

4.1 Propriedades Elétricas dos Materiais Cerâmicos

Condutividade eletrônica

SMM0310 – Materiais Cerâmicos II
Engenharia de Materiais e Manufatura
Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira

- Cerâmicas conduzem eletricidade?

Condutividade elétrica

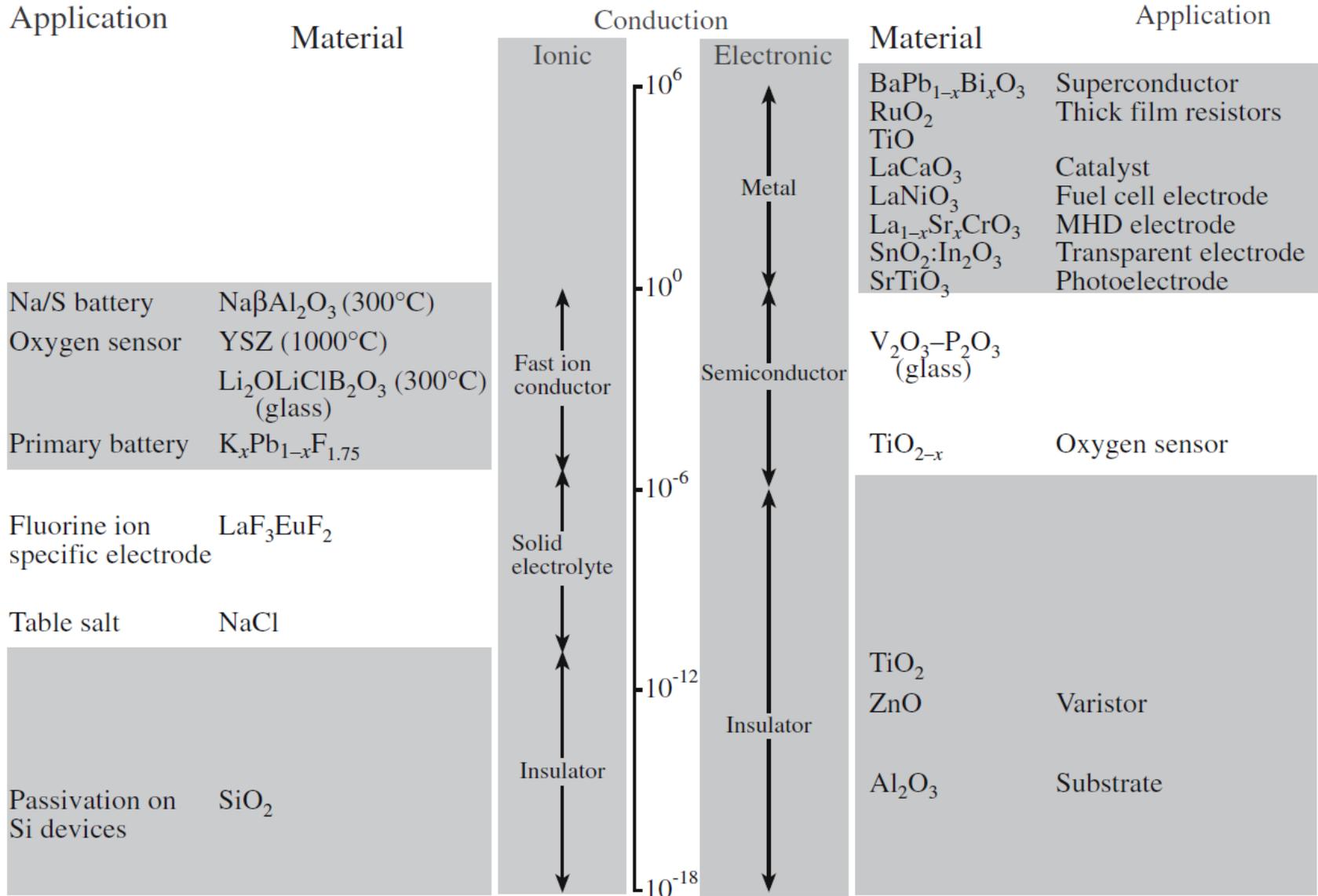


FIGURE 30.1 Range of conductivities of ceramics.

Corrente elétrica

- Corrente elétrica é o movimento de partículas eletricamente carregadas, em resposta às forças que atuam sobre elas quando submetidas a um campo elétrico aplicado externamente.
- As partículas positivas são aceleradas na direção do campo, enquanto as partículas negativas são aceleradas em direção contrária.

Ação de diferentes **portadores de carga**

- **Elétrons** – condução eletrônica (maioria dos sólidos metálicos, cerâmicas semicondutoras)
- **Íons** – condução iônica (materiais cerâmicos condutores rápidos de íons ou Fast Ion Conductors, FIC)
- A **corrente elétrica é a soma** da contribuição **de ambos**.

Condutividade Elétrica

- Depende:
 - do **número de portadores de carga** presentes
 - de suas **mobilidades**
- Quanto **maior o número de portadores de carga** móveis (elétrons, buracos eletrônicos ou íons), **maior** será a condutividade elétrica.
- Quanto **maior a mobilidade dos portadores**, **maior** a condutividade.

Mecanismos de condutividade elétrica em materiais cerâmicos

- Relação entre condutividade σ e resistividade ρ :

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

- A condutividade elétrica é dada por (para cada portador de carga presente):

$$\sigma = nq\mu$$

- n e μ são influenciados pela
 - composição química
 - estrutura
 - temperatura
 - etc

- n = número de portadores de carga
- q = carga do elétron
 $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
- μ = mobilidade

Mecanismos de condutividade elétrica em materiais cerâmicos

- Se os portadores de carga forem elétrons:
$$\sigma_e = \mu_e (n_e q)$$
- Se os portadores de carga forem íons, um cátion com carga Z , por exemplo, terá condutividade:
$$\sigma_+ = \mu_+ (n_+ Z q)$$
- A condutividade total será $\sigma_{total} = \sigma_e + \sigma_+$
- **Número de transferência:**
- Número de transferência para o elétron $t_e = \frac{\sigma_e}{\sigma_{total}}$
- Número de transferência para o cátion $t_+ = \frac{\sigma_+}{\sigma_{total}}$

Número de Transferência

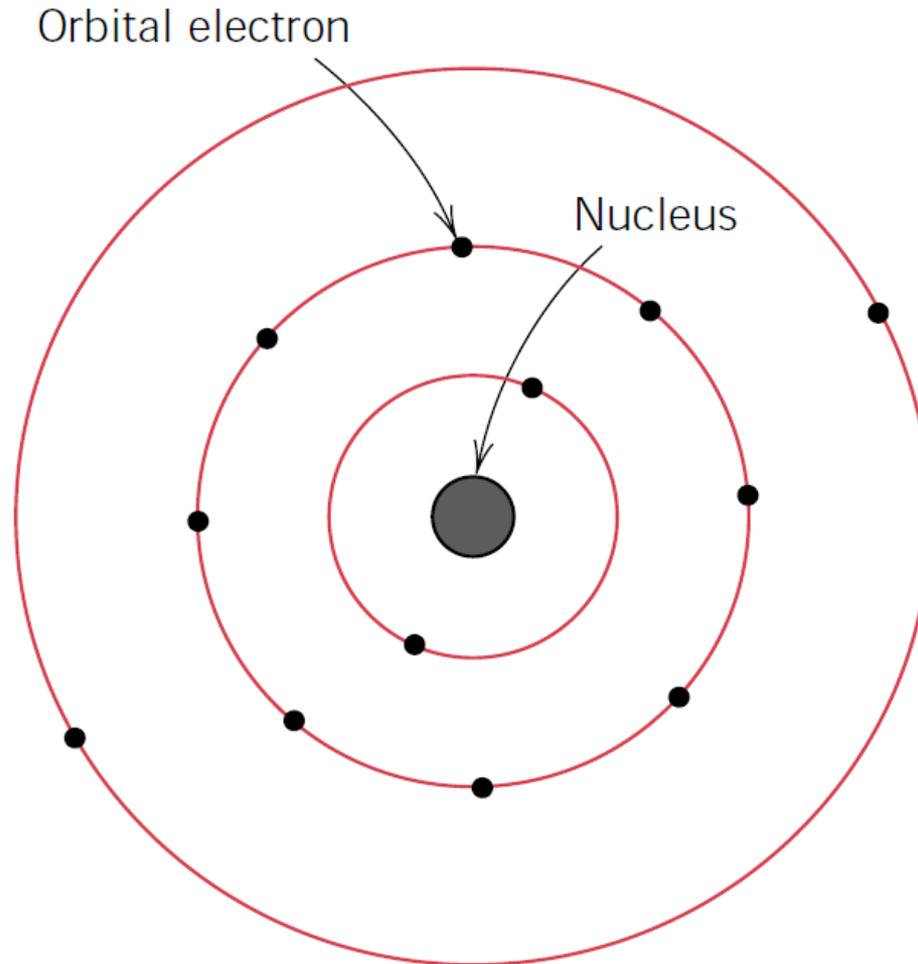
TABLE 30.2 Transference Numbers of Cations, t_+ , Anions, t_- , and Electrons or Holes, $t_{e,h}$ in Several Materials

<i>Ceramic</i>	T ($^{\circ}\text{C}$)	t_+	t_-	$t_{e,h}$
NaCl	400	1.00	0.00	
	600	0.95	0.05	
KCl	435	0.96	0.04	
	600	0.88	0.12	
KCl + 0.02% CaCl_2	430	0.99	0.01	
	600	0.99	0.01	
AgCl	20–350	1.00		
AgBr	20–300	1.00		
BaF_2	500		1.00	
PbF_2	200		1.00	
CuCl	20			1.00
	366	1.00		
ZrO_2 + 7% CaO	>700		1.00	$<10^{-4}$
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	<800	1.00 (Na^+)		$<10^{-6}$
FeO	800	10^{-4}		1.00
ZrO_2 + 18% CeO_2	1500		0.52	0.48
ZrO_2 + 50% CeO_2	1500		0.15	0.85
$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ glass		1.00 (Na^+)		
15% ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) $\cdot\text{CaO}\cdot$ $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ glass	1500	0.1 (Ca^{2+})		0.9

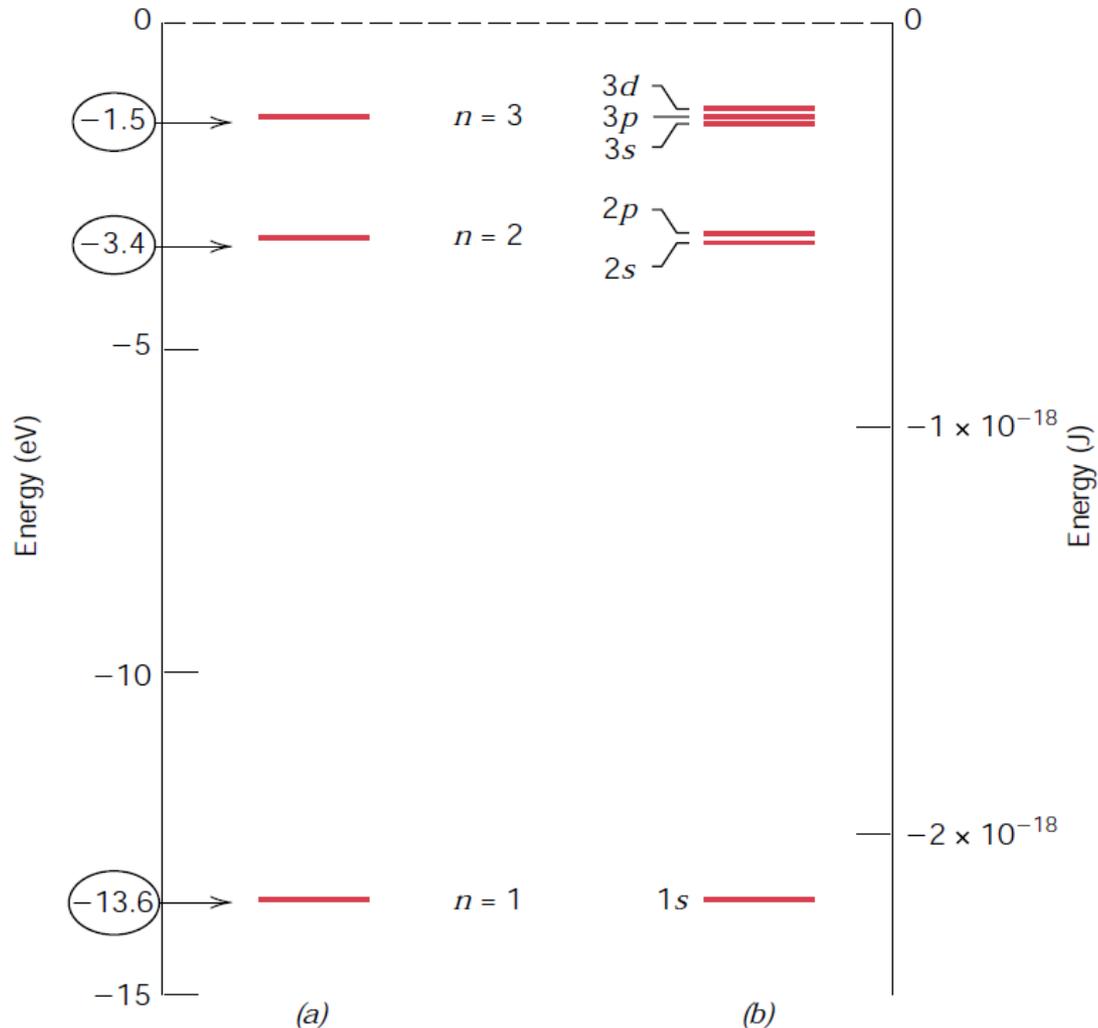
Condutividade eletrônica

- No caso de materiais **condutores eletrônicos**, o número de elétrons disponíveis para condução está relacionado com a maneira **como esses elétrons estão arranados em níveis energéticos nas camadas eletrônicas dos átomos.**

Representação esquemática do átomo de Bohr



Níveis de energia para elétrons no átomo de hidrogênio de acordo com: a) o modelo de Bohr e b) a **mecânica quântica**



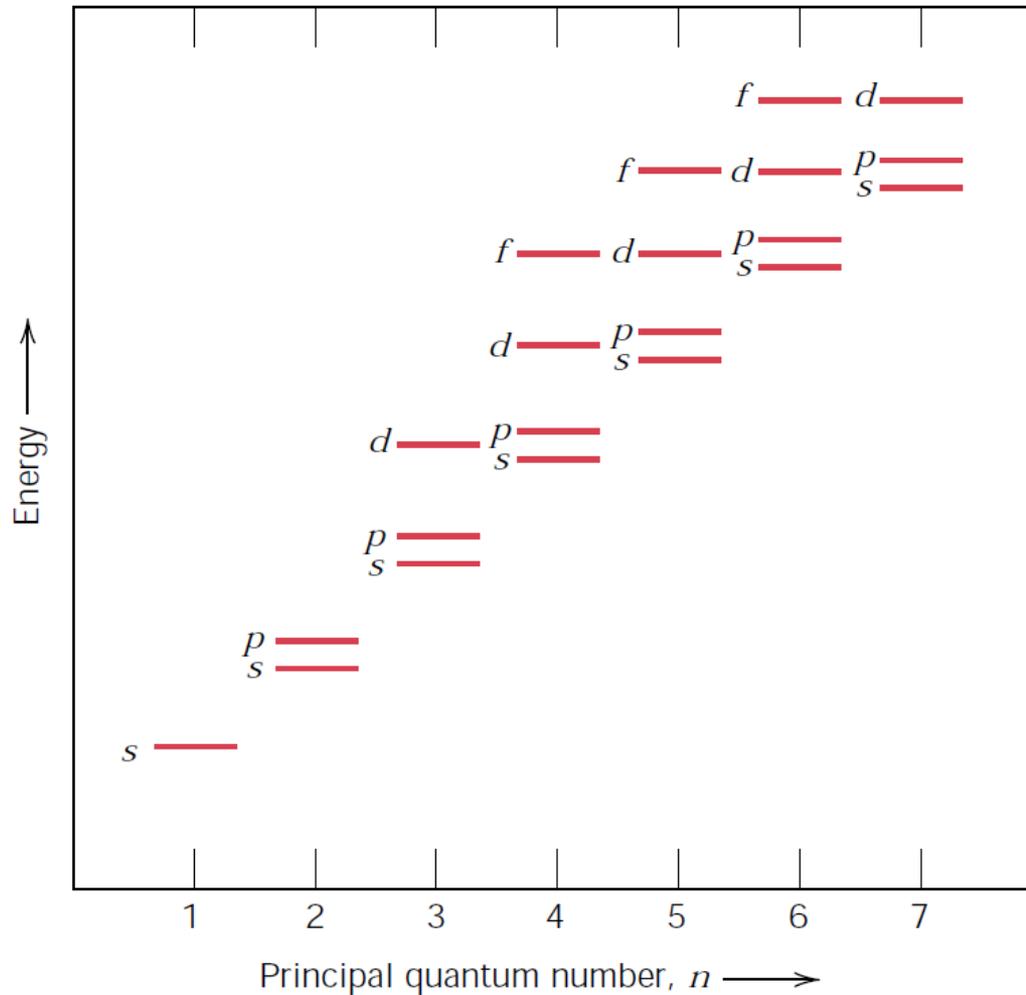
Preenchimento das camadas eletrônicas dos átomos

- Camadas: 1, 2, 3 ...
- Subcamadas: s, p, d, f
- Estados: 1 (s), 3 (p), 5 (d), 7 (f)
- Spin: dois, opostos em cada estado
- As posições eletrônicas possuem diferentes níveis de energia
- O preenchimento começa a partir dos níveis de energia mais baixos, crescendo em energia progressivamente

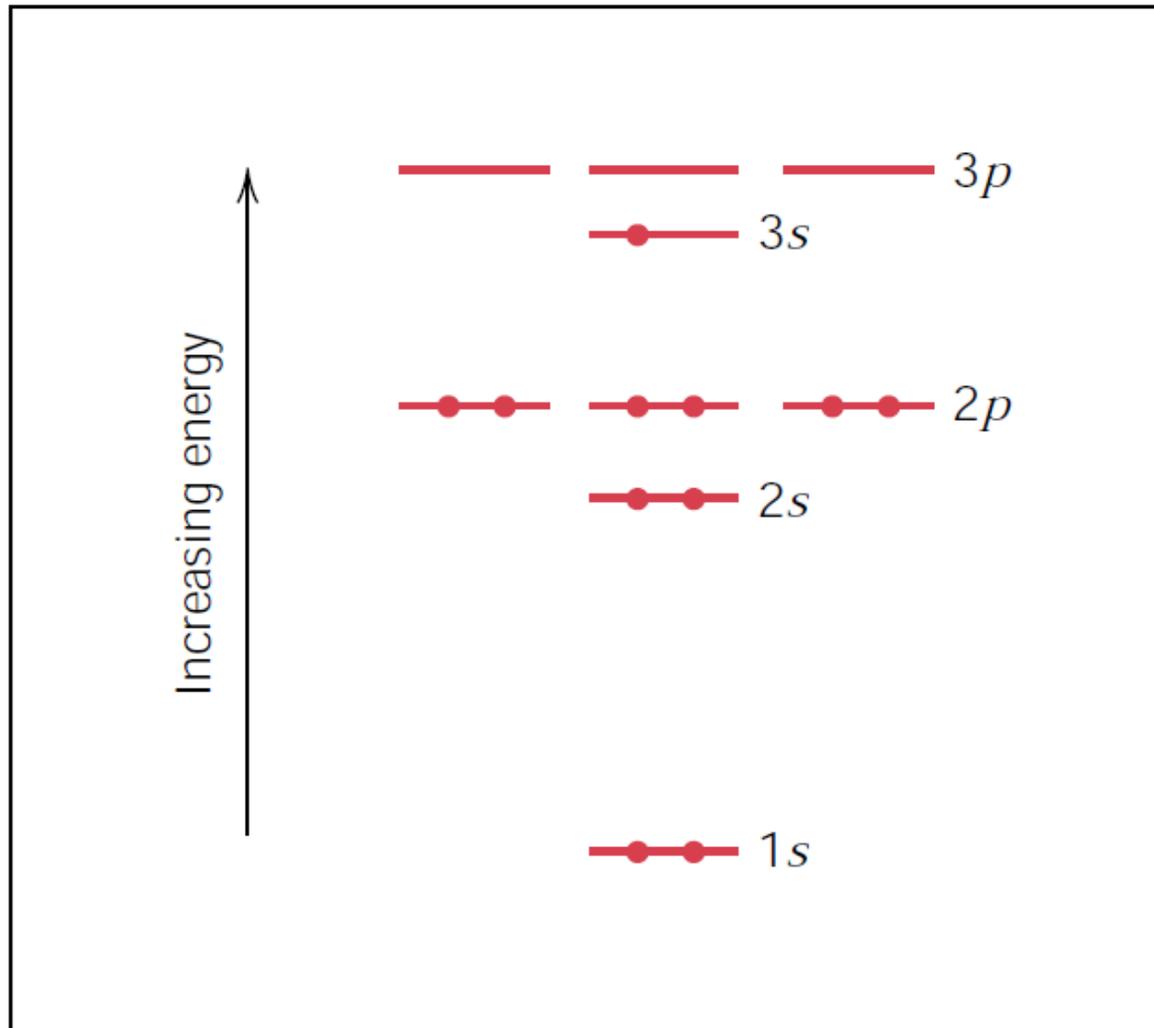
Número de estados disponíveis para ocupação por elétrons em algumas das camadas e subcamadas

<i>Principal Quantum Number n</i>	<i>Shell Designation</i>	<i>Subshells</i>	<i>Number of States</i>	<i>Number of Electrons</i>	
				<i>Per Subshell</i>	<i>Per Shell</i>
1	<i>K</i>	<i>s</i>	1	2	2
2	<i>L</i>	<i>s</i>	1	2	8
		<i>p</i>	3	6	
3	<i>M</i>	<i>s</i>	1	2	18
		<i>p</i>	3	6	
		<i>d</i>	5	10	
4	<i>N</i>	<i>s</i>	1	2	32
		<i>p</i>	3	6	
		<i>d</i>	5	10	
		<i>f</i>	7	14	

Energia dos elétrons nas diversas camadas e subcamadas



Ocupação dos níveis de energia eletrônicos de um átomo de sódio



<i>Element</i>	<i>Symbol</i>	<i>Atomic Number</i>	<i>Electron Configuration</i>
Hydrogen	H	1	$1s^1$
Helium	He	2	$1s^2$
Lithium	Li	3	$1s^2 2s^1$
Beryllium	Be	4	$1s^2 2s^2$
Boron	B	5	$1s^2 2s^2 2p^1$
Carbon	C	6	$1s^2 2s^2 2p^2$
Nitrogen	N	7	$1s^2 2s^2 2p^3$
Oxygen	O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$
Fluorine	F	9	$1s^2 2s^2 2p^5$
Neon	Ne	10	$1s^2 2s^2 2p^6$
Sodium	Na	11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
Magnesium	Mg	12	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
Aluminum	Al	13	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
Silicon	Si	14	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
Phosphorus	P	15	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
Sulfur	S	16	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
Chlorine	Cl	17	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
Argon	Ar	18	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
Potassium	K	19	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
Calcium	Ca	20	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

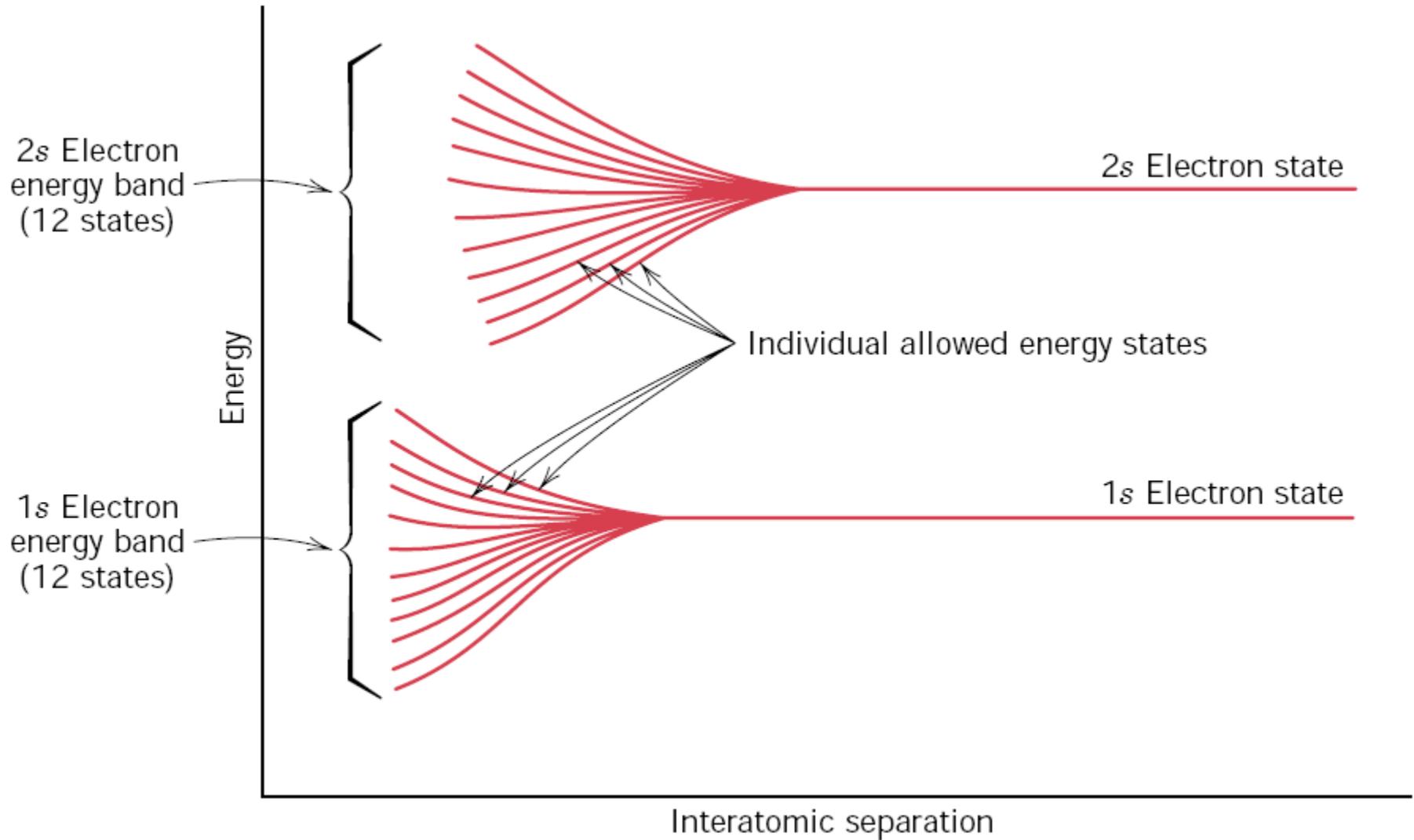
Bandas de Energia nos Sólidos

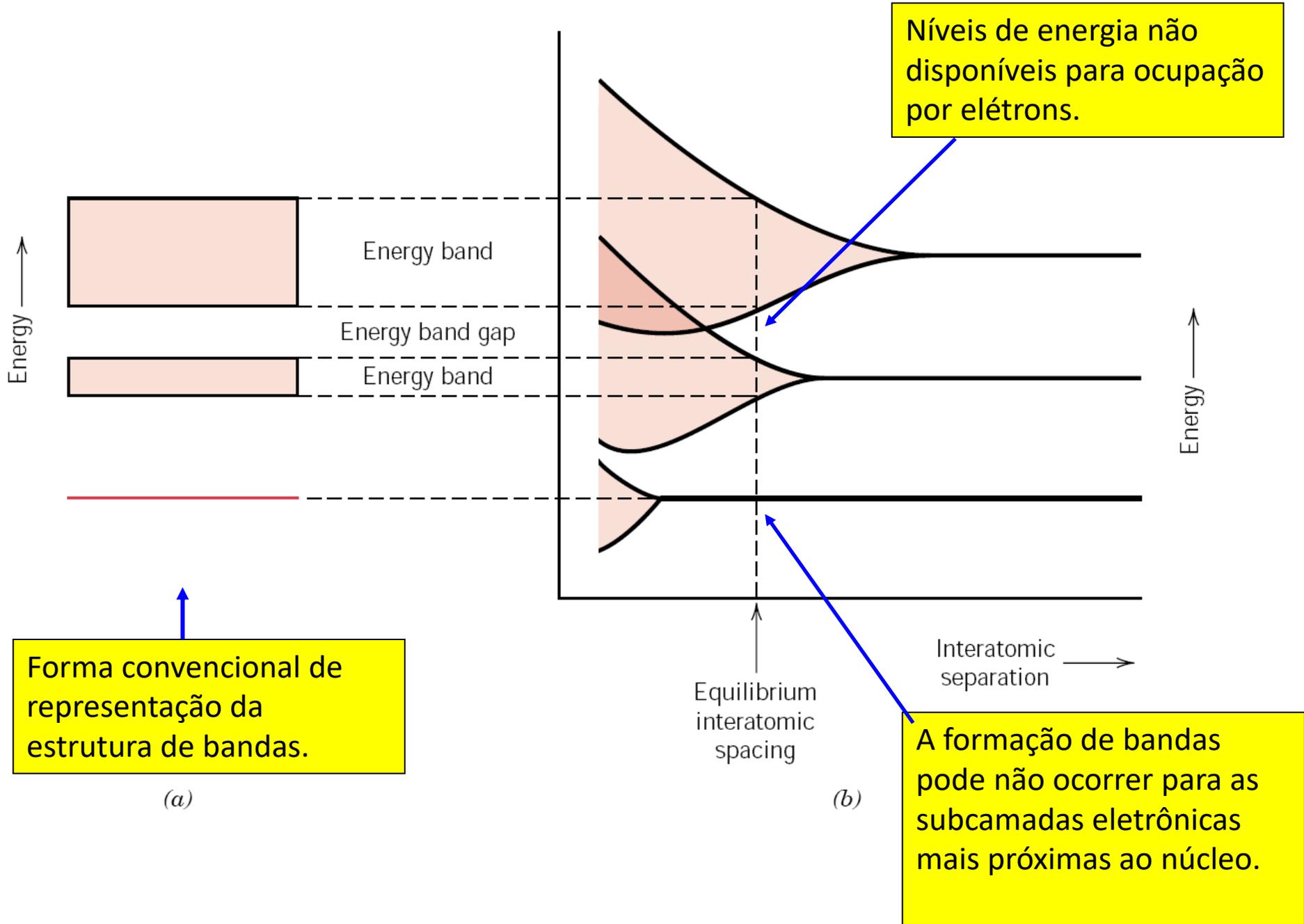
- O esquema de níveis de energia discretos apresentado anteriormente corresponde à forma como os elétrons estão arranados em um **átomo isolado!**
- Mas à medida que os átomos ocupam posição em um sólido, os elétrons são afetados pelos elétrons e núcleos dos átomos vizinhos.

Bandas de Energia nos Sólidos

- A influência dos átomos vizinhos em um sólido é tal que **cada nível de energia se divide**, formando uma série de estados eletrônicos próximos entre si, conhecida como bandas de energia.
- A extensão da divisão depende da separação interatômica e começa pelas camadas mais externas.

Agregado de 12 átomos – a extensão da divisão depende da separação interatômica





Número de estados no interior de cada banda

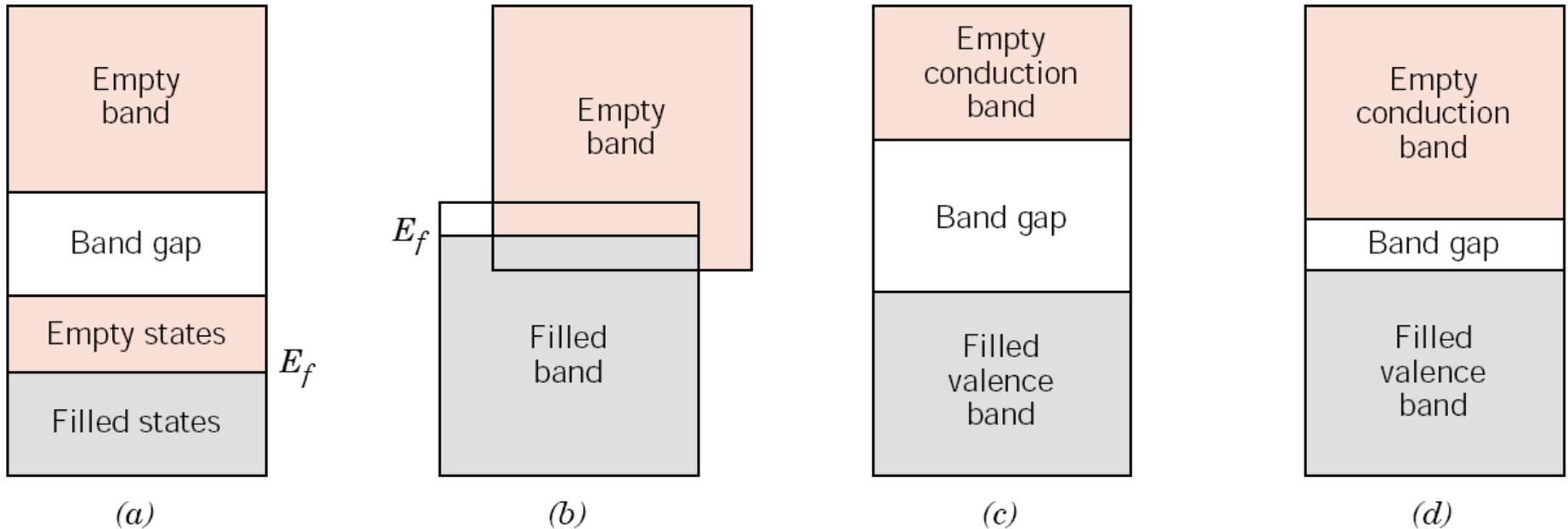
- Será igual à soma de todos os estados equivalentes dos N átomos presentes no sólido.
- Por exemplo, uma banda s consistirá de N estados e uma banda p de $3N$ estados.
- Cada estado pode acomodar dois elétrons de spins contrários.
- As bandas contêm os elétrons dos níveis correspondentes dos átomos isolados.

Propriedades elétricas de materiais sólidos

- É uma consequência do arranjo das bandas eletrônicas mais externas e da maneira como elas estão preenchidas por elétrons.
- Podem existir bandas vazias e preenchidas parcialmente.
- Pode existir sobreposição de bandas.

Propriedades elétricas de materiais sólidos

Energia de Fermi (E_f): energia do estado de energia mais alta preenchido a 0 K, ou a energia abaixo da qual, para N átomos, N estados são preenchidos, dois elétrons por estado; ou ainda: nível de energia para o qual a probabilidade de se encontrar o elétron é 0,5 (ou 50%).



Conductor eletrônico
(Cu – 4s¹)

Conductor eletrônico
(Mg – 3s²)

Isolante

Semicondutor

Alumina monocristalina (safira) versus policristalina (cerâmica)



Esquema de bandas de energia

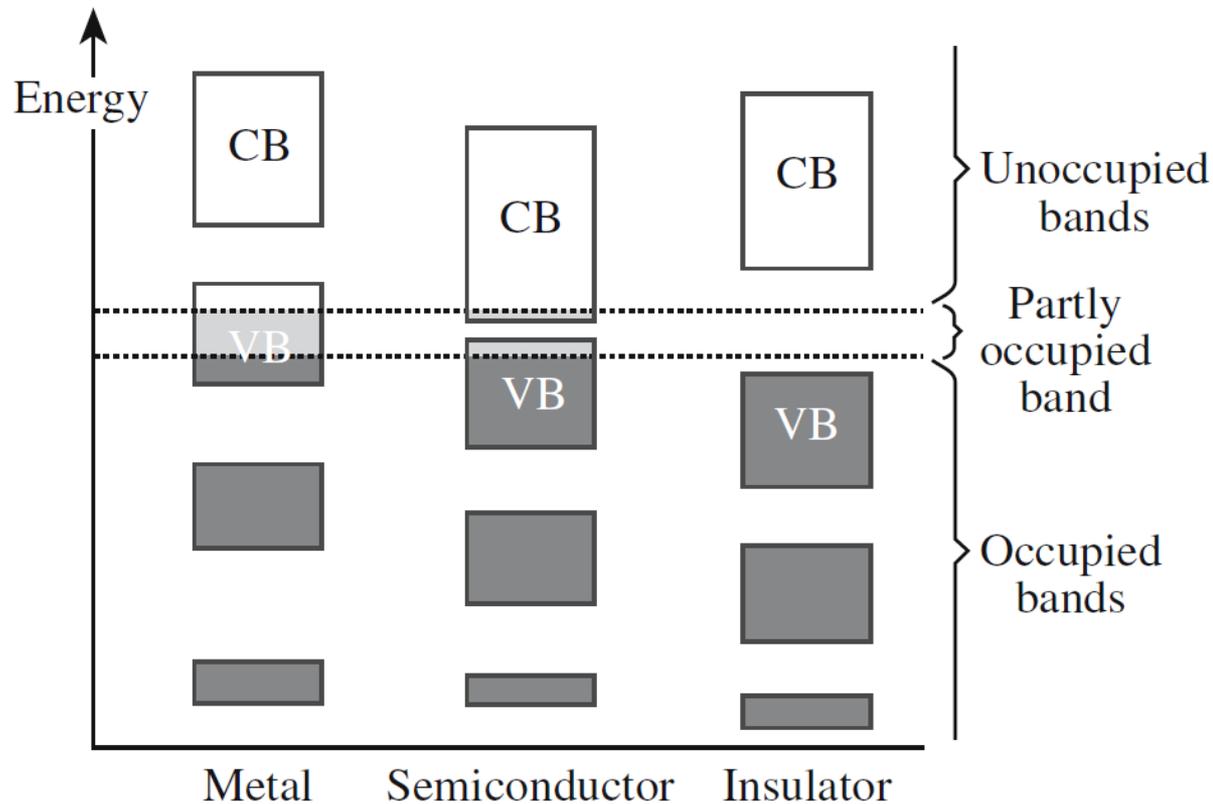
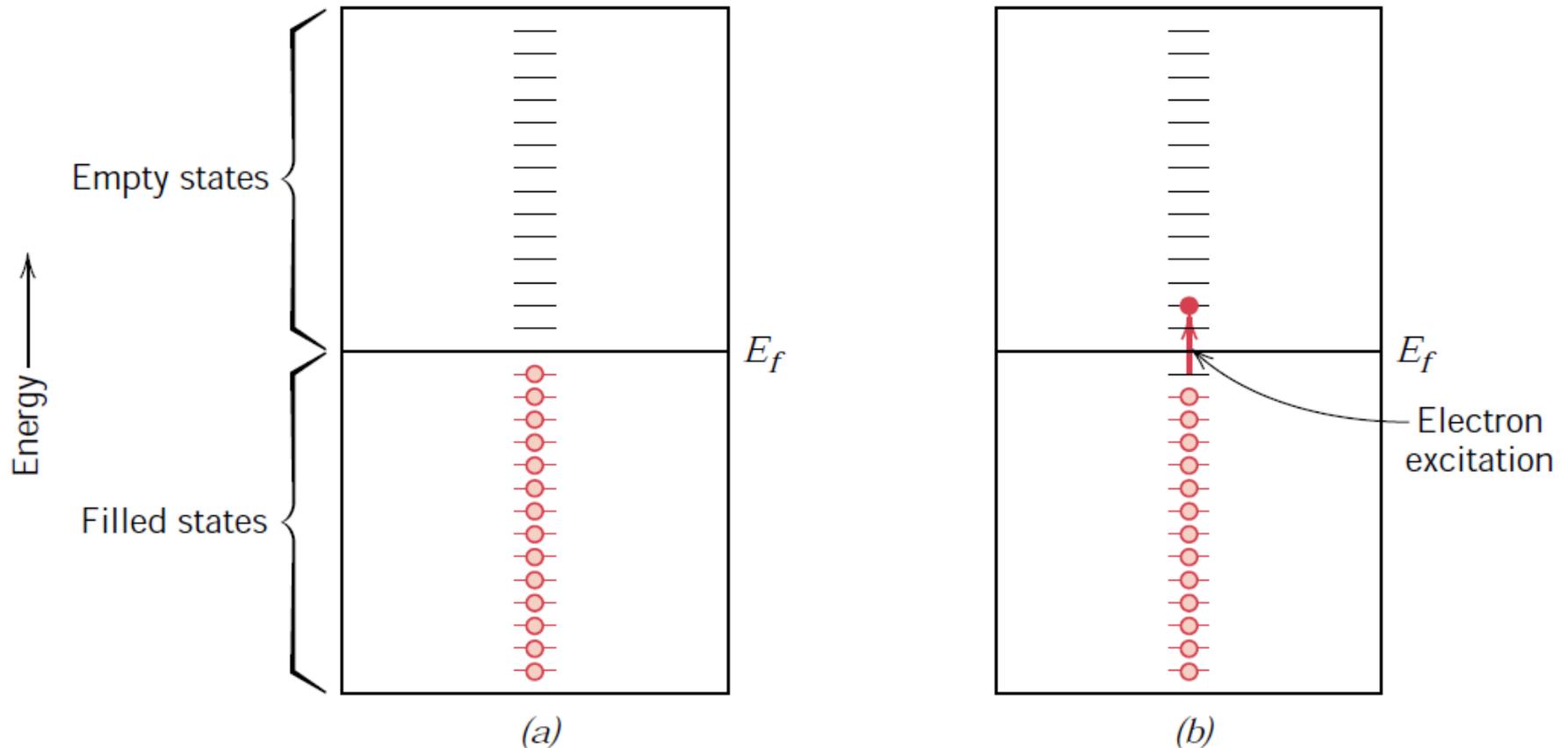


FIGURE 30.2 Schematic of electron energy bands in solids. The valence band (VB) and conduction band (CB) are indicated.

Condutividade eletrônica em um metal,
(a) antes e (b) após a excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução



Condutividade eletrônica em um isolante ou semicondutor, (a) antes e (b) após a excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução

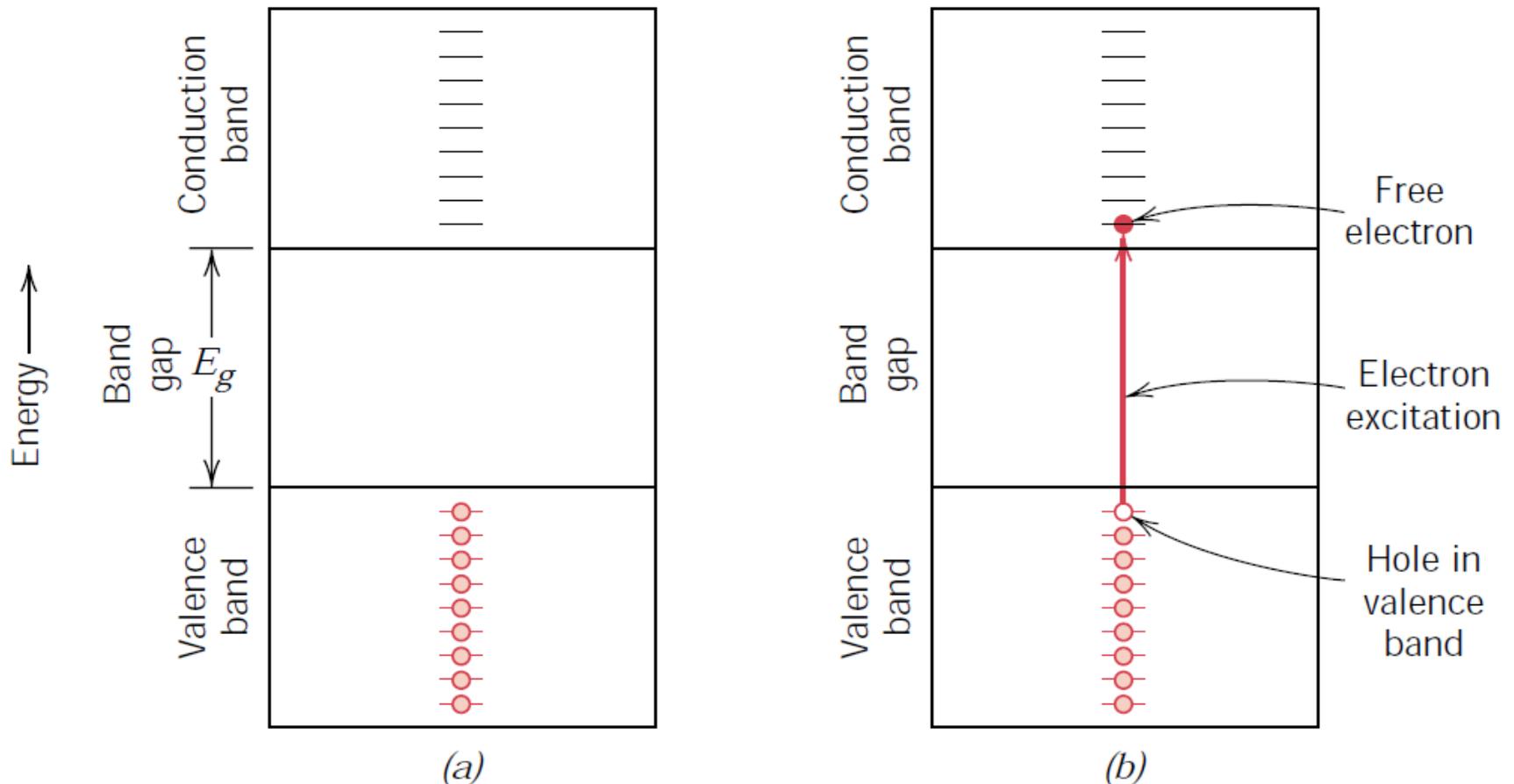


TABLE 30.3 Band Gap Energies for Various Ceramics

<i>Material</i>	<i>E_g (eV)</i>	<i>Material</i>	<i>E_g (eV)</i>	<i>Material</i>	<i>E_g (eV)</i>
Halides					
AgBr	2.80	BaF ₂	8.85	CaF ₂	12.00
KBr	0.18	KCl	7.00	LiF	12.00
MgF ₂	11.00	MnF ₂	15.50	NaCl	7.30
NaF	6.70	SrF ₂	9.50	TlBr	2.50
Oxides					
Al ₂ O ₃ (sapphire)	8.80	CdO	2.10	Ga ₂ O ₃	4.60
MgO (periclase)	7.7	SiO ₂ (fused silica)	8.30	UO ₂	5.20
CoO	4.0	CrO ₃	2.0	Cr ₂ O ₃	3.3
CuO	1.4	Cu ₂ O	2.1	FeO	2.4
Fe ₂ O ₃	3.1	MnO	3.6	MoO ₃	3.0
Nb ₂ O ₅	3.9	NiO	4.2	Ta ₂ O ₅	4.2
TiO ₂ (rutile)	3.0–3.4	V ₂ O ₅	2.2	WO ₃	2.6
Y ₂ O ₃	5.5	ZnO	3.2	BaTiO ₃	2.8–3.2
KNbO ₃	3.3	LiNbO ₃	3.8	LiTaO ₃	3.8
MgTiO ₃	3.7	NaTaO ₃	3.8	SrTiO ₃	3.4
SrZrO ₃	5.4	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	3.0		
Carbides and Nitrides					
AlN	6.2	BN	4.8	C (diamond)	5.33
SiC (α)	2.60–3.20a				
Chalcogenides					
PbTe	0.275	PbS (galena)	0.350	PbSe	0.400
CdTe	1.450	CdSe	1.850	CdS	2.420
ZnSe	2.600	ZnS	3.600		

Mecanismos de espalhamento de elétrons

- Interações com
 - Fônons (unidade ou quantum de energia de vibração)
 - Elétrons (10x menor que com fônons)
 - Polarons (cristais iônicos)

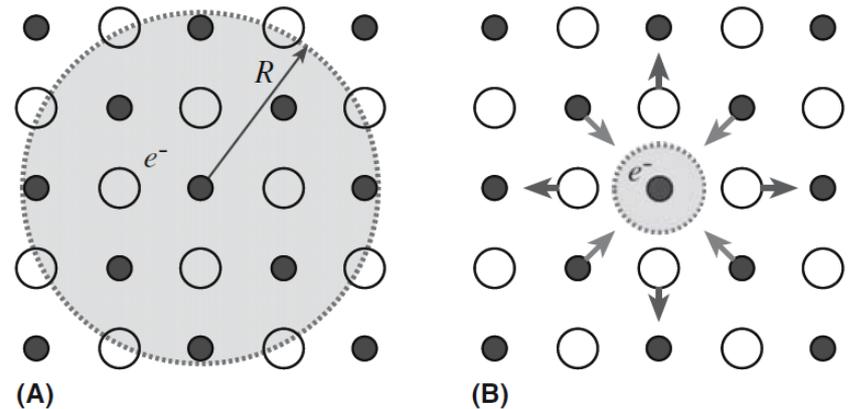
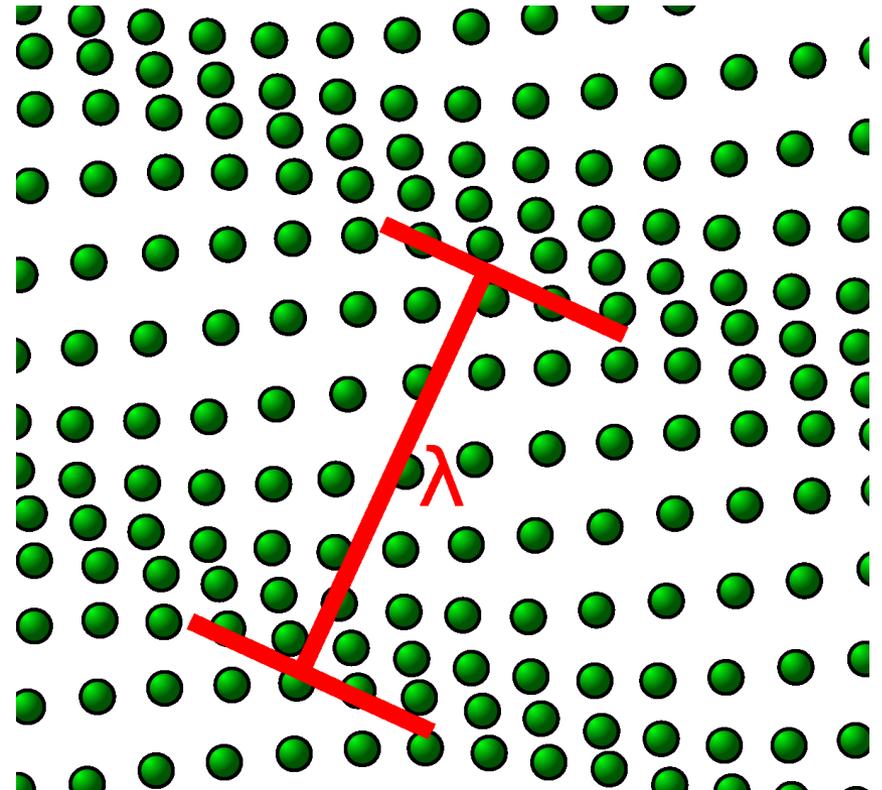


FIGURE 30.3 Illustration of (a) a large polaron of radius R , formed in a metal oxide MO and (b) a small polaron, showing the distortion of the lattice around an electron trapped at a metal.

Mecanismos de espalhamento de elétrons

- Interações com
 - Fônons (unidade ou quantum de energia de vibração)



Efeito da temperatura na condutividade eletrônica

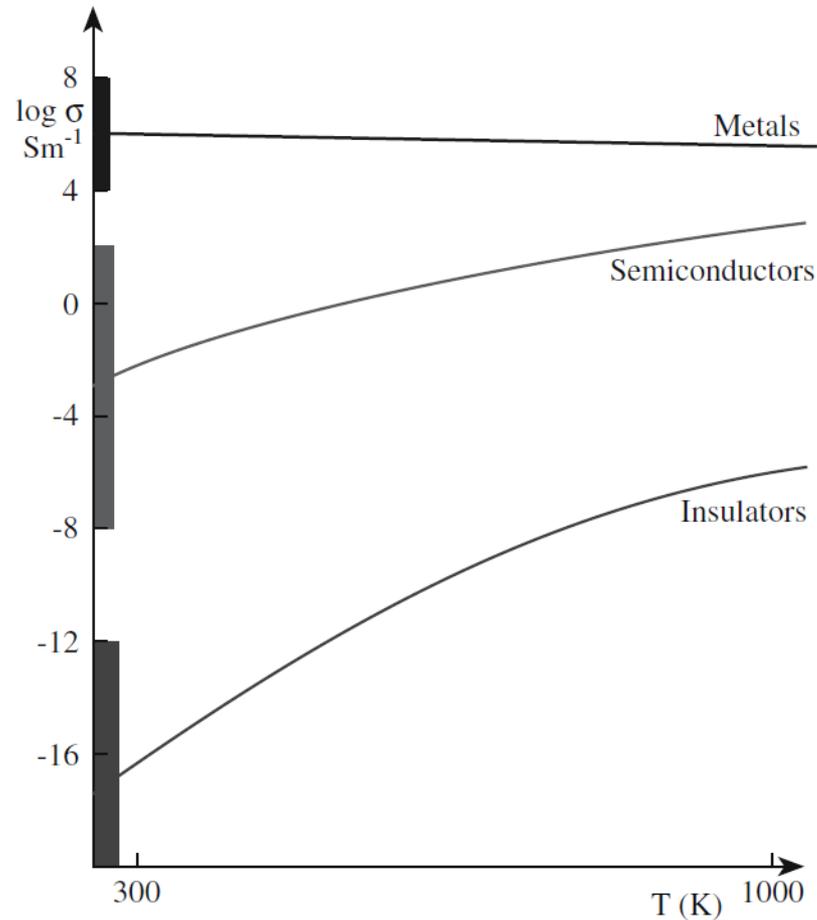


FIGURE 30.4 Conductivity variations with temperature for the different classes of electrical conductor. The shading indicates the range of values at room temperature.

Condutividade metálica em cerâmicas

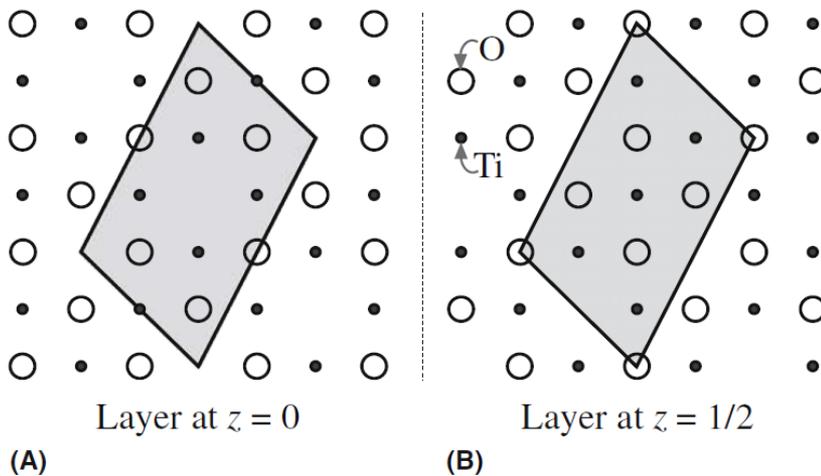


FIGURE 30.5 The structure of TiO. (a) The (100) plane. (b) The (200) plane. Both show the absence of alternate ions along $\langle 110 \rangle$ directions. The resultant superlattice has a monoclinic unit cell as indicated by the shaded region.

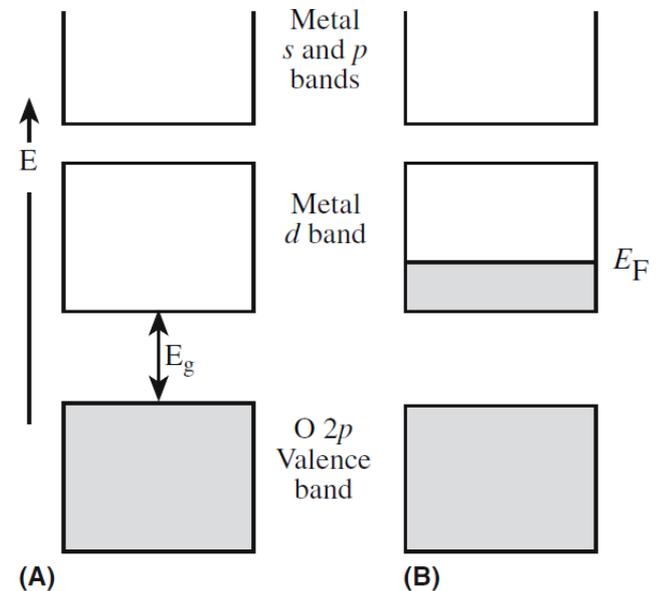


FIGURE 30.6 Energy bands of a transition metal oxide: (a) d band empty; (b) metallic oxide with d band partially filled.

ELECTRON CONFIGURATIONS

Ti	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$
Ti ²⁺	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2$
Ti ⁴⁺	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Condutividade metálica em cerâmicas

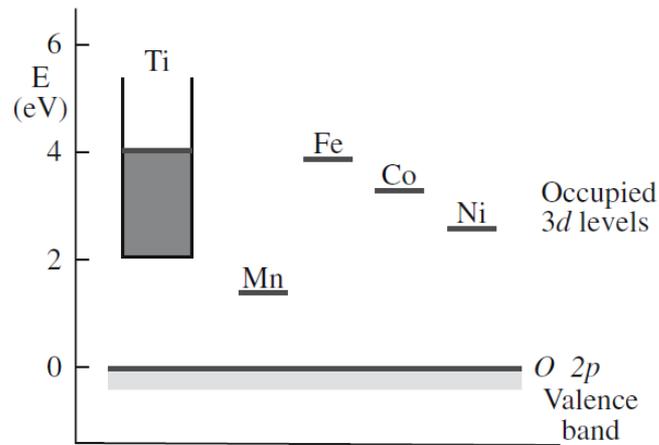


FIGURE 30.7 Electronic energy levels of some 3d monoxides, deduced from spectroscopic measurements. The energy zero has been taken as the top of the oxygen 2p valence band.

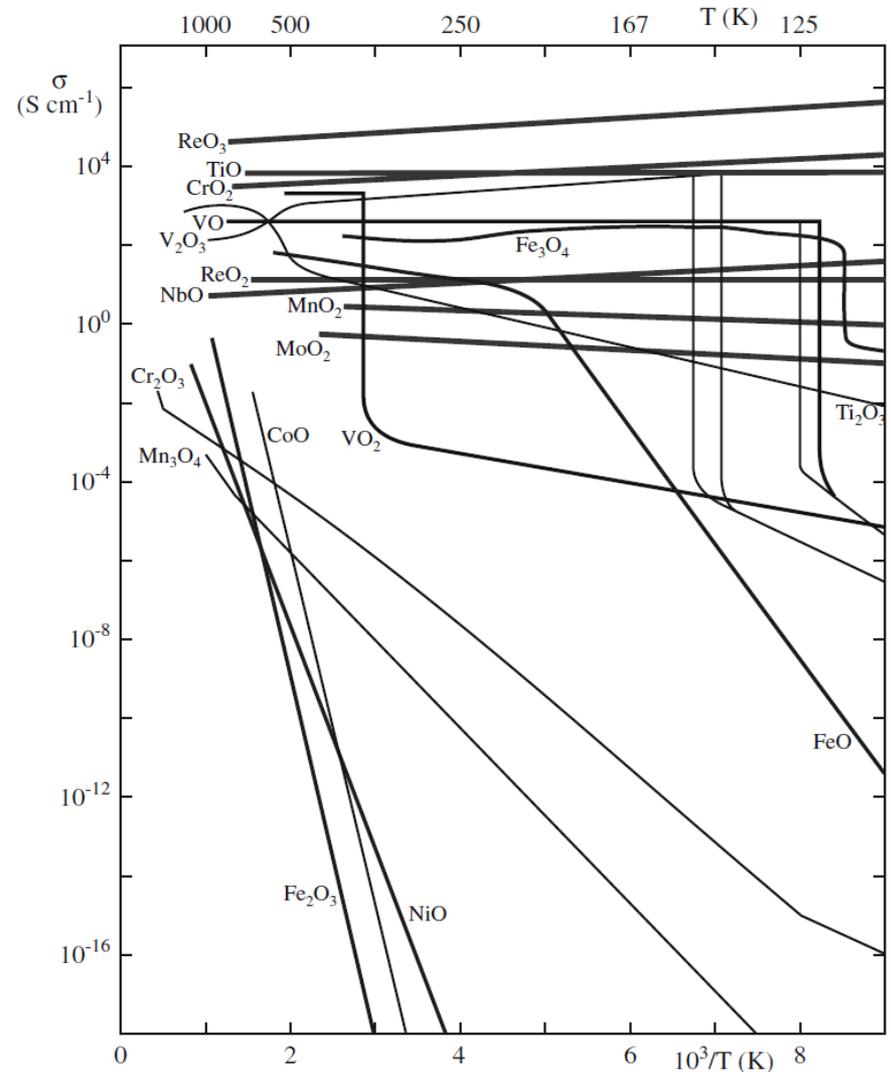


FIGURE 30.8 Temperature dependence of the electrical conductivity of several electronically conducting oxides.

Aplicações: resistores, eletrodos

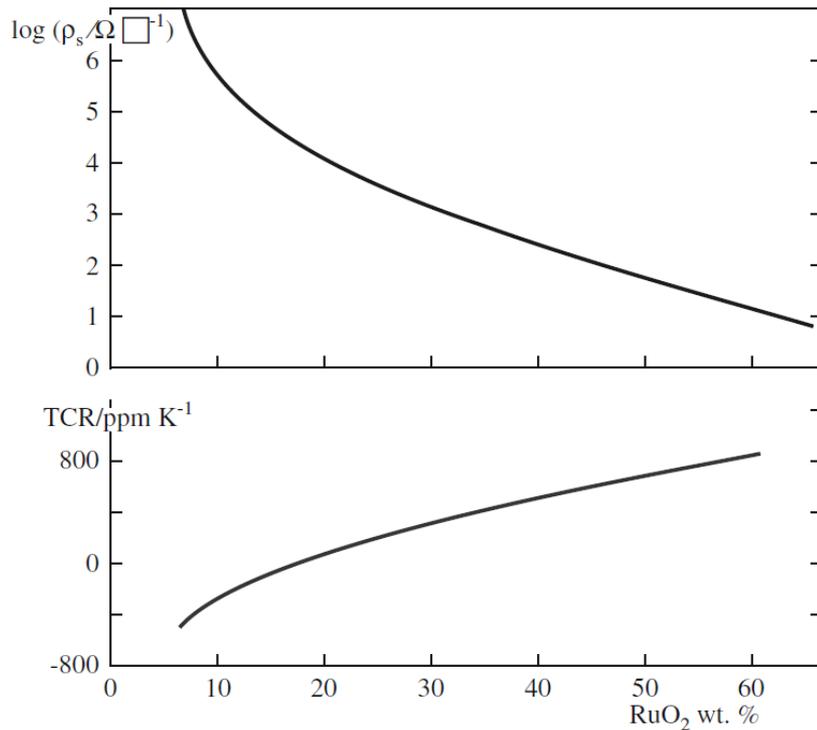


FIGURE 30.9 Electrical characteristics of RuO₂ thick-film resistors.

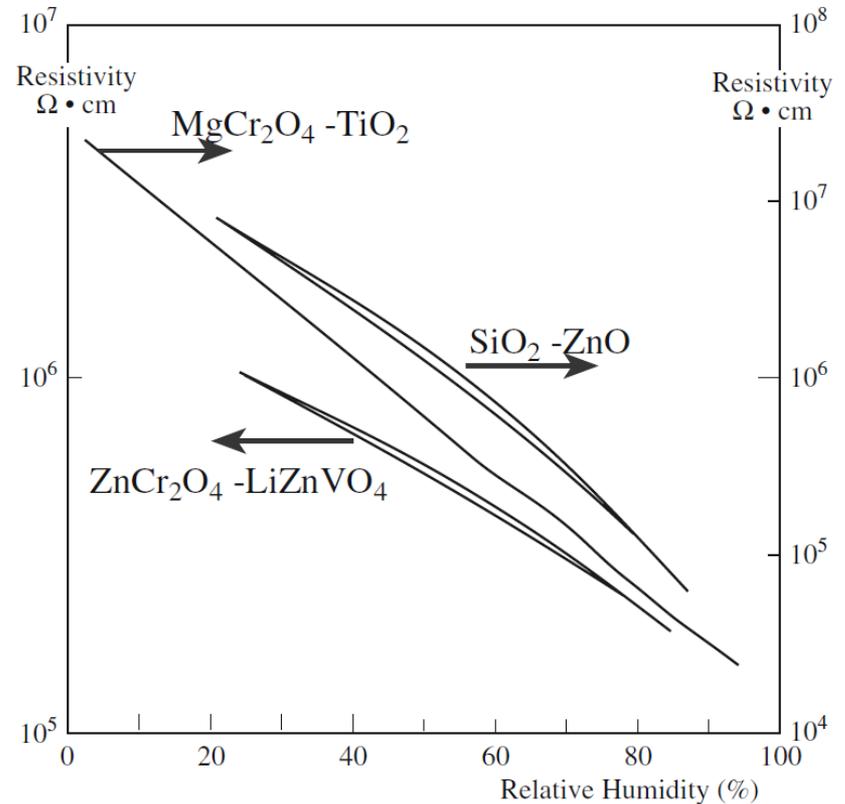
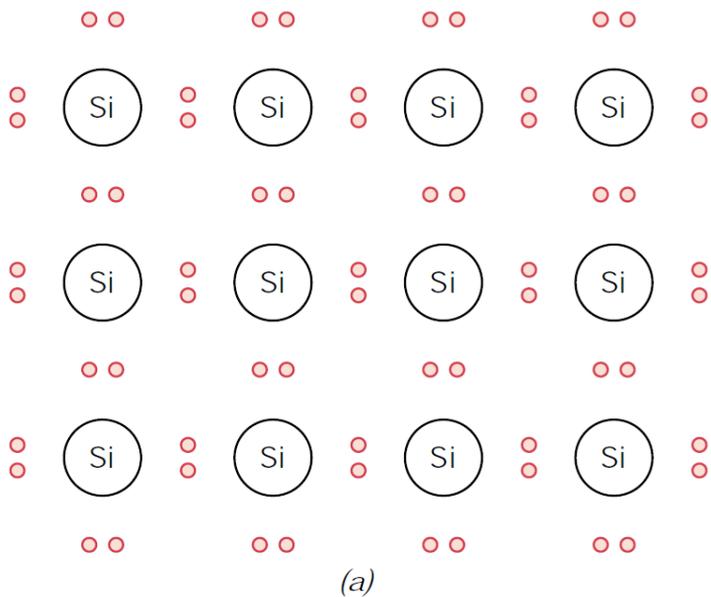


FIGURE 30.10 Electrical response of three ceramic humidity sensors at room temperature and 1 kHz.

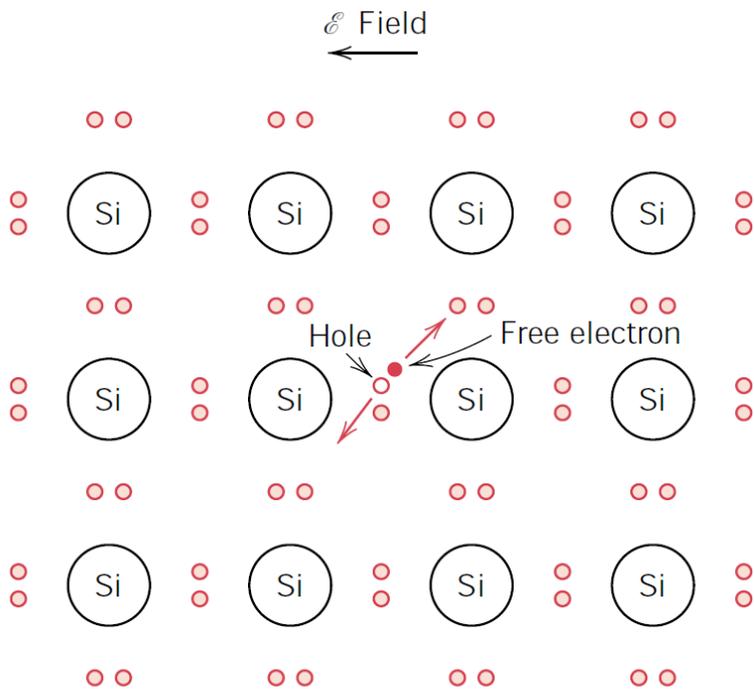
Semicondutores intrínsecos

- Os elétrons e buracos são gerados pela excitação através do “gap” de energia do material (energia necessária para o elétron saltar da banda de valência para a banda de condução).
- Para cada elétron excitado que salta para a banda de condução, um buraco eletrônico é formado na banda de valência (número de portadores negativos, elétrons, é igual ao de portadores positivos, buracos: $n = p$).
- Materiais com gap de energia E_g menor que 2 eV são semicondutores intrínsecos, em geral.
- Exemplos:
 - C ($E_g = 5,33$ eV)
 - Si ($E_g = 1,12$ eV)
 - Ge ($E_g = 0,74$ eV).

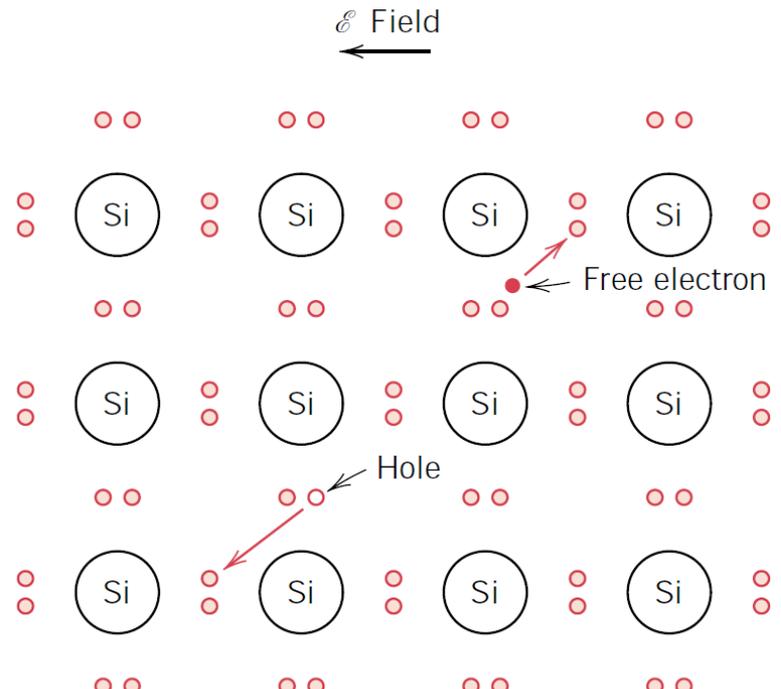


(a)

Modelo da ligação eletrônica para a condução elétrica no silício intrínseco: (a) antes da excitação; (b) e (c) depois da excitação (movimentos subsequentes do elétron livre e do buraco em resposta à aplicação de um campo elétrico externo).



(b)



(c)

Table 12.1 Room-Temperature Electrical Conductivities for Nine Common Metals and Alloys

<i>Metal</i>	<i>Electrical Conductivity</i> [[$\Omega\text{-m}$] ⁻¹]
Silver	6.8×10^7
Copper	6.0×10^7
Gold	4.3×10^7
Aluminum	3.8×10^7
Iron	1.0×10^7
Brass (70 Cu–30 Zn)	1.6×10^7
Platinum	0.94×10^7
Plain carbon steel	0.6×10^7
Stainless steel	0.2×10^7

Comparação entre as condutividades elétricas de metais e semicondutores.

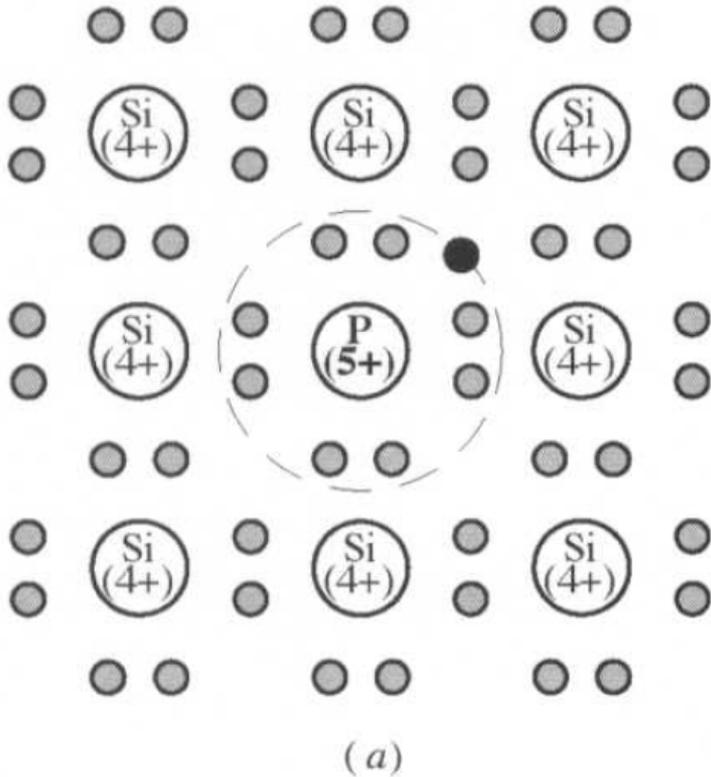
Table 12.2 Band Gap Energies, Electron and Hole Mobilities, and Intrinsic Electrical Conductivities at Room Temperature for Semiconducting Materials

<i>Material</i>	<i>Band Gap</i> (eV)	<i>Electrical Conductivity</i> [[$\Omega\text{-m}$] ⁻¹]	<i>Electron Mobility</i> (m ² /V-s)	<i>Hole Mobility</i> (m ² /V-s)
Elemental				
Si	1.11	4×10^{-4}	0.14	0.05
Ge	0.67	2.2	0.38	0.18
III–V Compounds				
GaP	2.25	—	0.05	0.002
GaAs	1.42	10^{-6}	0.85	0.45
InSb	0.17	2×10^4	7.7	0.07
II–VI Compounds				
CdS	2.40	—	0.03	—
ZnTe	2.26	—	0.03	0.01

Semicondutores extrínsecos

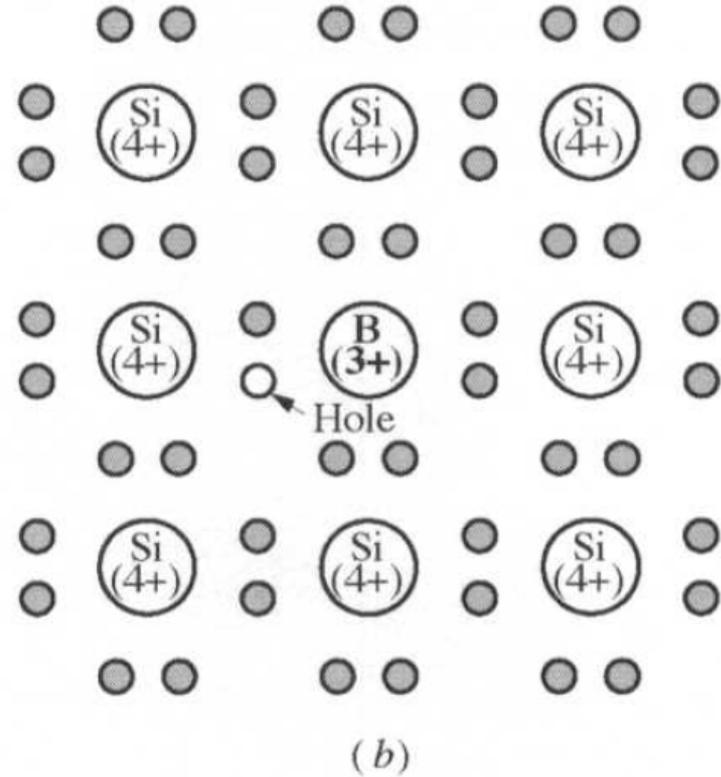
- A condutividade é principalmente determinada pela presença de impurezas
- Um átomo de impureza para cada 10^{12} átomos de Si é suficiente para torná-lo um semicondutor extrínseco à temperatura ambiente

Semicondutores extrínsecos



Tipo n

Ex.: Si^{4+} dopado com P^{5+}
(sobra elétron, excesso de carga negativa)

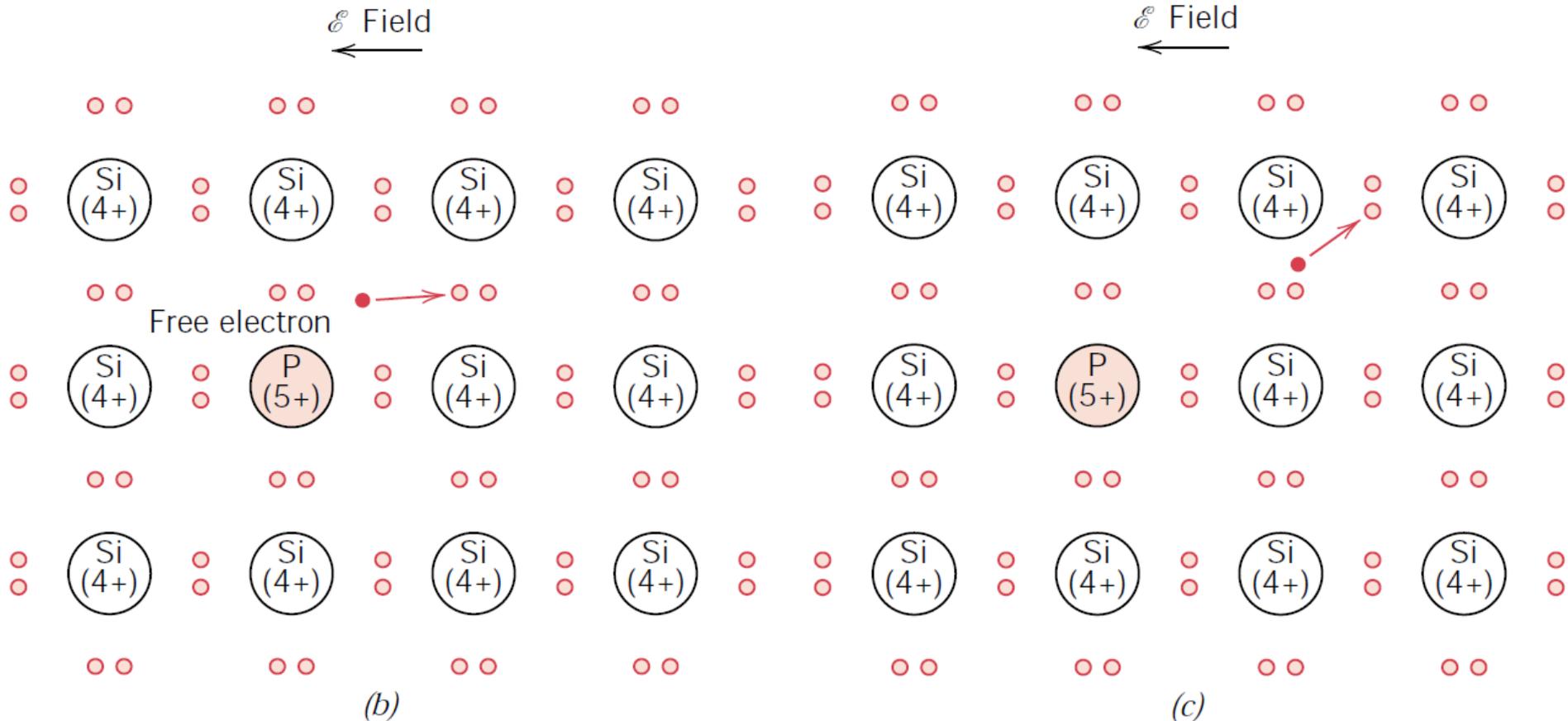


Tipo p

Ex.: Si^{4+} dopado com B^{3+}
(falta elétron, excesso de carga positiva)

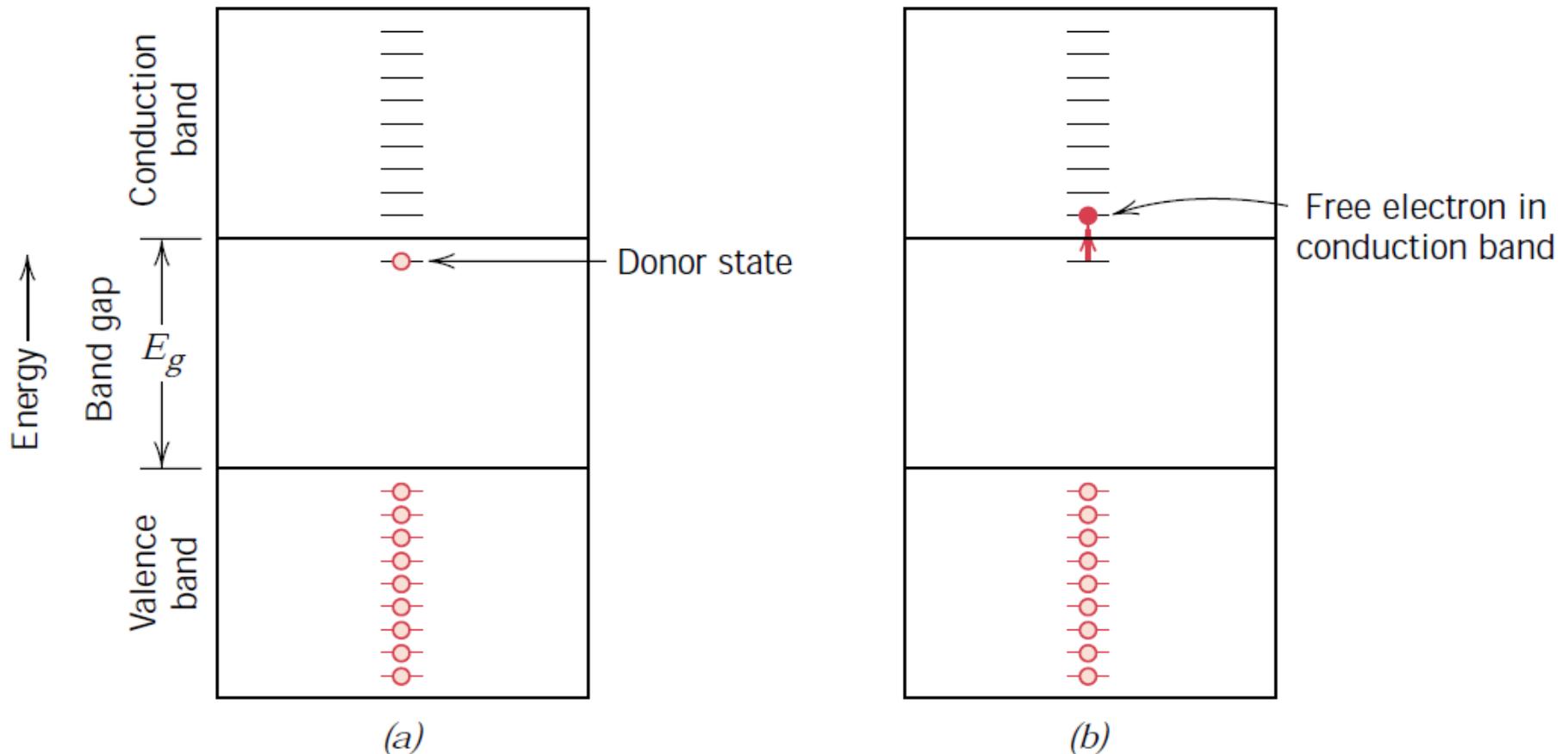
Modelo de **semicondução extrínseca do**

tipo n: (b) excitação para formar um elétron livre e (c) o movimento desse elétron livre em resposta a um campo elétrico.

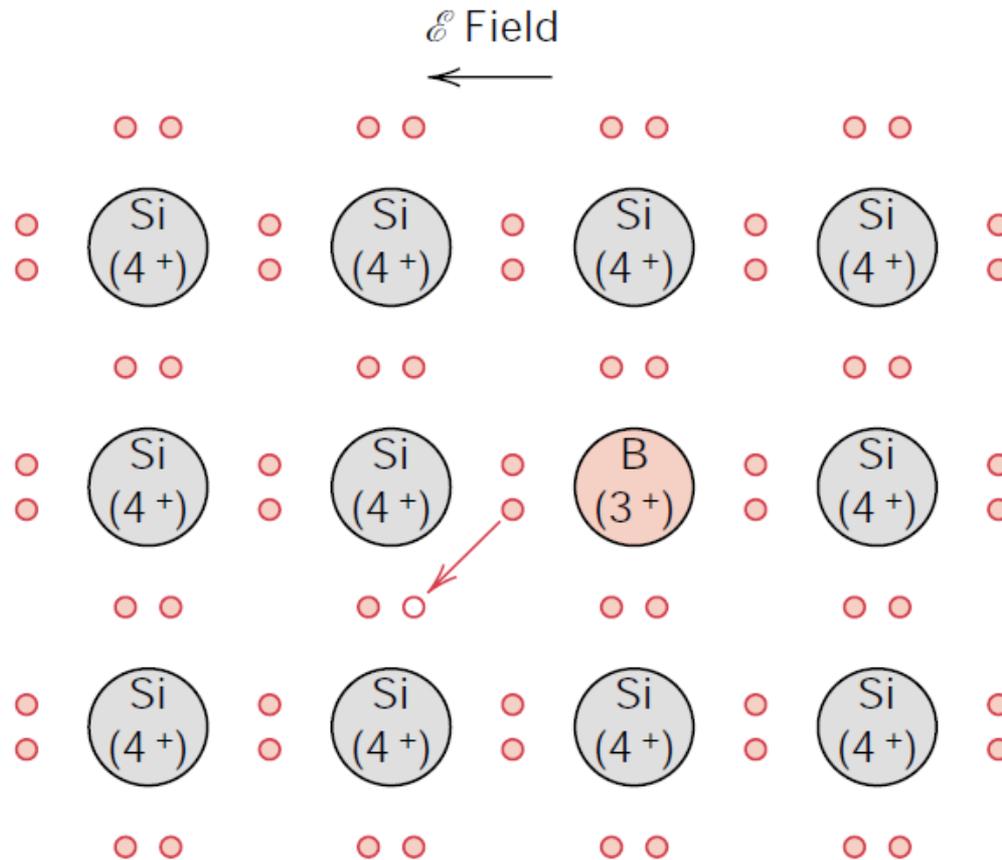


(a) Esquema de banda de energia eletrônica para um nível de impureza doador localizado dentro do espaçamento entre bandas e imediatamente abaixo do nível inferior da banda de condução.

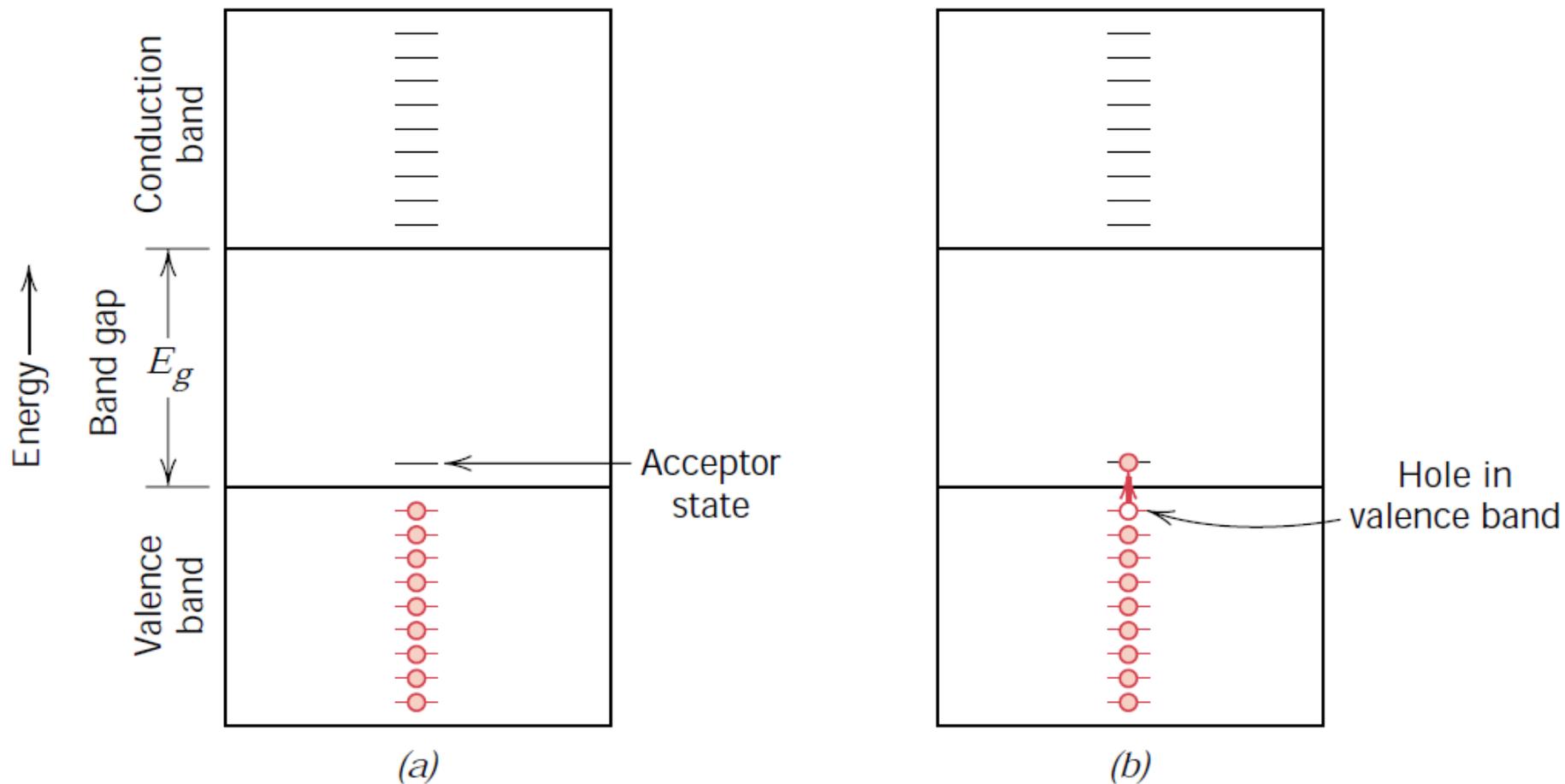
(b) Excitação (0,01 eV) a partir de um estado doador onde um elétron livre é gerado na banda de condução.



Modelo de **semicondução extrínseca do tipo p**: o movimento de um buraco eletrônico em resposta a um campo elétrico.



- (a) Esquema de banda de energia eletrônica para um nível de impureza receptor localizado dentro do espaçamento entre bandas e imediatamente acima do topo da banda de valência.
- (b) Excitação de um elétron para dentro no nível receptor, deixando para trás um buraco na banda de valência.



Efeito da temperatura na condutividade de um semiconductor extrínseco

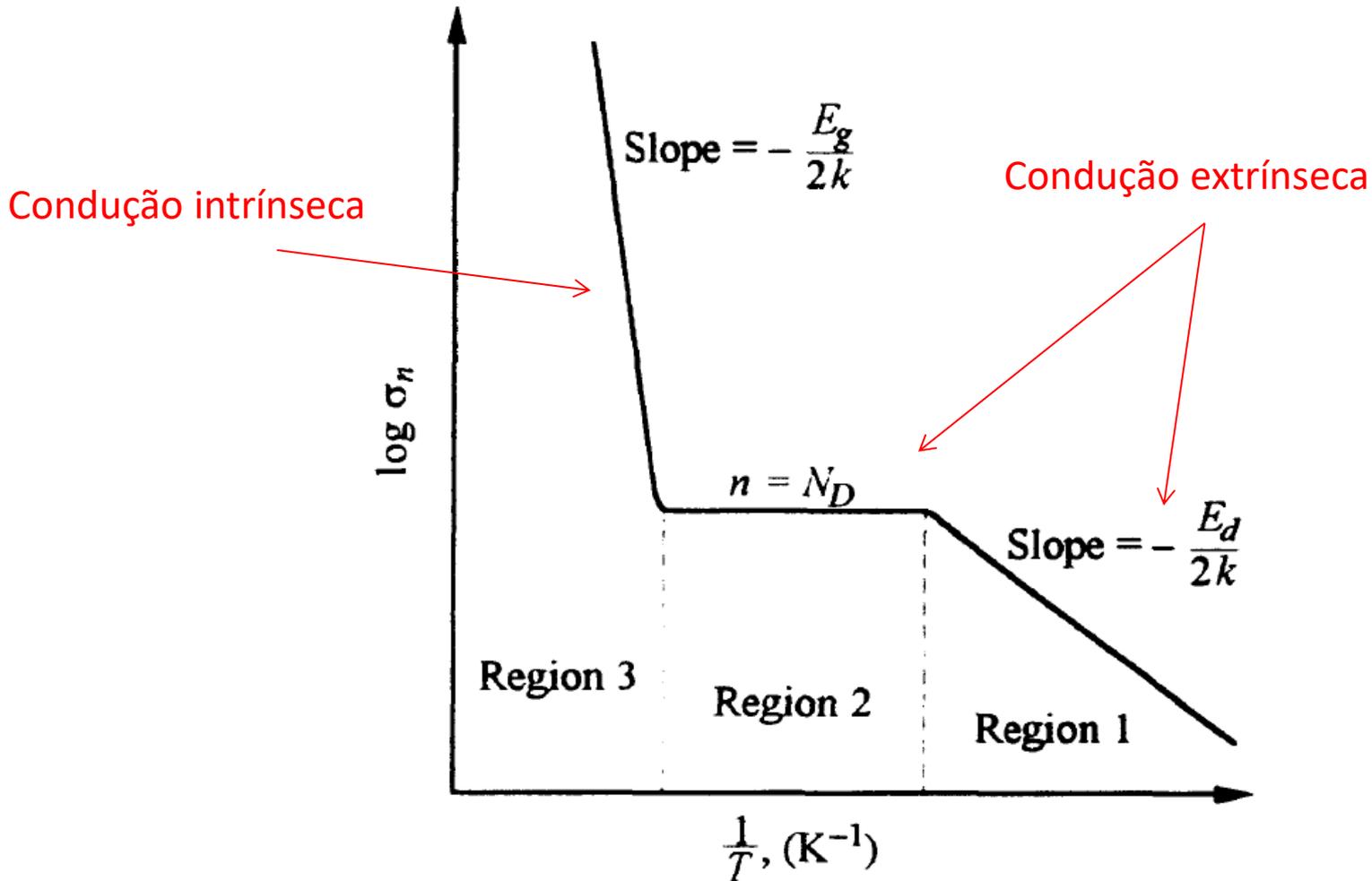
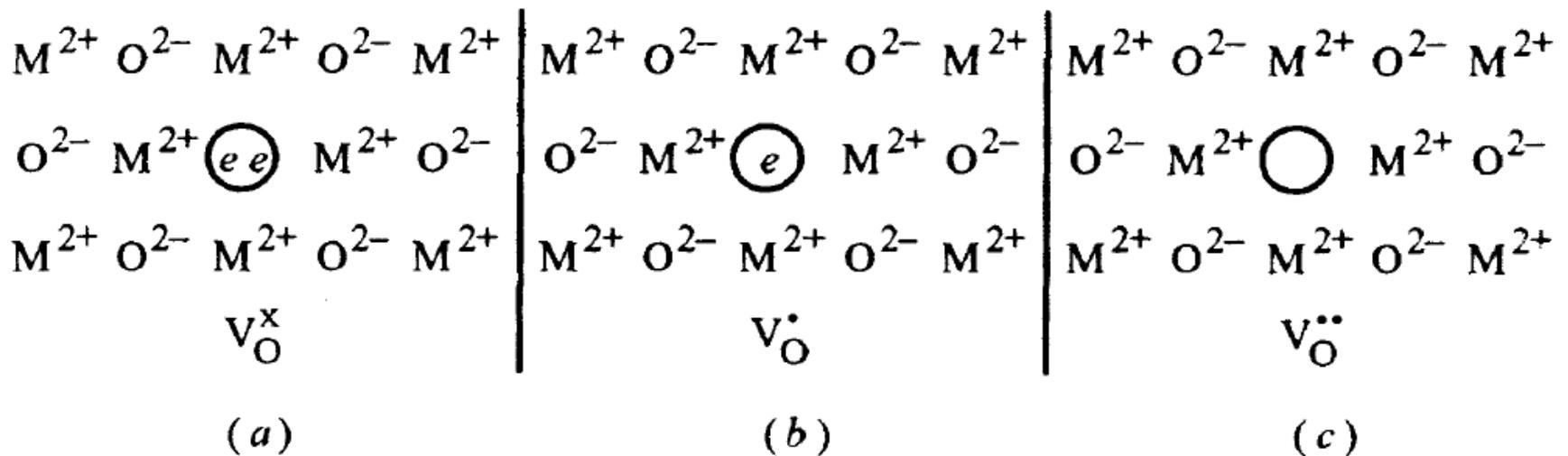


Figure 7.14 Temperature dependence of the electronic conductivity of an extrinsic semiconductor. Region 2 is sometimes referred to as the *exhaustion region*.

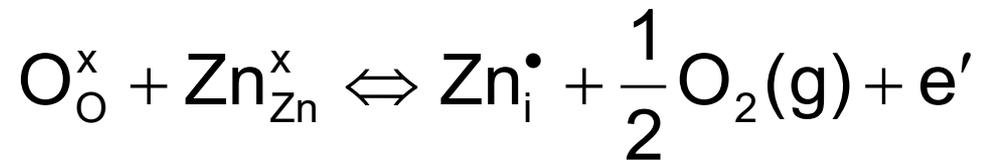
Semicondutores não-estequiométricos

- Nesse caso, os defeitos eletrônicos se formam não como resultado da presença de impurezas ou dopagem, mas preferencialmente pela variação da estequiometria do cristal.

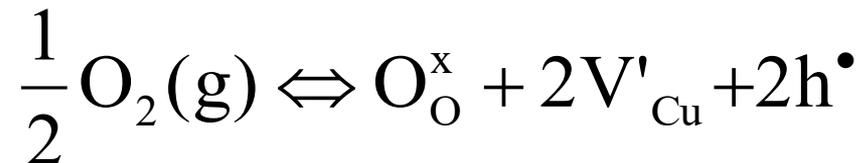


Semicondutores não estequiométricos

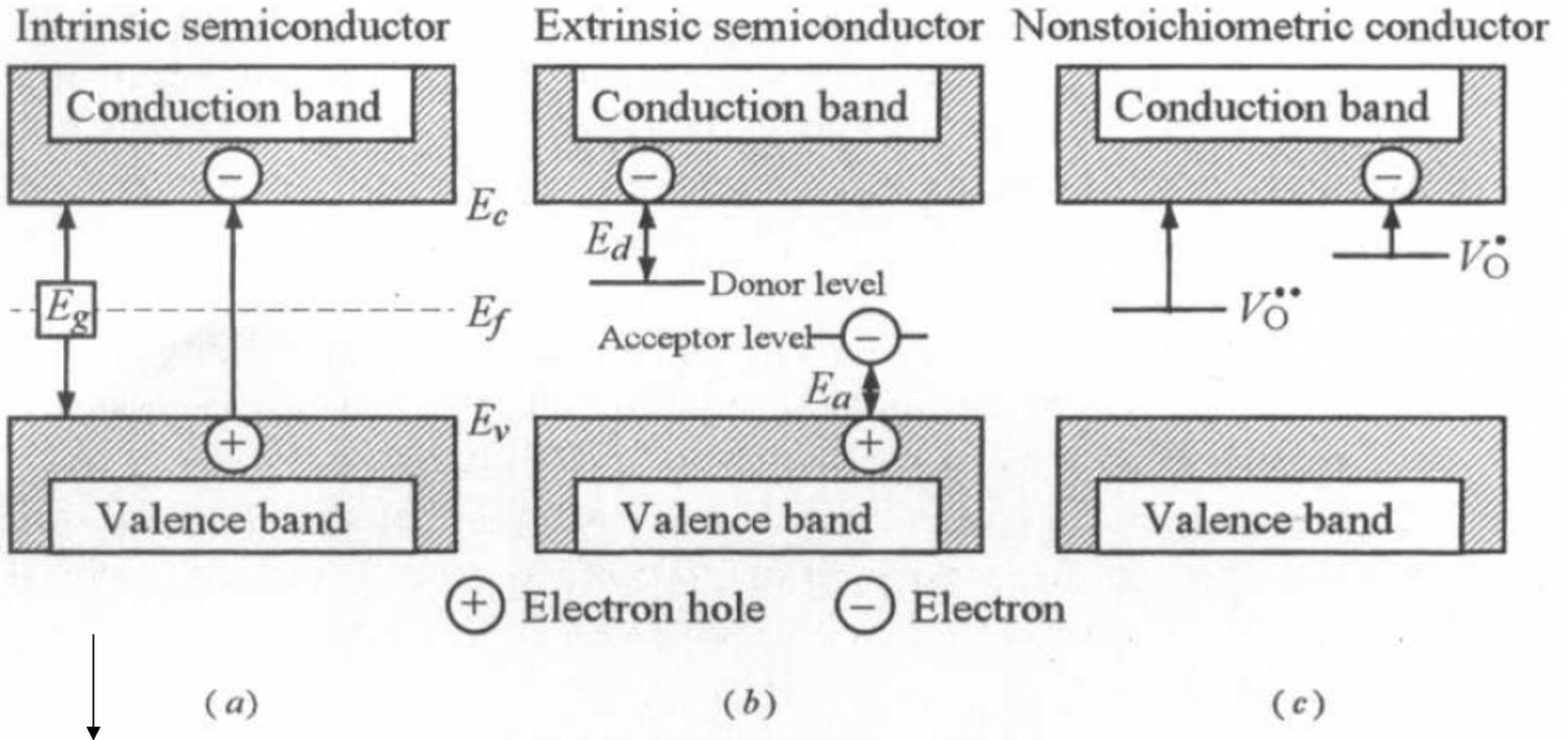
- ZnO (tipo n) – a condutividade eletrônica diminui com o aumento da pressão parcial de O₂



- Cu₂O (tipo p) – a condutividade eletrônica aumenta com o aumento da pressão parcial de O₂



Esquema de bandas de energia para isolantes e semicondutores

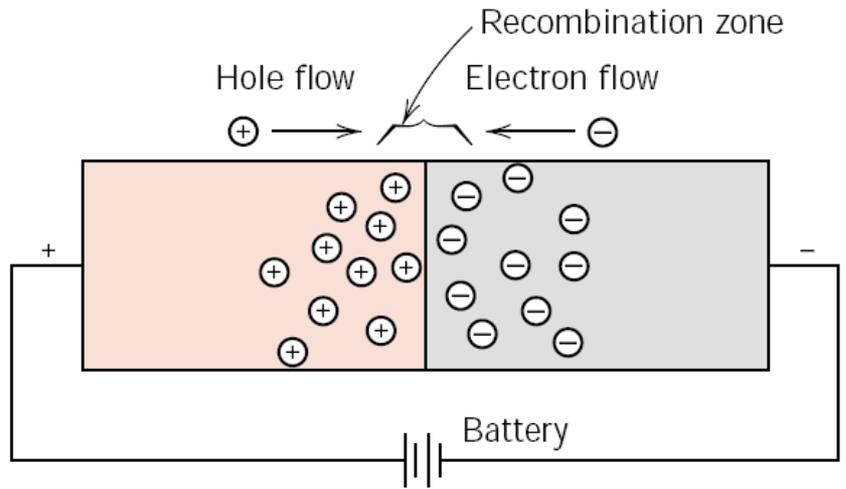


Ex.: SiO_2 ($E_g = 8,3 \text{ eV}$)

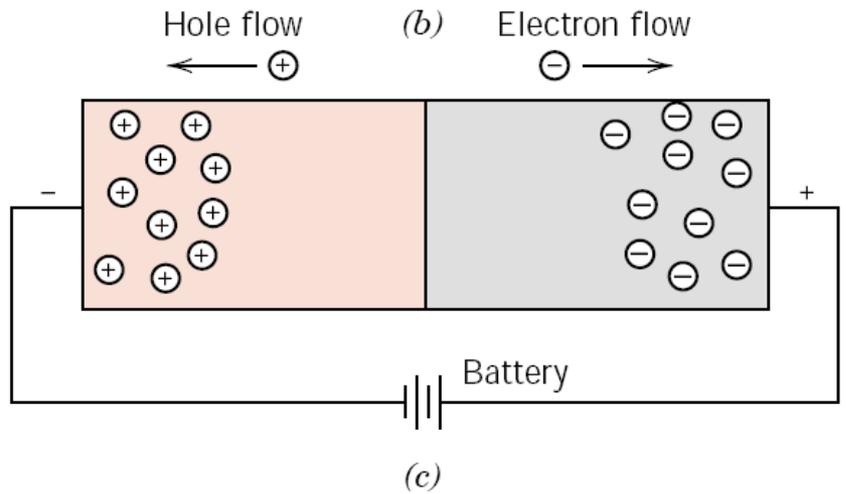
Junção retificadora ou diodo p-n

Transforma, por exemplo, uma corrente alternada em uma corrente contínua.

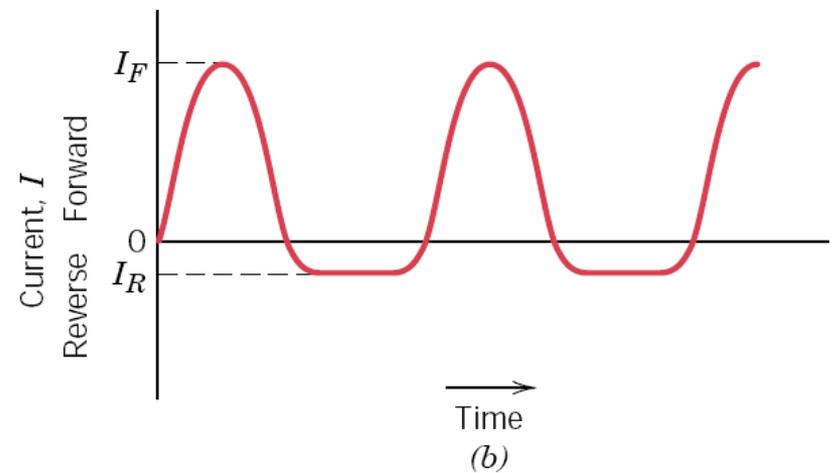
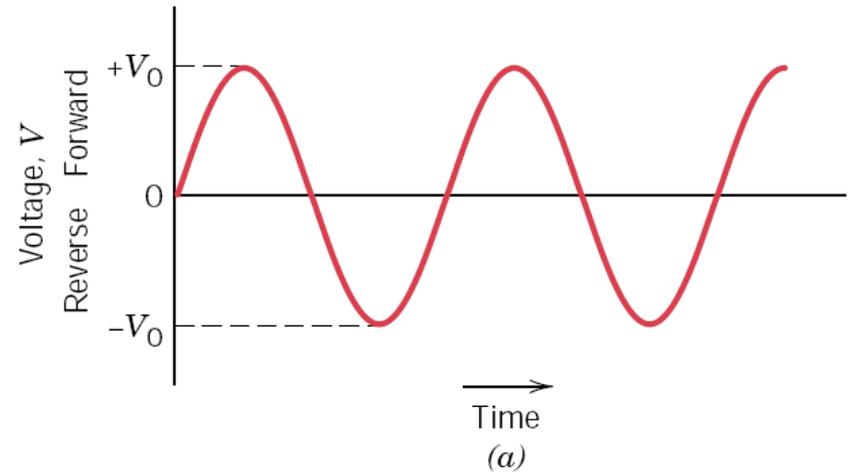
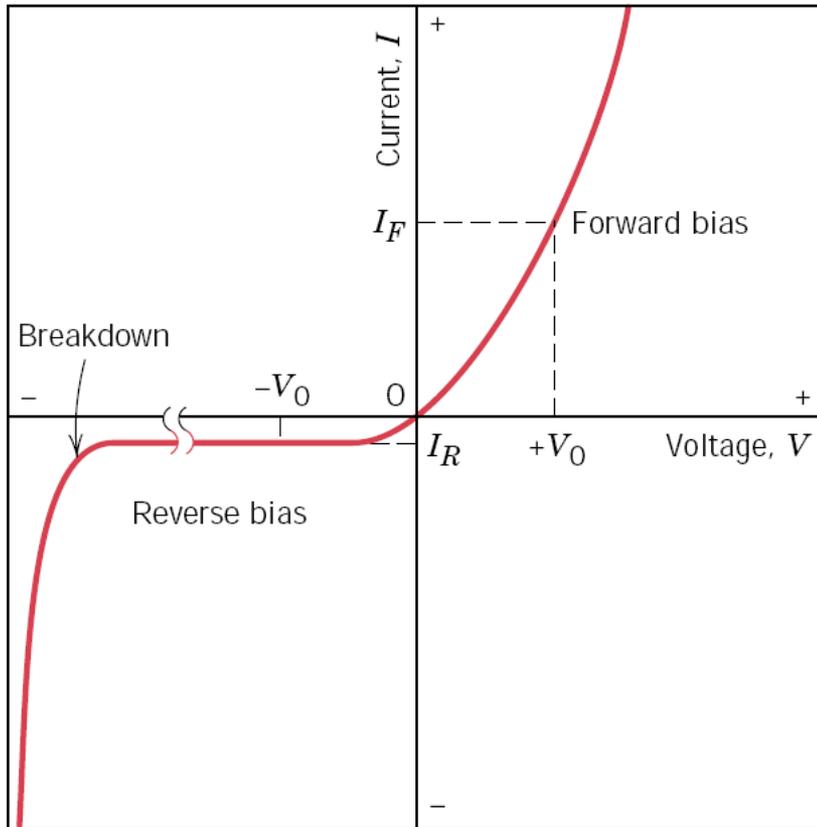
Fluxo para a frente



Fluxo para trás

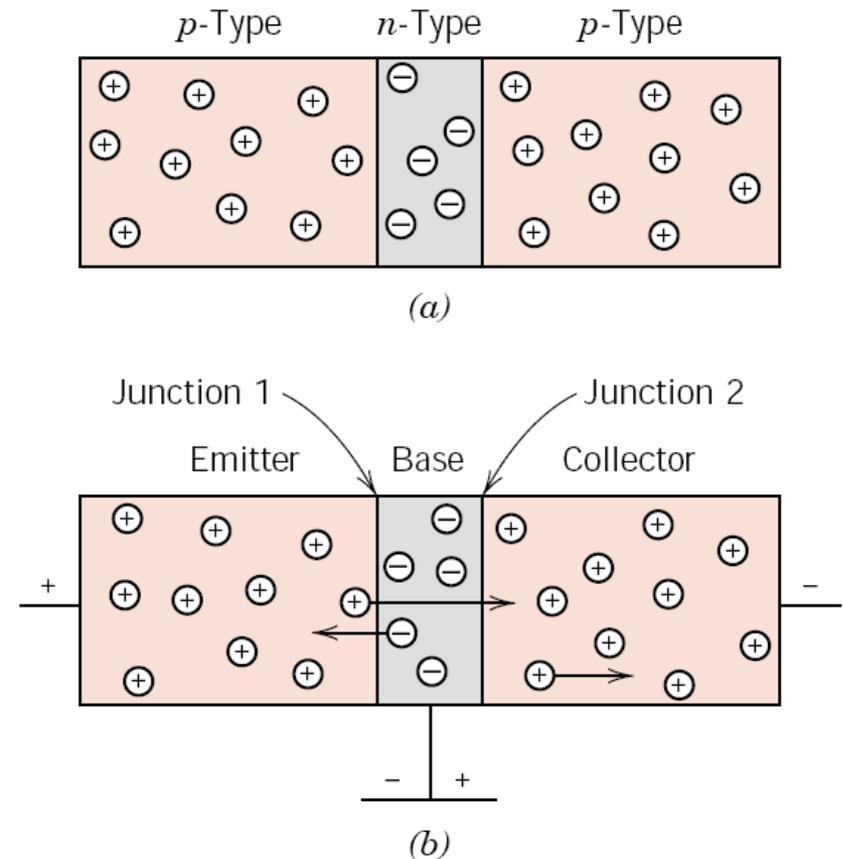


Junção retificadora ou diodo p-n

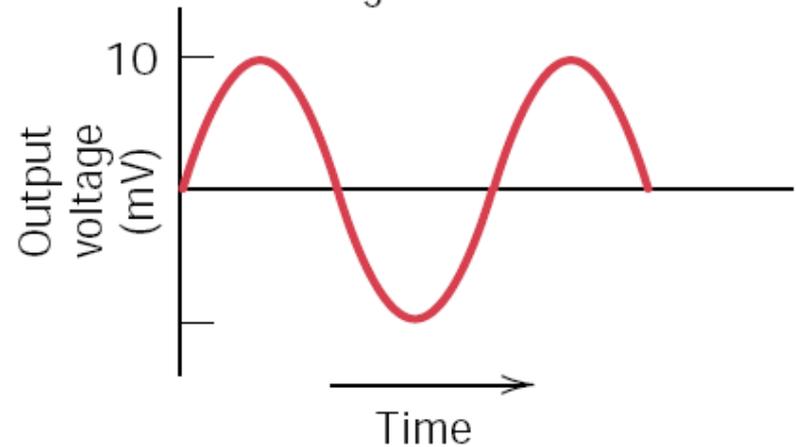
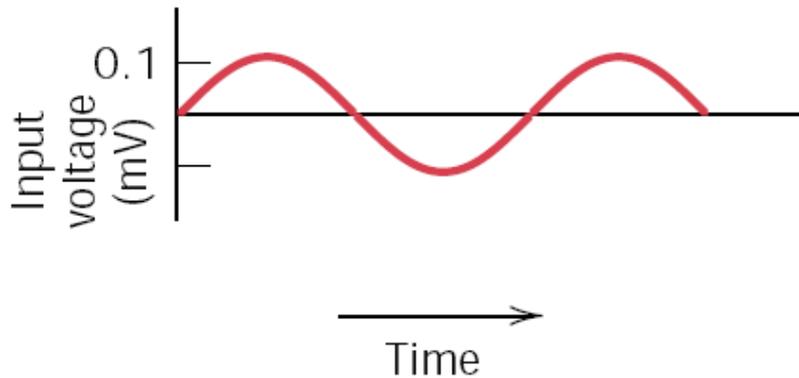
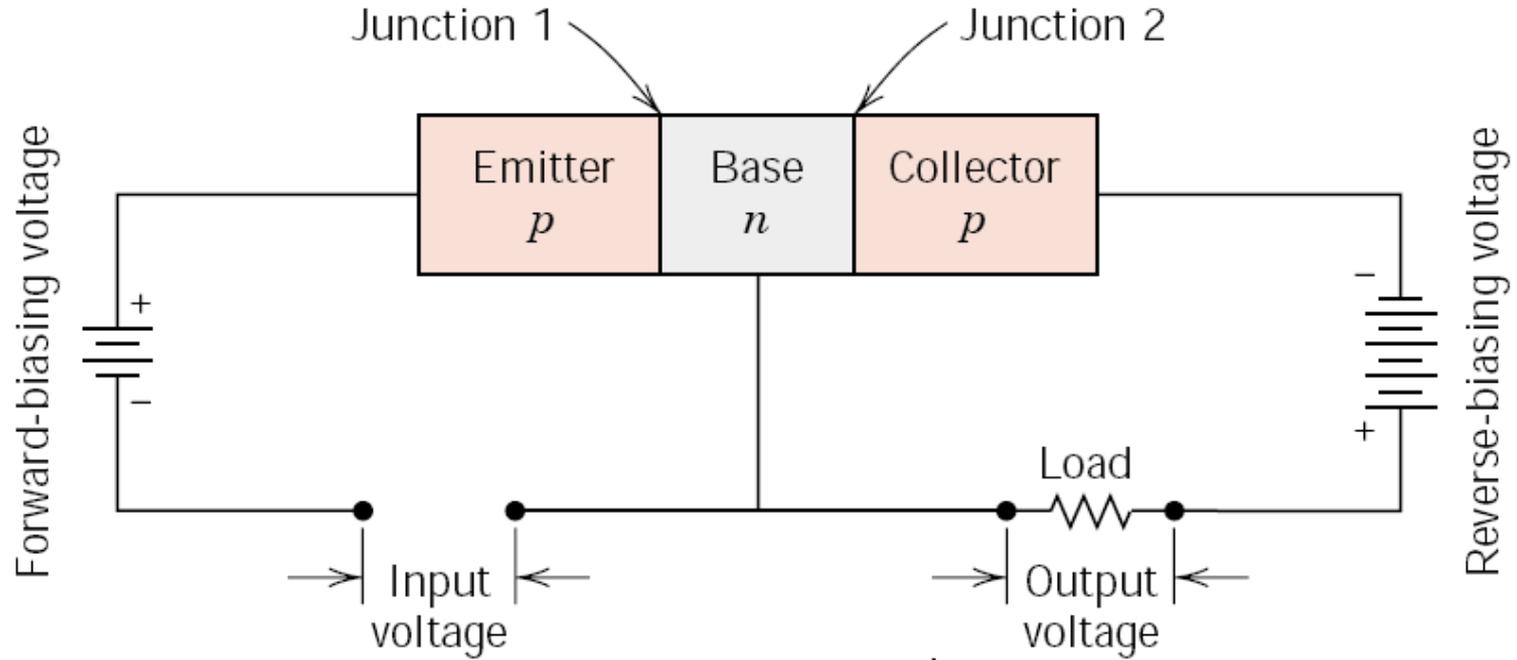


Transistor tipo p-n-p

- Duas funções principais:
 - **Amplificadores de sinal elétrico.**
 - **Dispositivos interruptores nos computadores para o processamento e armazenamento de informações.**



Transistor tipo p-n-p



Transistor MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor)

