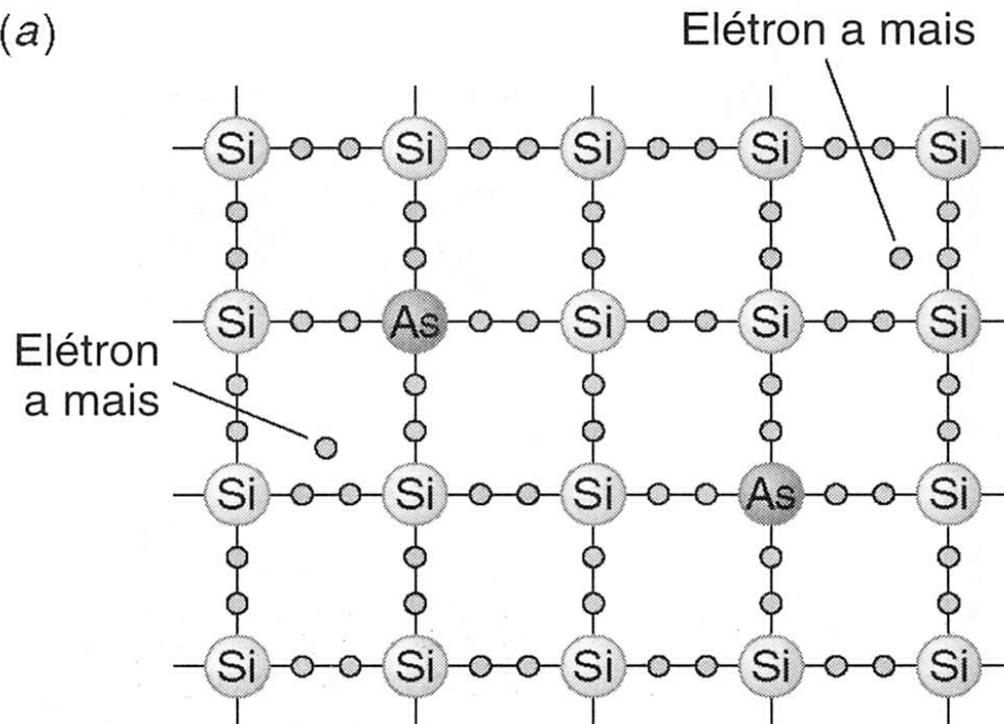
Dopagem de semicondutores

O processo de dopagem de semicondutores refere-se à adição, ao cristal intrínseco, de pequena quantidade de impureza, com propriedades adequadas, de forma a afetar o comportamento elétrico do semicondutor da maneira desejada.

Existem dopantes doadores e receptores, que produzem os semicondutores tipo n e tipo p , respectivamente.

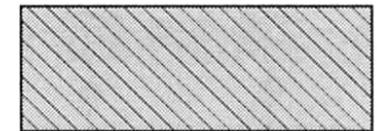
Tipo n – Si dopado com As (que tem valência 5)

(a)



$$E_g \sim 1 \text{ eV}$$
$$E_d \sim 0,05 \text{ eV}$$

(b) Banda de condução vazia

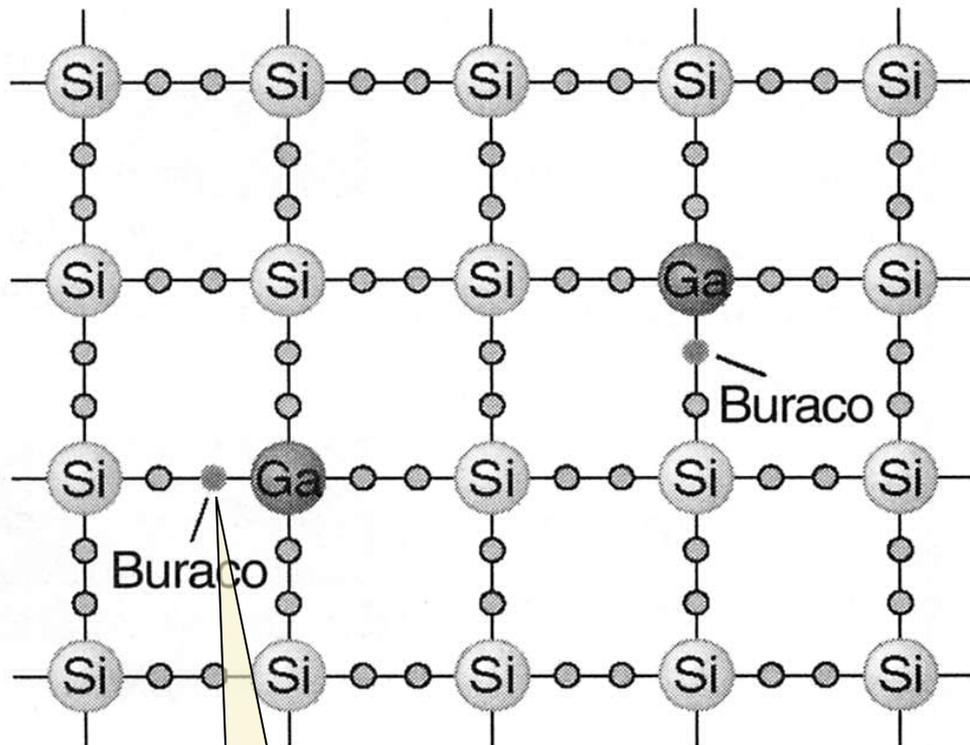


Níveis doadores



Banda de valência completa

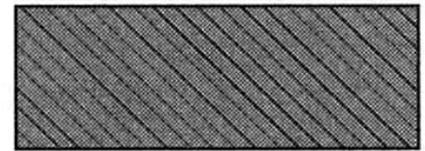
Tipo *p* – Si dopado com Ga (que tem valência 3)



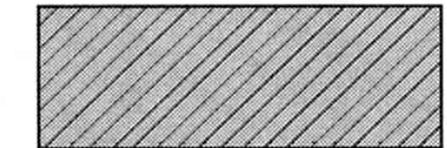
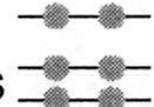
(b)

$$E_g \sim 1 \text{ eV}$$
$$E_a \sim 0,07 \text{ eV}$$

Banda de condução vazia



Níveis aceitadores



Banda de valência completa

Fixo!

Densidades típicas de dopantes (*n* ou *p*): 10^{13} a 10^{19} cm^{-3} .

EXEMPLO 13-3

Faça uma estimativa aproximada da energia de ligação do elétron doador do arsênico num cristal de germânio, levando em conta que a constante dielétrica do cristal de germânio vale $\kappa = 16$, e a massa efetiva do elétron $m^* = 0,2 m$.

O elétron doador move-se no campo do íon de arsênico, As^+ , e comporta-se como o elétron do estado fundamental de um átomo hidrogenóide. A principal diferença reside no fato do elétron mover-se numa rede polarizável em vez do vácuo. Como a energia potencial do sistema íon-elétron é agora $-e^2/\kappa 4\pi\epsilon_0 r$, os níveis de energia hidrogenóides correspondentes são encontrados substituindo-se $4\pi\epsilon_0$ por $\kappa 4\pi\epsilon_0$ na fórmula (4-18) que fornece os níveis de energia do hidrogênio, e também pela substituição da massa m do elétron pela massa efetiva m^* , para levar em conta que o elétron se encontra numa rede cristalina. Como o elétron está próximo de uma extremidade inferior da banda $d^2\epsilon/dk^2$ é grande e m^* é pequeno. Várias evidências sugerem o valor $m^* \simeq 0,2m$. Teremos então

$$E \simeq - \frac{1}{\kappa^2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m^* e^4}{2\hbar^2 n^2}$$

onde $\kappa = 16$, $m^* = 0,2m$ e $n = 1$. Como para $\kappa = 1$ e $m^* = m$, a energia E vale $-13,6$ eV, é fácil mostrar que

$$E \simeq -0,01 \text{ eV}$$

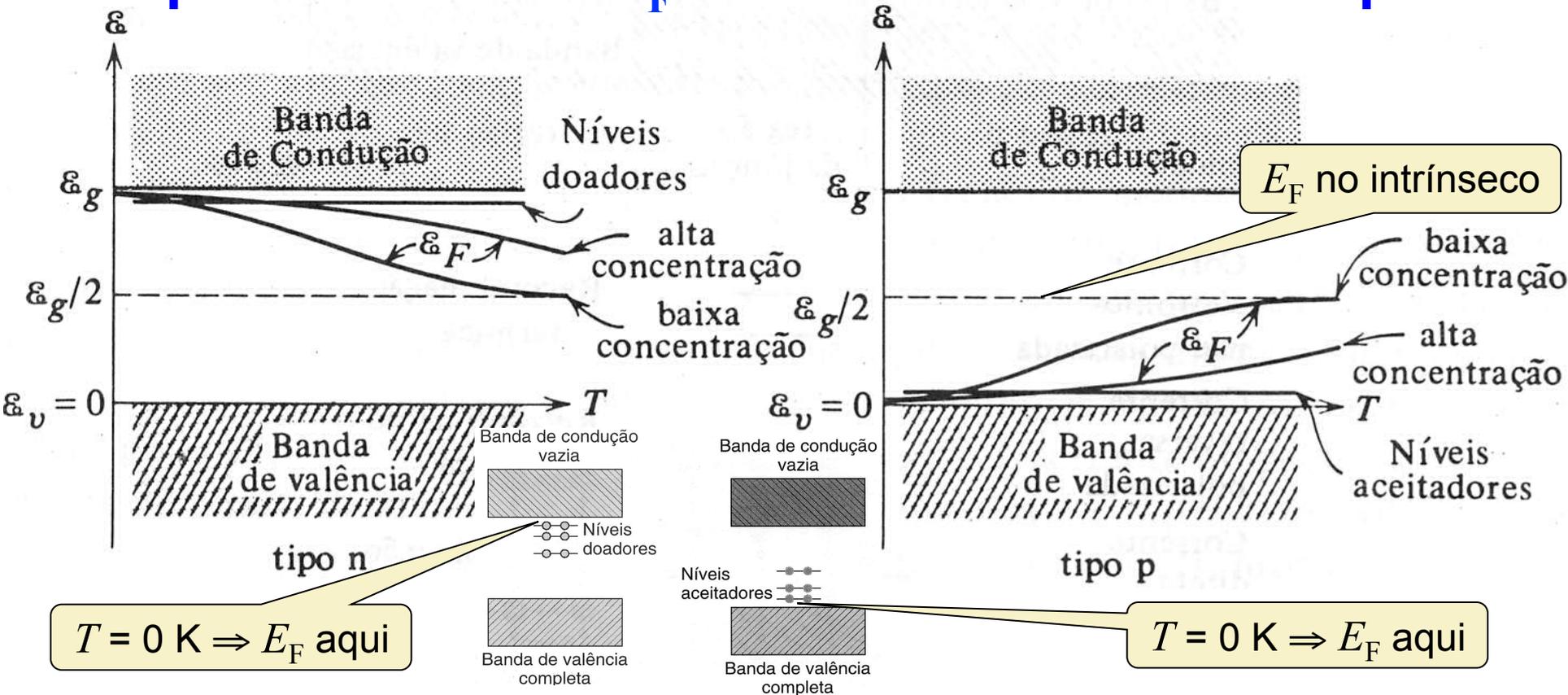
Assim, segundo nossa estimativa, a energia necessária para ionizar o elétron doador do arsênico num cristal de germânio até a base da banda de condução é cerca de 0,01 eV. O valor obtido diretamente a partir de medidas da energia do fóton necessária para ionizar, ou indiretamente pelas medidas da dependência em temperatura da condutividade, é 0,0127 eV. Veja a tabela 13-2 para os valores medidos em outros casos.

TABELA 13-2. Energias de Ionização de Doadores e Aceitadores

	No Germânio	No Silício
Impureza	$\varepsilon_c - \varepsilon_{\text{doador}}$ (eV)	
Arsênico	0,0127	0,049
Antimônio	0,0096	0,039
Impureza	$\varepsilon_{\text{aceitador}} - \varepsilon_v$ (eV)	
Gálio	0,0108	0,065
Índio	0,0112	0,16

Observe que o raio da órbita de Bohr do elétron doador é $\kappa m_0/m^* \simeq 80$ vezes maior do que o do estado fundamental do átomo de hidrogênio, como pode ser constatado pela inspeção de (4-16). O elétron portanto move-se numa órbita que contém um grande número de átomos de germânio. Isso justifica a utilização, em nosso cálculo anterior, da constante dielétrica, grandeza macroscópica e não microscópica e que caracteriza o cristal de germânio quando este é considerado como um contínuo. ▲

Comportamento de E_F em semicondutores dopados



Componentes eletrônicos baseados em semicondutores

A possibilidade de controle das características que os semicondutores apresentam em relação à condução elétrica, fazem deles materiais muito utilizados na produção de componentes eletrônicos, tais como diodos, transistores, LEDs, lasers, detectores, etc., alguns dos quais veremos a seguir.