

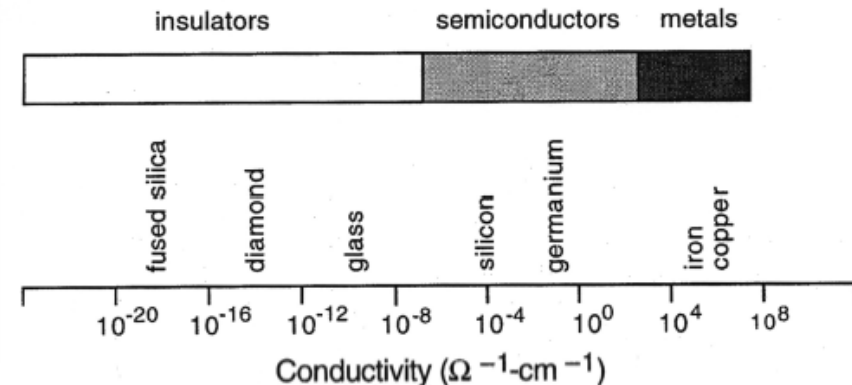
Ligações metálicas

AQUI COMEÇA A MATÉRIA DA P2

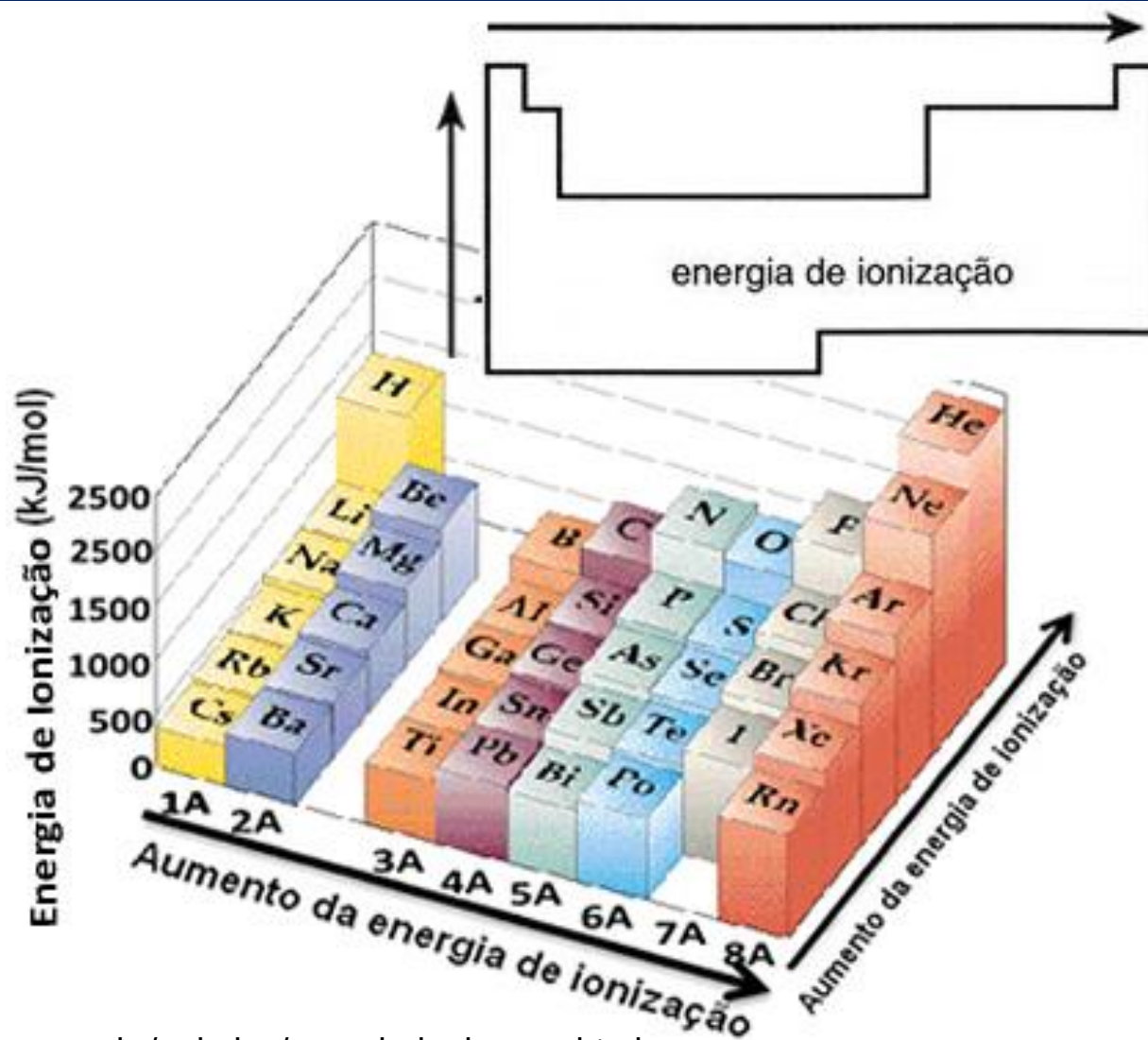
Propriedades dos metais

- Forma sólidos cristalinos;
- Ponto de fusão e ebulição variados podendo ser bem elevados – a maioria é sólida na TA;
- Maleabilidade e ductilidade - deformam-se sem que a estrutura do cristal se rompa!
- Apresentam brilho;
- Apresentam dureza variável;
- Compaticidade - alta massa específica e opacos;
- **Elevadas condutividades elétrica e térmica.**

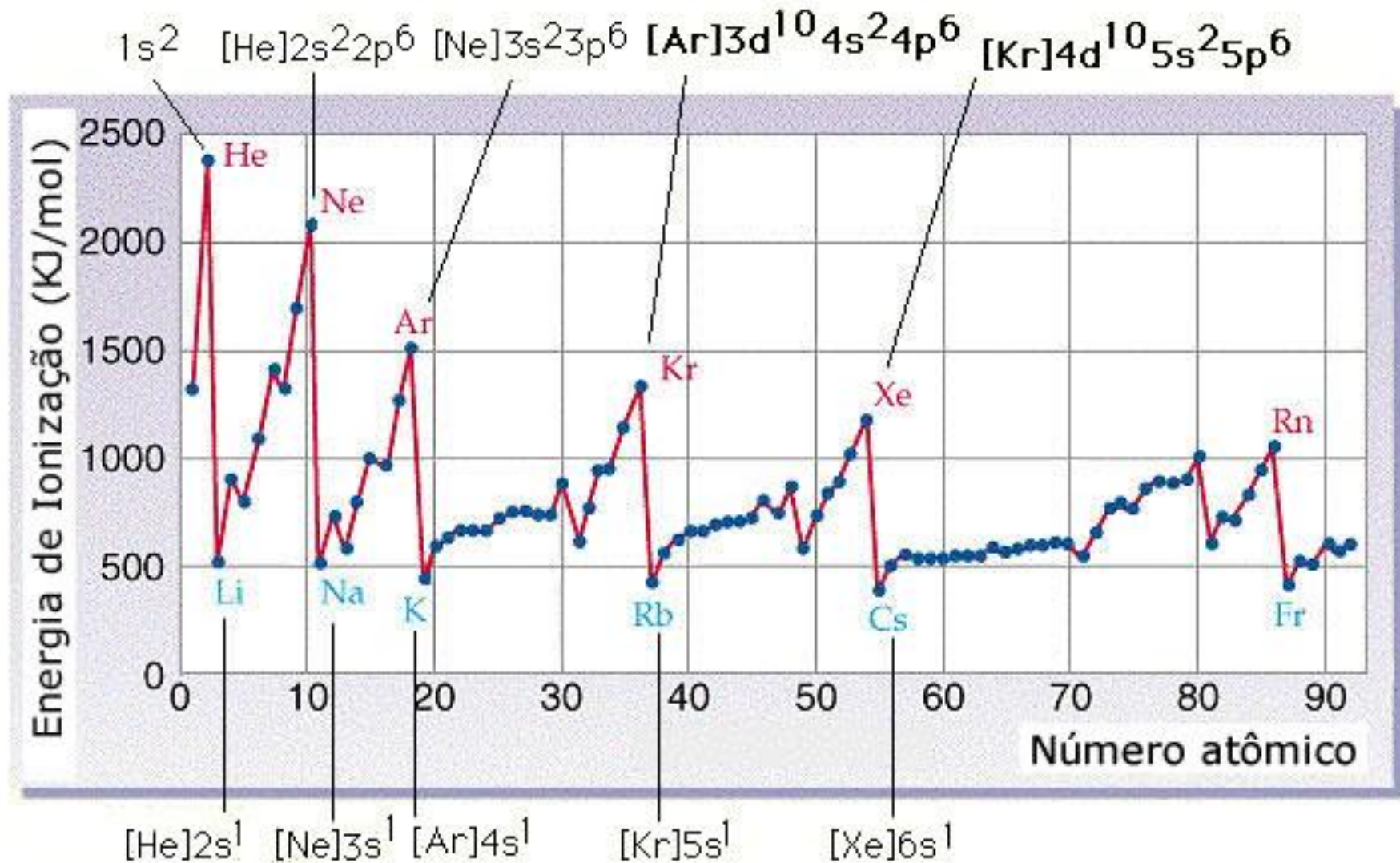
O modelo de ligação metálica precisa explicar de forma convincente todas essas propriedades dos materiais metálicos



Metais possuem baixa energia de ionização



Tendência Geral da EI na TP



Quem são os metais?

	1	2		3		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18												
	Ia	IIa													IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	0												
1	1 H 1s																			2 He 1s												
2	3 Li 2s	4 Be 2s														5 B 2p	6 C 2p	7 N 2p	8 O 2p	9 F 2p	10 Ne 2p											
3	11 Na 3s	12 Mg 3s														13 Al 3p	14 Si 3p	15 P 3p	16 S 3p	17 Cl 3p	18 Ar 3p											
4	19 K 4s	20 Ca 4s																														
5	37 Rb 5s	38 Sr 5s																														
6	55 Cs 6s	56 Ba 6s	57 La 5d	58 Ce 4f	59 Pr 4f	60 Nd 4f	61 Pm 4f	62 Sm 4f	63 Eu 4f	64 Gd 4f	65 Tb 4f	66 Dy 4f	67 Ho 4f	68 Er 4f	69 Tm 4f	70 Yb 4f	71 Lu 5d	72 Hf 5d	73 Ta 5d	74 W 5d	75 Re 5d	76 Os 5d	77 Ir 5d	78 Pt 5d	79 Au 5d	80 Hg 5d	81 Tl 6p	82 Pb 6p	83 Bi 6p	84 Po 6p	85 At 6p	86 Rn 6p
7	87 Fr 7s	88 Ra 7s	89 Ac 6d	90 Th 6d	91 Pa 5f	92 U 5f	93 Np 5f	94 Pu 5f	95 Am 5f	96 Cm 5f	97 Bk 5f	98 Cf 5f	99 Es 5f	100 Fm 5f	101 Md 5f	102 No 5f	103 Lr 6d	104 Ku 6d														
	s1	s2																														

metais alcalinos: coluna 1

metais alcalino-terrosos: coluna 2

metais de transição: colunas 3 - 12

halogênios: coluna 17

gases nobres: coluna 18

terras-raras: Ce - Lu

actinídeos: Th - Lr

“Perdem” elétrons “s” e “p”

Alcalinos (1s) e Alcalinos Terrosos (2s)

Ao se formar o metal, a camada que está sendo preenchida desaparece, e o que sobra parece gás nobre

	1	2
	Ia	Ila
1	1 H 1s	
2	3 Li 2s	4 Be 2s
3	11 Na 3s	12 Mg 3s
4	19 K 4s	20 Ca 4s
5	37 Rb 5s	38 Sr 5s
6	55 Cs 6s	56 Ba 6s
7	87 Fr 7s	88 Ra 7s
	s1	s2

Li e Be: desaparece a camada 2

Rb e Sr: desaparece a camada 5

Exemplo de distribuição eletrônica (1s)

Camada externa completa

este elétron se torna deslocalizado

Na (11)	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ¹									
Fe (26)	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	4s ²	3d ⁶						
Ce (58)	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	4s ²	3d ¹⁰	4p ⁶	5s ²	4d ¹⁰	5p ⁶	6s ²	4f ²
Pr (59)	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	4s ²	3d ¹⁰	4p ⁶	5s ²	4d ¹⁰	5p ⁶	6s ²	4f ³
Ga (31)	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	4s ²	3d ¹⁰	4p ¹					

Metais de transição (d)

4 5 6 7 8 9 10 11 12

halogênios: coluna 17
gases nobres: coluna 18

	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb			IB	IIb	
	d1	d2	d3	d4	d5	d6	d7	d8	d9	d10
	(quando obedecem ao Diagrama de Pauling)									
	21 Sc 3d	22 Ti 3d	23 V 3d	24 Cr 3d	25 Mn 3d	26 Fe 3d	27 Co 3d	28 Ni 3d	29 Cu 3d	30 Zn 3d
14	39 Y 4d	40 Zr 4d	41 Nb 4d	42 Mo 4d	43 Tc 4d	44 Ru 4d	45 Rh 4d	46 Pd 4d	47 Ag 4d	48 Cd 4d
0	71 Lu 4f	72 Hf 5d	73 Ta 5d	74 W 5d	75 Re 5d	76 Os 5d	77 Ir 5d	78 Pt 5d	79 Au 5d	80 Hg 5d
02	103 La 5f	104 Ce 6d								
10	103 La 6d	104 Ce 6d								

Ao se retirarem os elétrons da camada s, a camada anterior fica **externa**. Ela está sendo **preenchida** na **subcamada d**.

Assim, a camada d dita as propriedades químicas.

Exemplo de distribuição eletrônica (d)

este elétron se torna deslocalizado

externa sendo preenchida

Exemplos de comportamento metálico

Na (11)	1s2	2s2	2p6	3s1										
Fe (26)	1s2	2s2	2p6	3s2	3p6	4s2	3d6							
Ce (58)	1s2	2s2	2p6	3s2	3p6	4s2	3d10	4p6	5s2	4d10	5p6	6s2	4f2	
Pr (59)	1s2	2s2	2p6	3s2	3p6	4s2	3d10	4p6	5s2	4d10	5p6	6s2	4f3	
Ga (31)	1s2	2s2	2p6	3s2	3p6	4s2	3d10	4p1						

Metais de transição (f)

terras-raras: Ce - Lu
actinídeos: Th - Lr

f1 f2 f3 f4 f5 f6 f7 f8 f9 f10 f11 f12 f13 f14
(quando obedecem ao Diagrama de Pauling)

57 La 5d	58 Ce 4f	59 Pr 4f	60 Nd 4f	61 Pm 4f	62 Sm 4f	63 Eu 4f	64 Gd 4f	65 Tb 4f	66 Dy 4f	67 Ho 4f	68 Er 4f	69 Tm 4f	70 Yb 4f
89 Ac 6d	90 Th 6d	91 Pa 5f	92 U 5f	93 Np 5f	94 Pu 5f	95 Am 5f	96 Cm 5f	97 Bk 5f	98 Cf 5f	99 Es 5f	100 Fm 5f	101 Md 5f	102 No 5f

Ao se retirarem os elétrons da camada s, fica **externa** a camada anterior, que está **completa**. A que está sendo **preenchida** (a camada f) está um nível abaixo.

Assim, as propriedades químicas são **muito semelhantes**

Exemplos de distribuição eletrônica (f)

Exemplos de comportamento metálico

Na (11)	1s2	2s2	2p6	3s1										
Fe (26)	1s2	2s2	2p6	3s2	3p6	4s2	3d6							
Ce (58)	1s2	2s2	2p6	3s2	3p6	4s2	3d10	4p6	5s2	4d10	5p6	6s2	4f2	
Pr (59)	1s2	2s2	2p6	3s2	3p6	4s2	3d10	4p6	5s2	4d10	5p6	6s2	4f3	
Ga (31)	1s2	2s2	2p6	3s2	3p6	4s2	3d10	4p1						

externa completa

interna sendo preenchida

estes elétrons se tornam deslocalizados

Metais que “perdem” elétrons “p”

Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb, Bi, Po

	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	
	5	6	7	8	9	10
IIb	B 2p	C 2p	N 2p	O 2p	F 2p	Ne 2p
IIIb	13 Al 3p	14 Si 3p	15 P 3p	16 S 3p	17 Cl 3p	18 Ar 3p
IVb	31 Ga 4p	32 Ge 4p	33 As 4p	34 Se 4p	35 Br 4p	36 Kr 4p
Vb	49 In 5p	50 Sn 5p	51 Sb 5p	52 Te 5p	53 I 5p	54 Xe 5p
VIb	81 Tl 6p	82 Pb 6p	83 Bi 6p	84 Po 6p	85 At 6p	86 Rn 6p
	p1	p2	p3	p4	p5	p6

Perdem elétrons “s” e “p”.
Resta a camada anterior, completa.

Exemplos de distribuição eletrônica (p)

Exemplos de comportamento metálico

Na (11)	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ¹										
Fe (26)	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	4s ²	3d ⁶							
Ce (58)	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	4s ²	3d ¹⁰	4p ⁶	5s ²	4d ¹⁰	5p ⁶	6s ²	4f ²	
Pr (59)	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	4s ²	3d ¹⁰	4p ⁶	5s ²	4d ¹⁰	5p ⁶	6s ²	4f ³	
Ga (31)	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	4s ²	3d ¹⁰	4p ¹						

camada externa, completa

Energia de Dissociação

TABLE 7.1 Average Bond Dissociation Energies, D (kJ/mol)^a

H—H	436 ^a	C—H	410	N—H	390	O—H	460	F—F	159 ^a
H—C	410	C—C	350	N—C	300	O—C	350	Cl—Cl	243 ^a
H—F	570 ^a	C—F	450	N—F	270	O—F	180	Br—Br	193 ^a
H—Cl	432 ^a	C—Cl	330	N—Cl	200	O—Cl	200	I—I	151 ^a
H—Br	366 ^a	C—Br	270	N—Br	240	O—Br	210	S—F	310
H—I	298 ^a	C—I	240	N—I	—	O—I	220	S—Cl	250
H—N	390	C—N	300	N—N	240	O—N	200	S—Br	210
H—O	460	C—O	350	N—O	200	O—O	180	S—S	225
H—S	340	C—S	260	N—S	—	O—S	—		
Multiple covalent bonds ^b									
C=C	611	C≡C	835	C=O	732	O=O	498 ^a	N=N	945 ^a

^aExact value

Para ligações covalentes

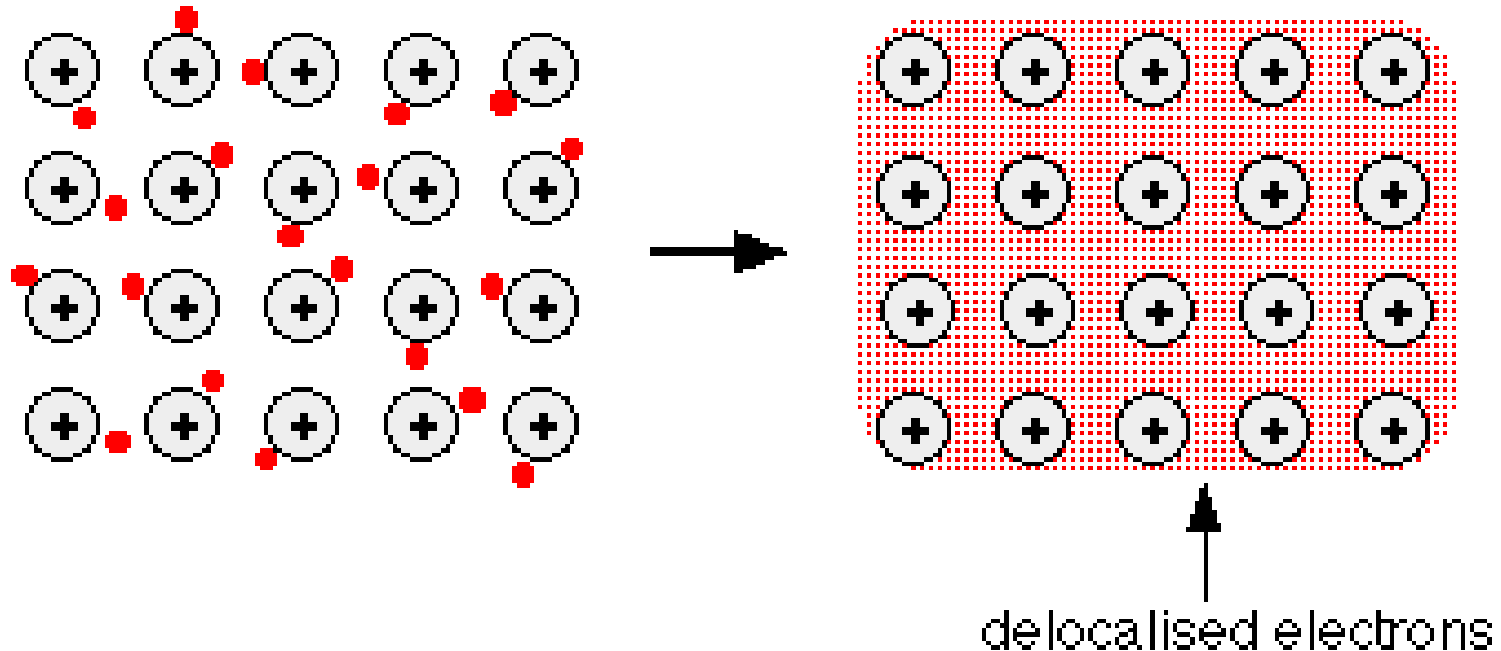
Moléculas diatômicas
metálicas (kJ/mol)

Quando um conjunto de átomos
forma um sólido metálico
ligações fortes são formadas
quando os **elétrons** que se
deslocam se encontram **sob**
influência de diversos núcleos.

Molécula	Energia de dissociação	Molécula	Energia de dissociação
Li ₂	103	Zn ₂	24
Na ₂	73	Cd ₂	8
K ₂	55	Hg ₂	14
Rb ₂	50	Pb ₂	69
Cs ₂	45	Bi ₂	190
NaK	59	NaRb	54

Modelo para a ligação metálica

Modelo do gás eletrônico – baseado na pequena atração entre os elétrons mais externos e o núcleo dos átomos.



Arranjo ordenado de cátions cercados por um “mar” de elétrons “livres” que apresentam movimento browniano (como nos gases)

Alta energia de ligação como consequência de atrações eletrostáticas não direcionais

O modelo do “**Mar de Elétrons**” explica qualitativamente algumas propriedades dos metais, como, por exemplo, a capacidade de se deformar, e as condutividades elétrica e térmica.

Força da ligação metálica

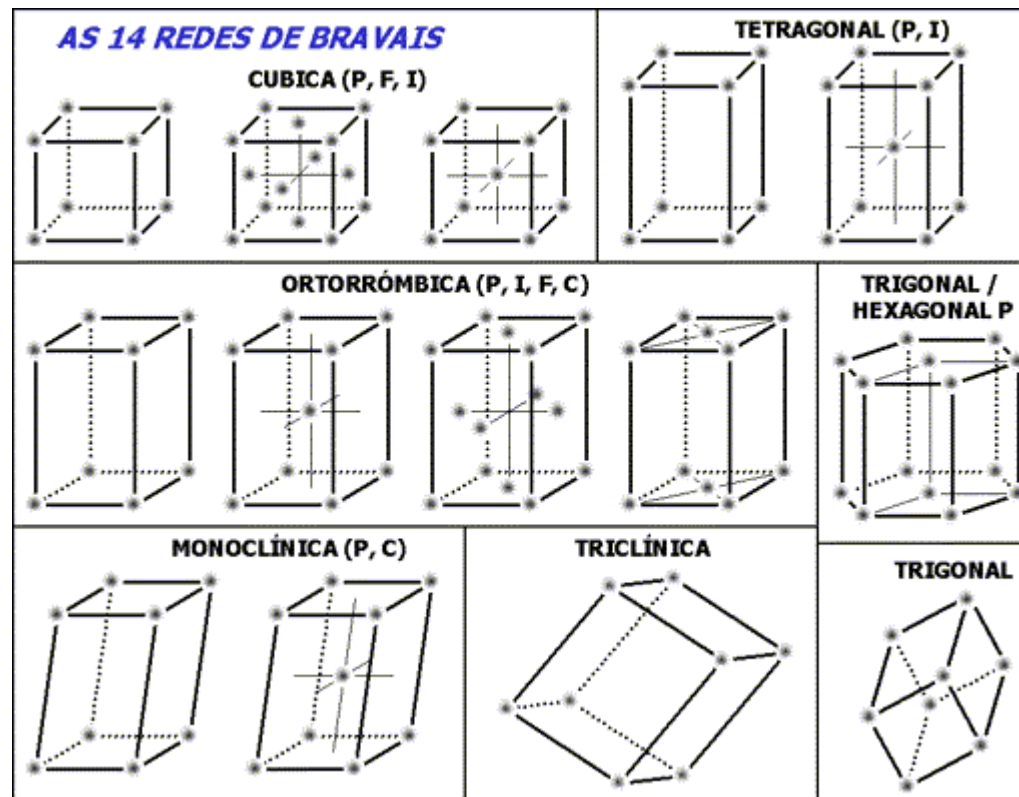
Depende do número de elétrons livres no metal - mais elétrons indica maior força de ligação

Tabela 4-2 – Entalpia de vaporização

elemento	carga	entalpia de vaporização (kcal/mol)
Na	+1	23
Mg	+2	32
Al	+3	68

Características das Ligações Metálicas

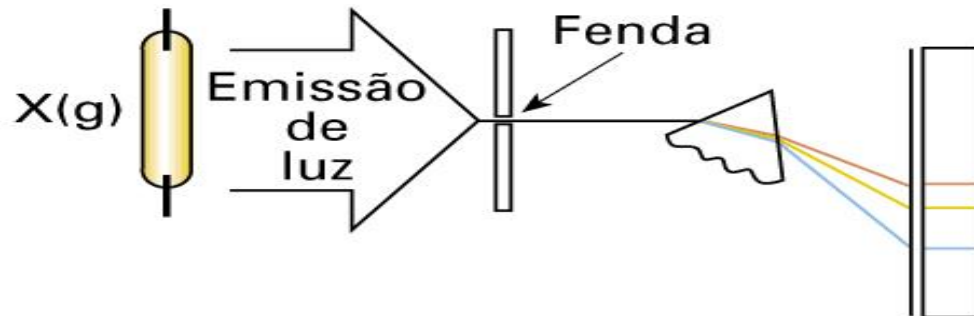
- São baseadas em atrações de natureza eletrostática;
- São não direcionais – originam estruturas com elevada coordenação e simetria;
- Formam cristais com células unitárias repetitivas.



Teoria das Bandas de Energia

Espectros de Emissão – Átomos Isolados

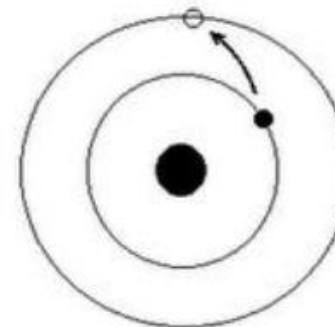
O experimento de Bohr



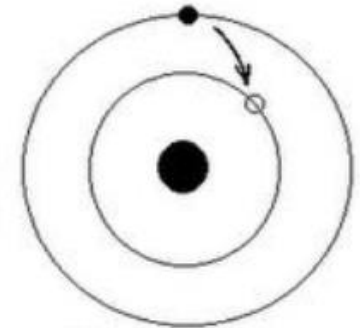
Espectro de emissão
(riscas brilhantes,
imagens da fenda).

SALTO QUÂNTICO

Mudança de órbita de elétrons



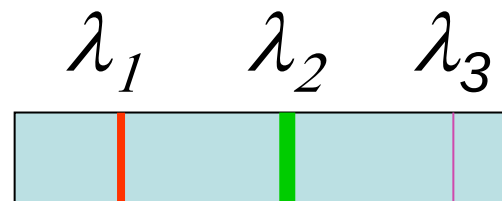
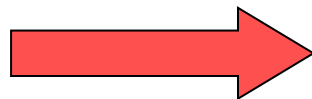
O elétron recebe energia externa e salta para uma órbita mais alta.



O elétron salta para uma órbita mais baixa e emite energia - eletromagnética, fótons, etc.

http://www.ufjf.br/cursinho/files/2012/05/apostila_cd.01.381.pdf

X excitado



Espectro
de emissão

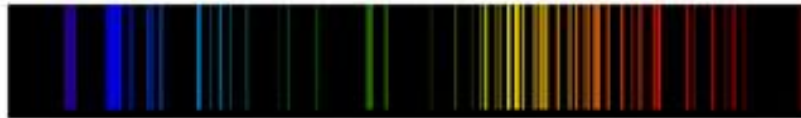
Espectros de Emissão – Átomos Isolados



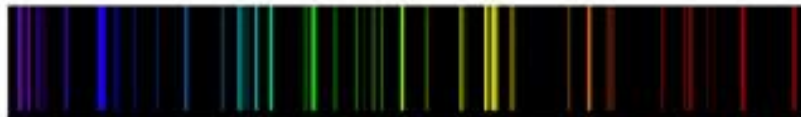
Hidrogênio



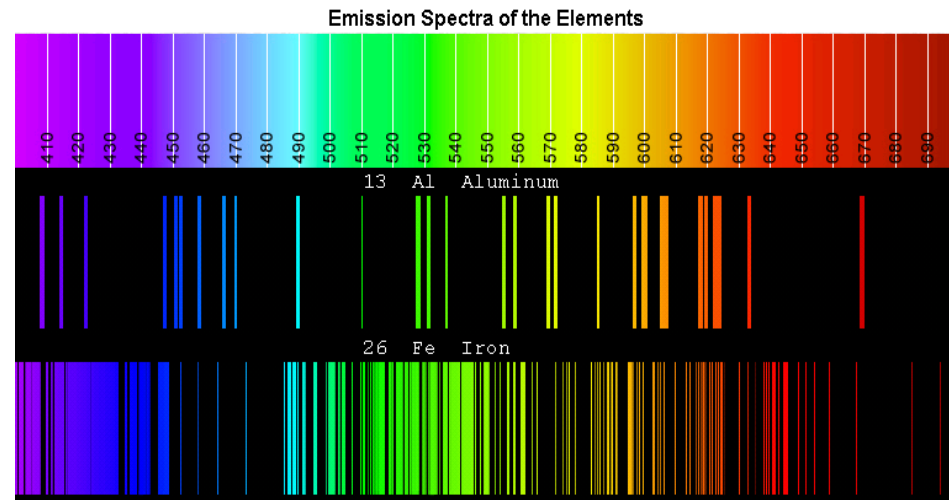
Hélio



Neônio



Mercúrio



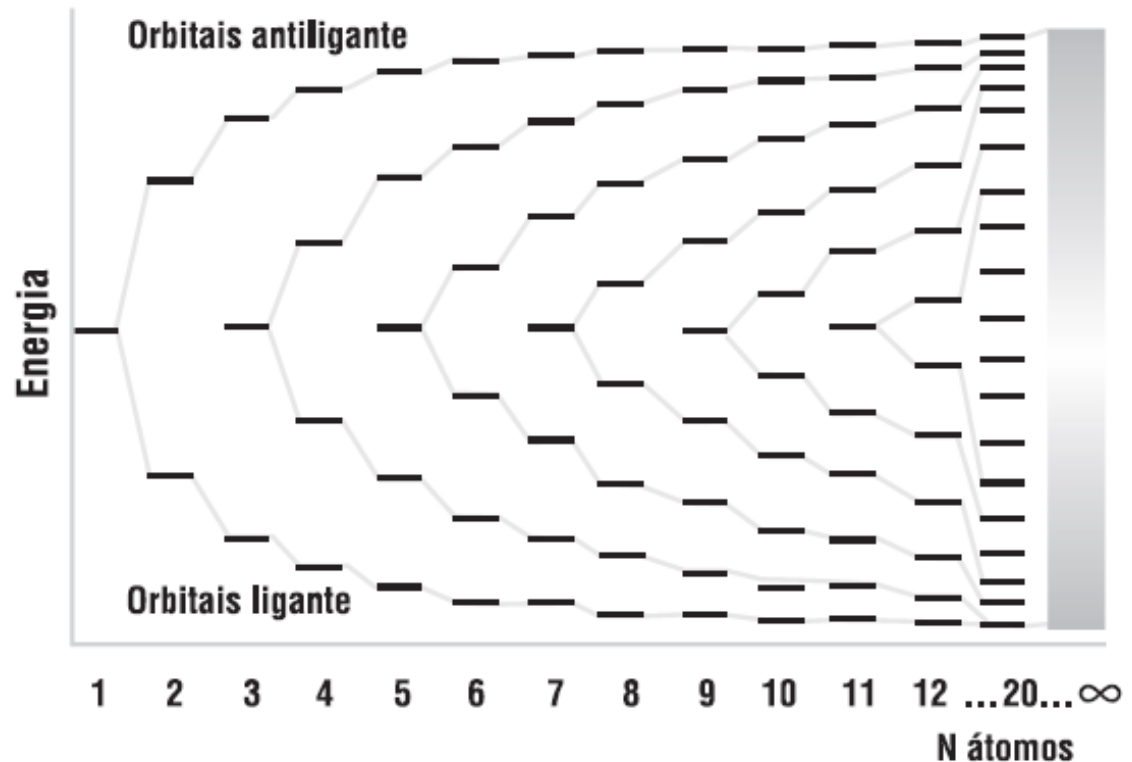
O Espectro de Emissão de um Metal

- ✓ No cristal do metal, cada átomo é perturbado por seus vizinhos;
- ✓ Os estados de energia de cada átomo ficam ligeiramente alterados;
- ✓ **Os orbitais nos vários átomos do metal interagem formando uma banda de orbitais!**

A teoria dos OM pode ser estendida a materiais sólidos incluindo os metais

Combinação linear de
N orbitais

ANALOGIA – o metal
pode ser considerado
como uma molécula
gigante formada por N
átomos iguais!



BANDAS DE ENERGIA

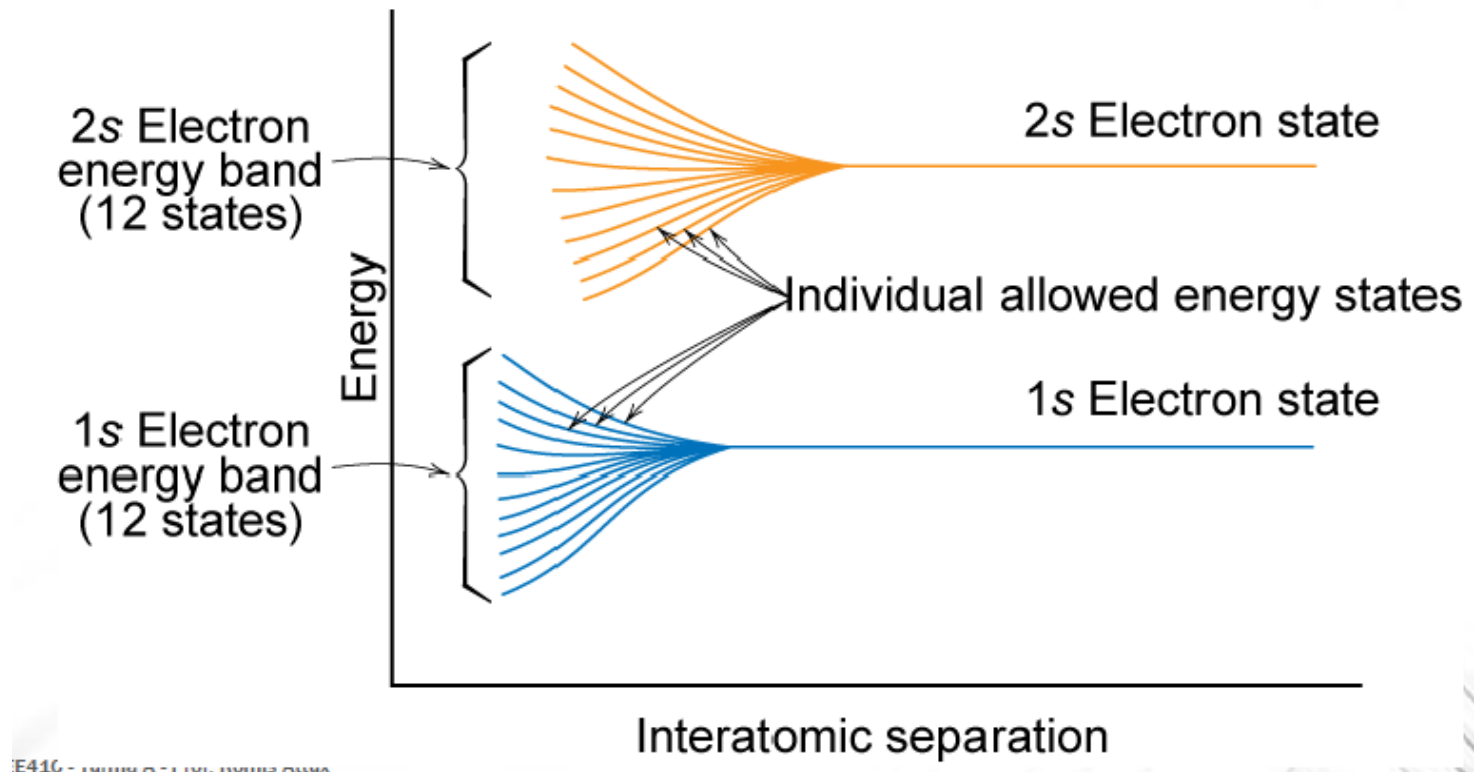
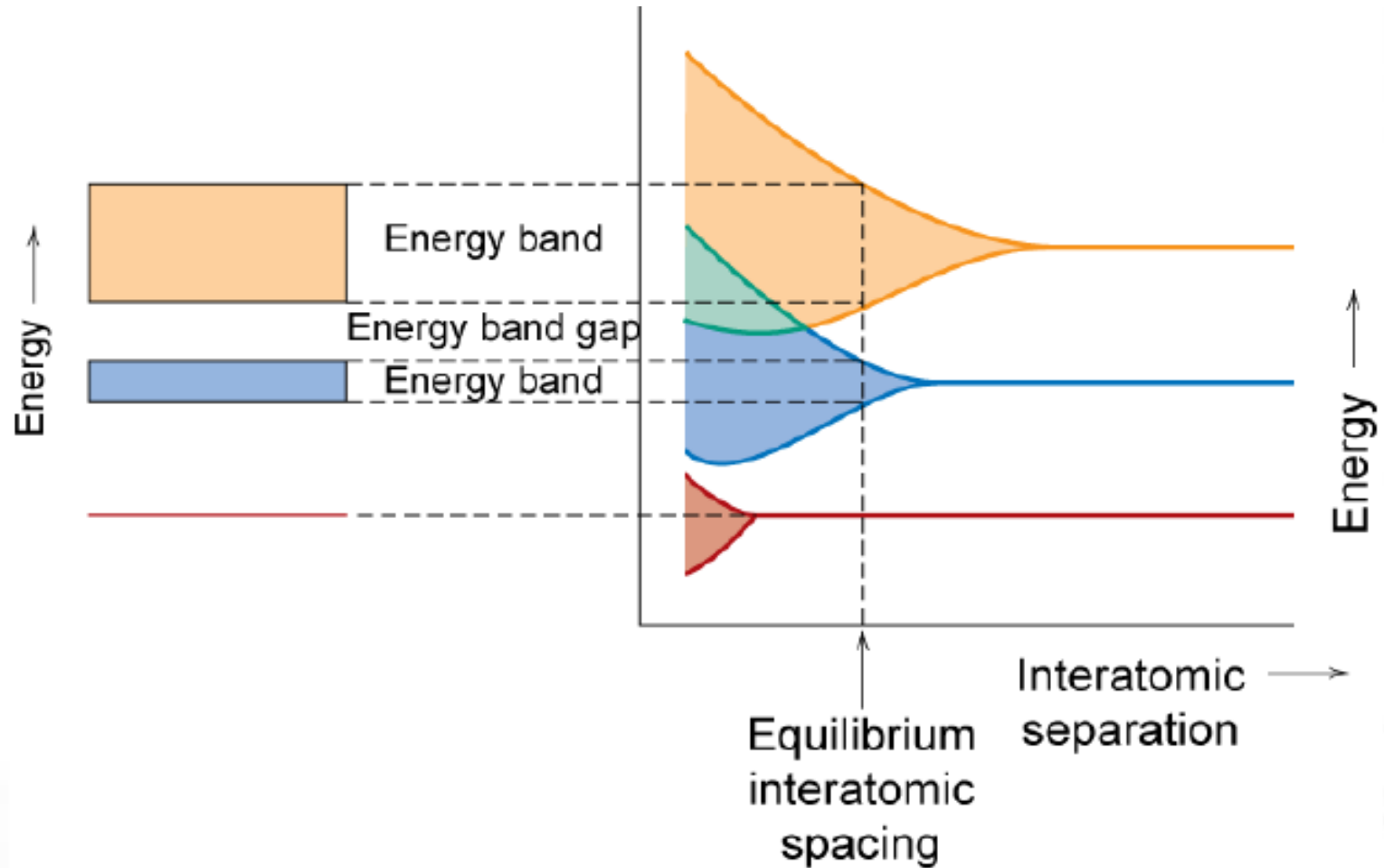


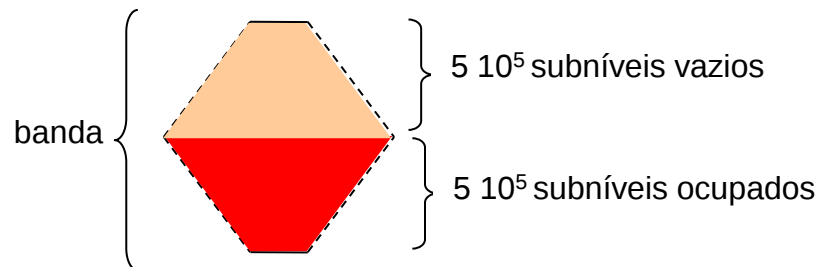
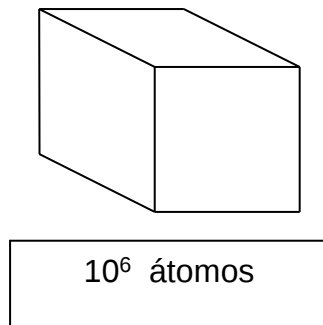
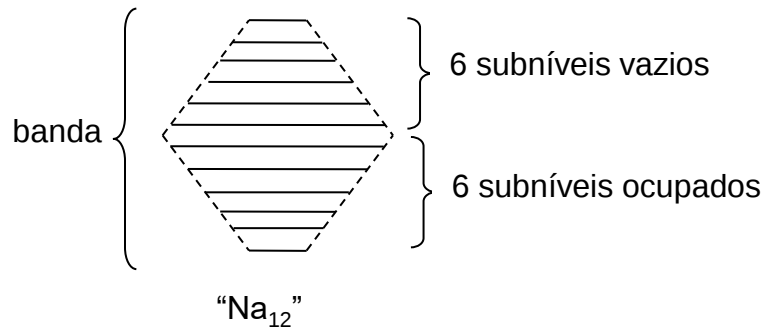
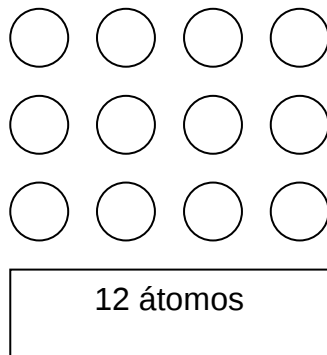
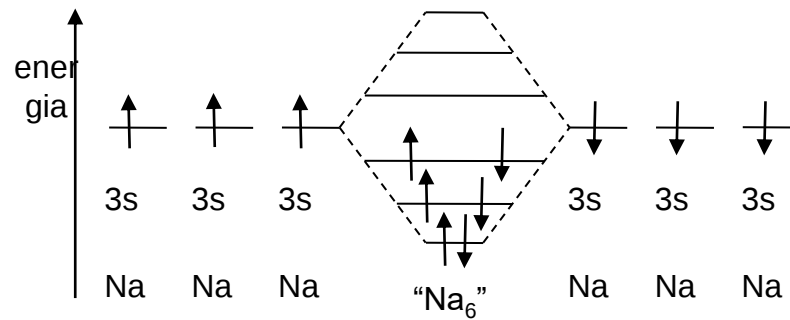
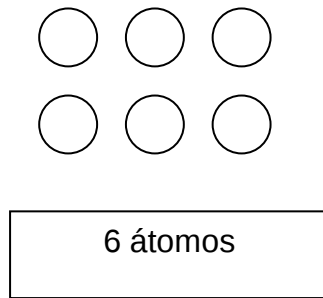
Gráfico esquemático da energia dos subníveis eletrônicos em função da separação interatômica. Conjunto de 12 átomos considerando apenas os subníveis 1s e 2s

BANDAS DE ENERGIA

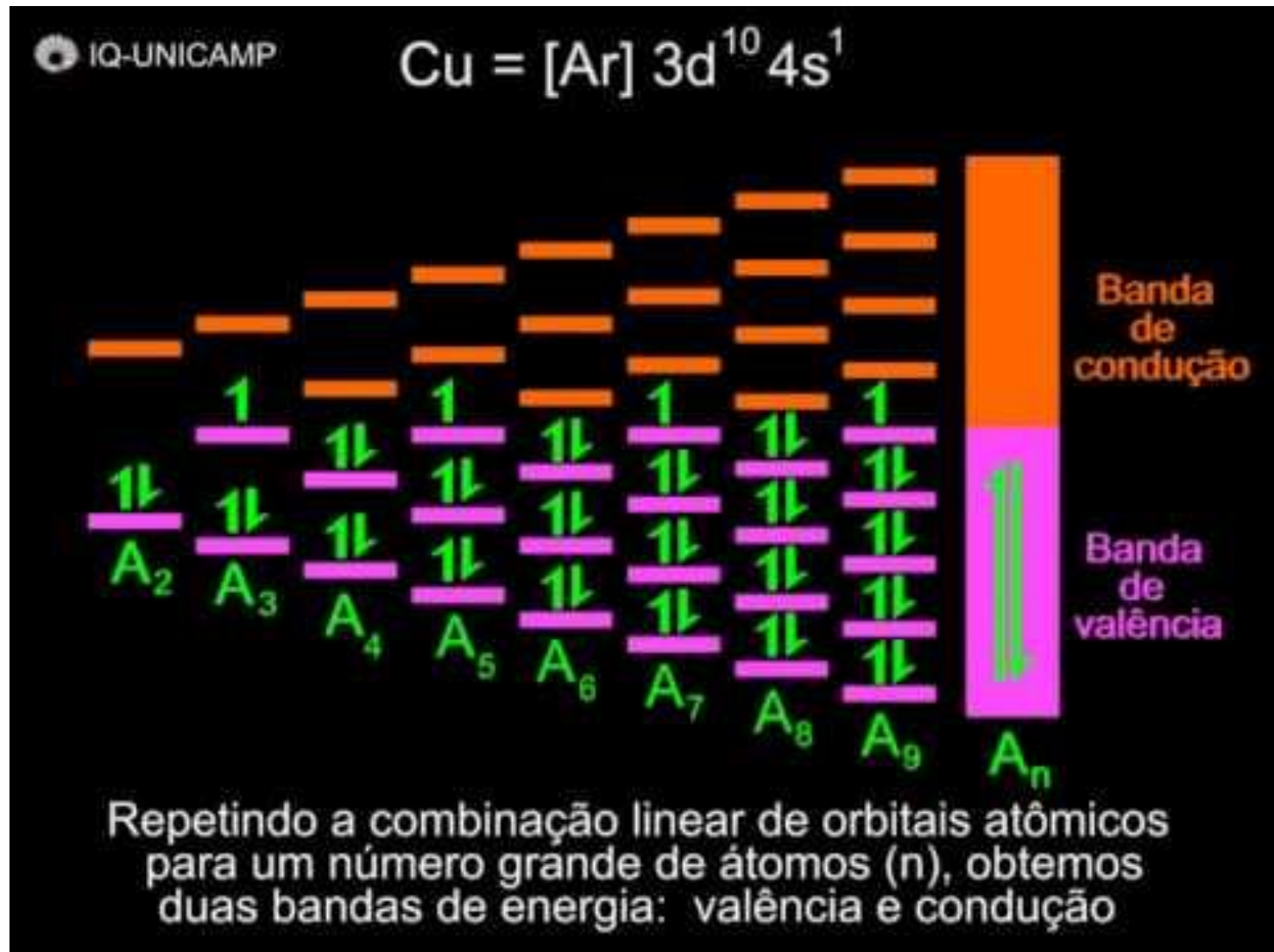


(a) Representação convencional da estrutura de bandas de energia para um material sólido na separação interatômica de equilíbrio; (b) Energia eletrônica em função da separação interatômica para um agregado de átomos.

Ilustração da formação de bandas de energia

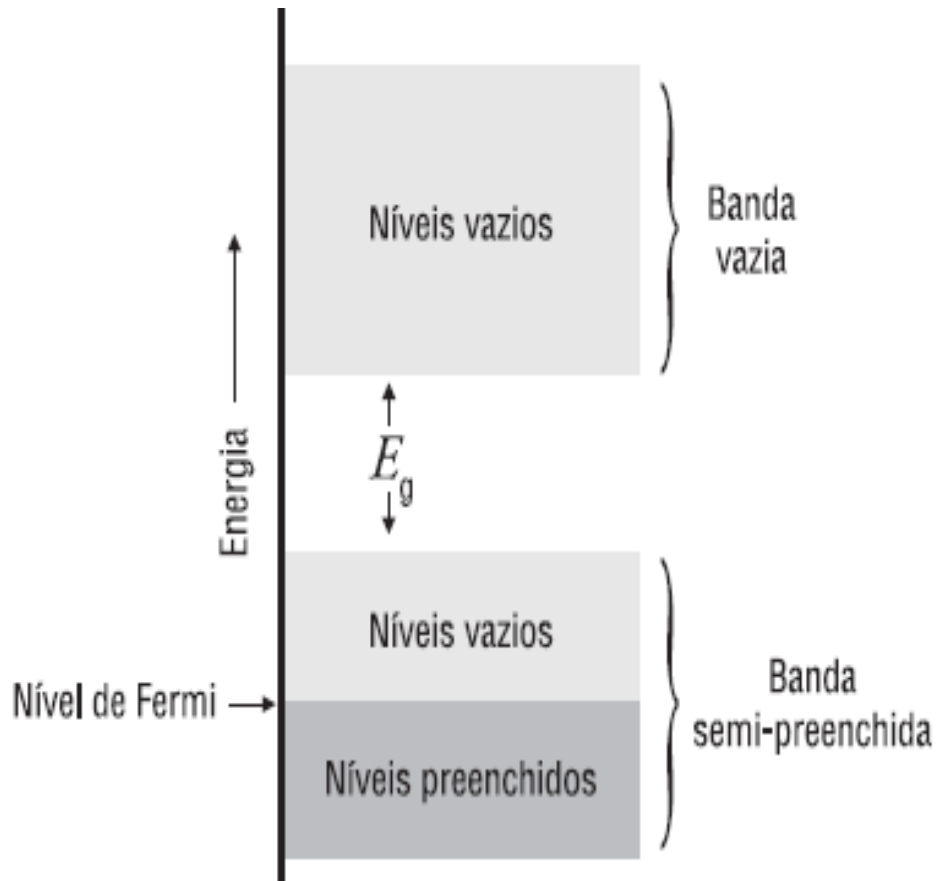


Ocupando os orbitais com elétrons

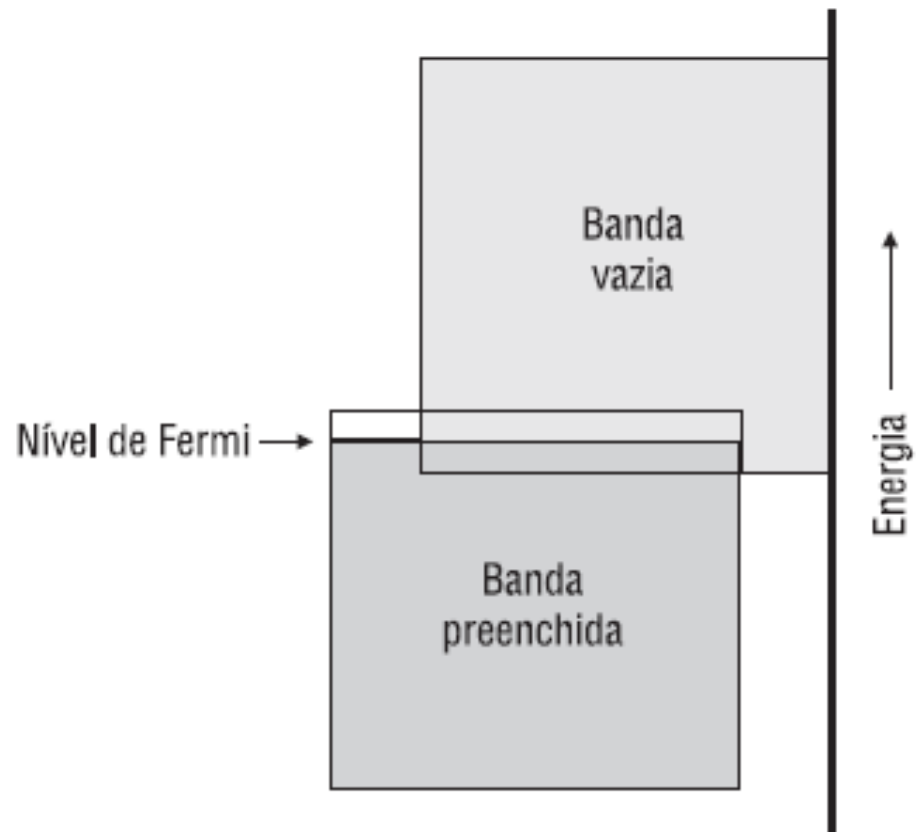


Estruturas de Bandas para os Metais

Estrutura de bandas para um metal com apenas 1 elétron nos orbitais de valência

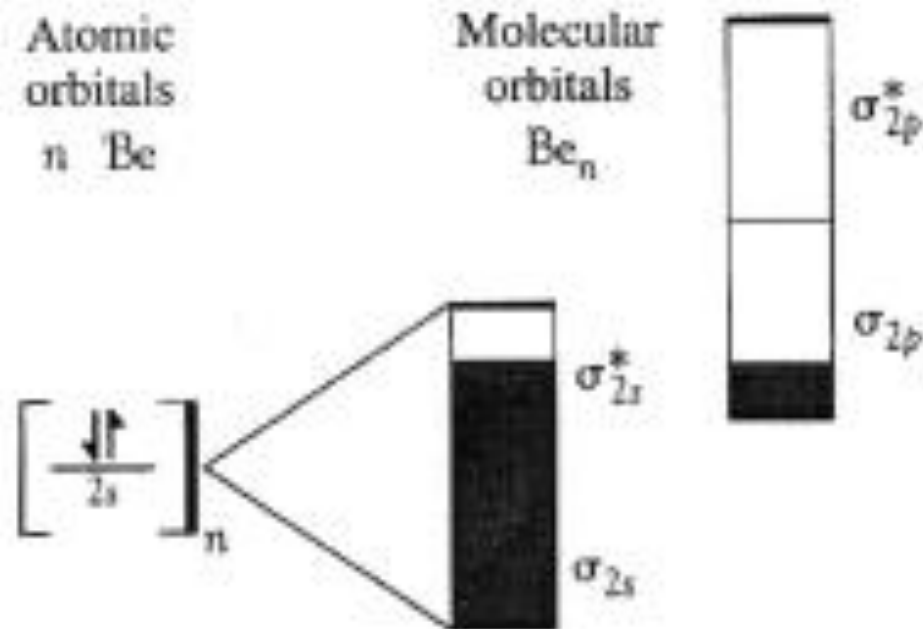
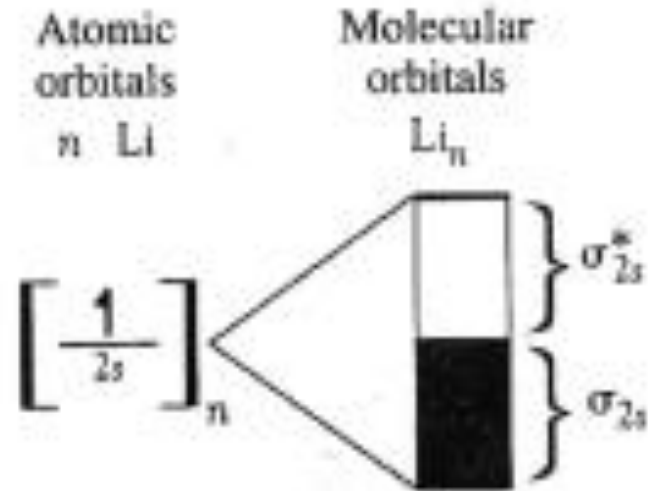


Estrutura de bandas para um metal com 2 elétrons nos orbitais de valência e com orbitais "p" vazios



Nível de Fermi – nível acima do qual não há nenhum nível de energia ocupado quando o sólido se encontra a 0 K

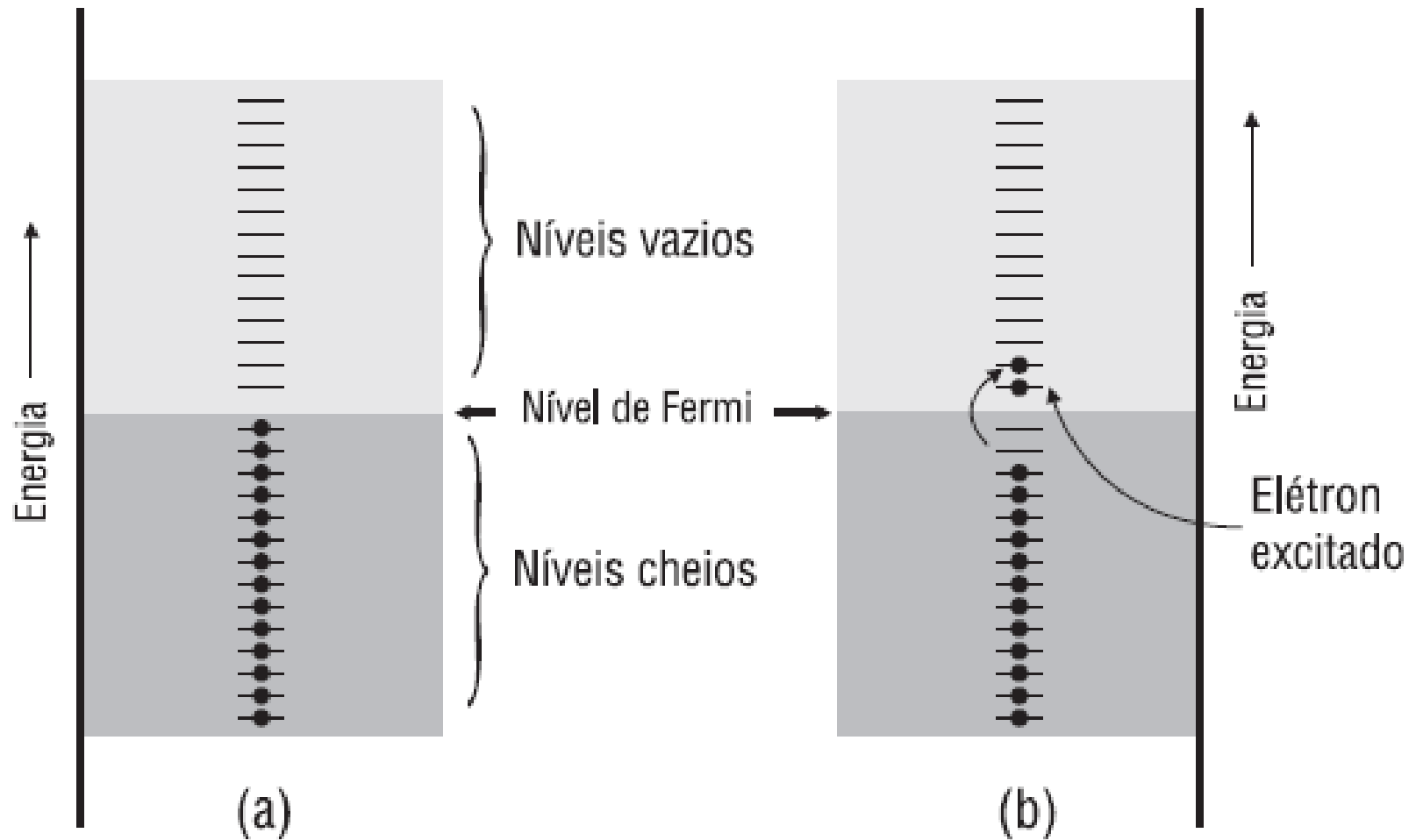
Estruturas de Bandas para os Metais



Teoria das Bandas de Energia e Condutividade Elétrica

- **Condutividade elétrica** (σ ($\Omega.m$)⁻¹) (inverso da resistividade elétrica) – facilidade com a qual um material é capaz de conduzir uma corrente elétrica – **condutividade dos sólidos é separada por 27 ordens de grandeza**
- **Campo elétrico aplicado perturba e acelera os elétrons com energias superiores à energia de Fermi** – para que um elétron se torne livre ele deve ser promovido a um estado de energia vazio acima do nível de Fermi.
- **Metais** – estados de energia disponíveis são adjacentes aos ocupados. **Pouca energia é necessária para promover os elétrons para o nível superior ao de Fermi.**
- **Energia fornecida por um campo elétrico** - promove um grande número de elétrons para os estados de condução.

Ocupação das Bandas de Condução e Valência Antes (a) e Depois (b) de uma Excitação



Mobilidade eletrônica

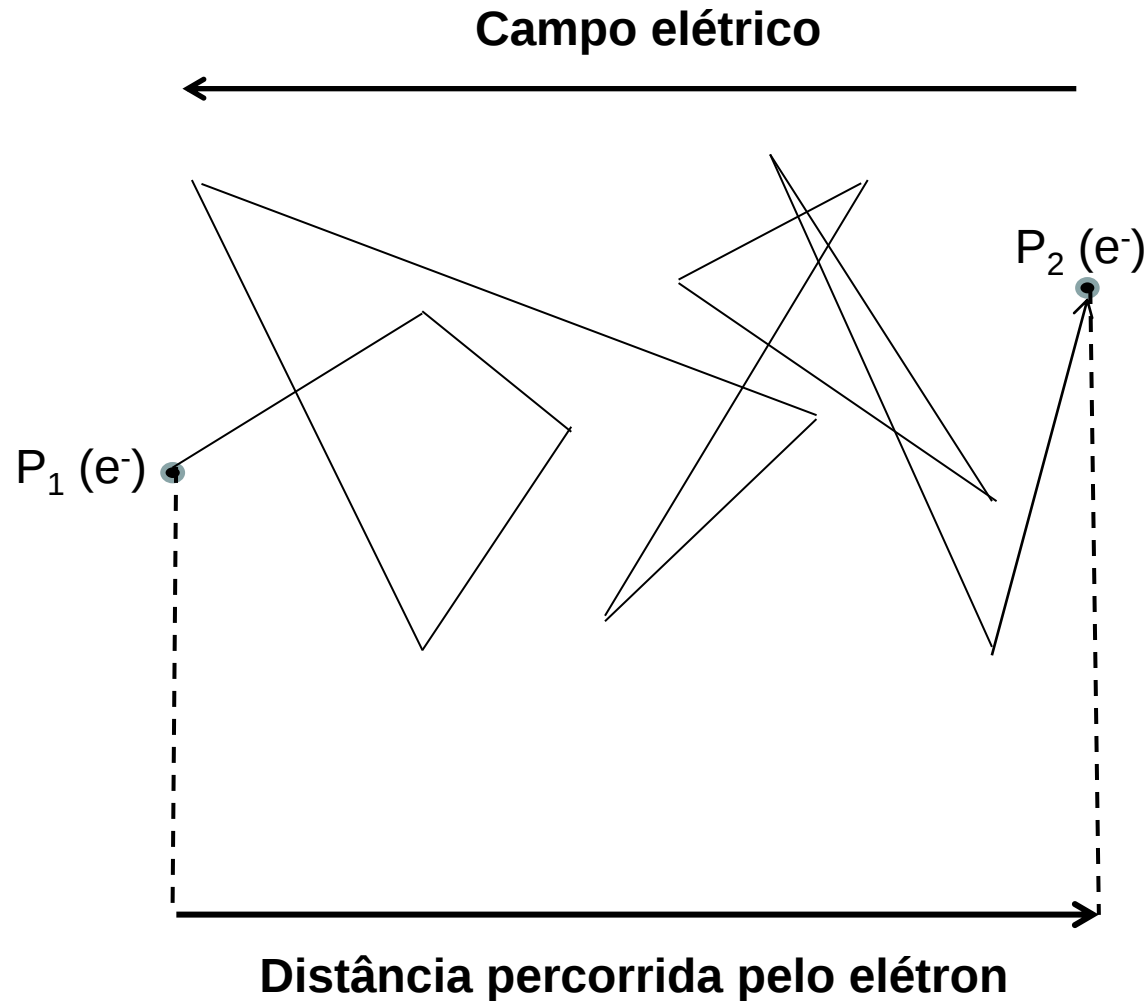
- **Aplicação de um campo elétrico** – elétrons livres sofrem uma aceleração em direção oposta ao campo (cargas negativas).
- **Mecânica quântica** – átomos da rede cristalina não interagem com elétrons em aceleração.
- **Movimento dos elétrons é perturbado pelas forças de atrito** resultando em espalhamento.
- **Eventos de espalhamento** – elétrons perdem energia cinética e mudam a direção de seu movimento. Porém **existe um movimento resultante que corresponde à corrente elétrica**.

Forças de atrito

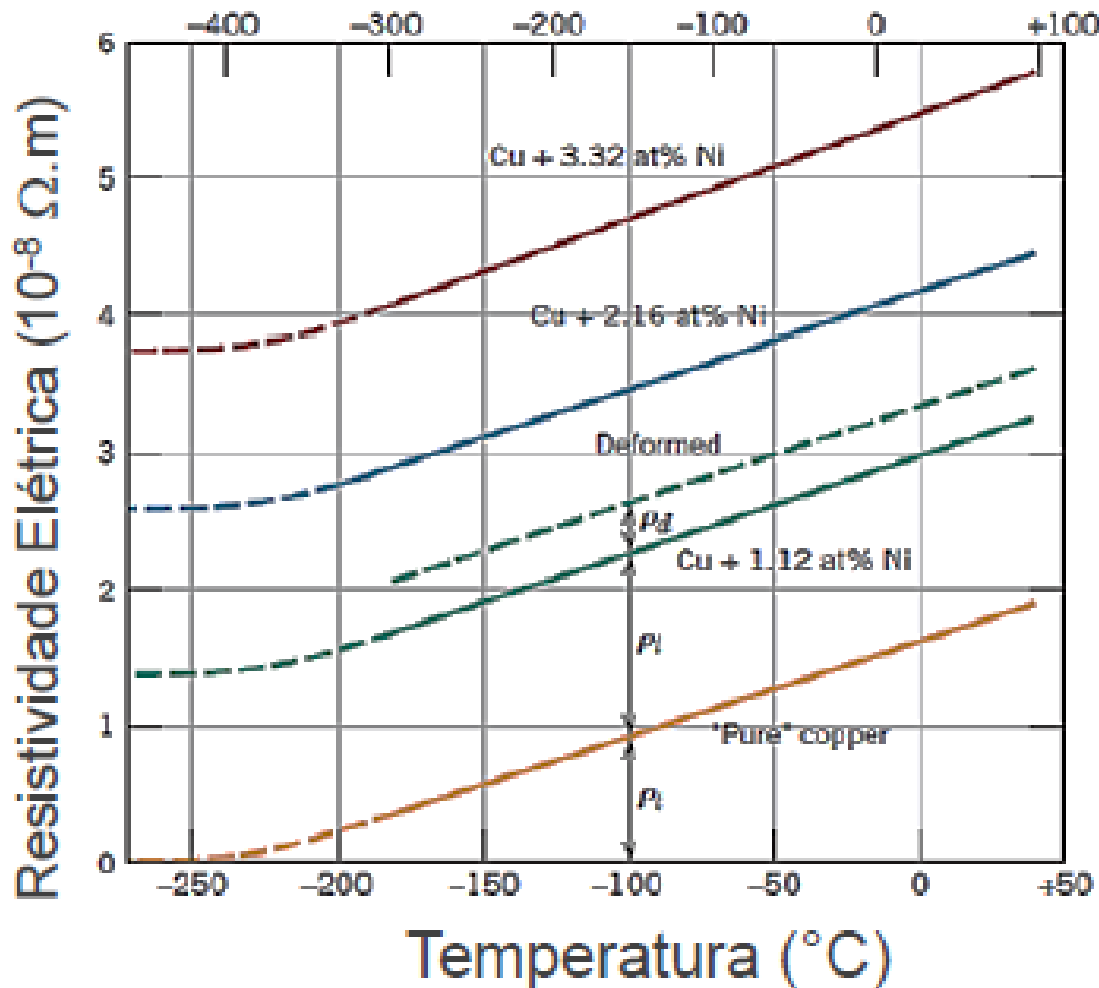
Imperfeições no reticulado cristalino

- Átomos de impurezas.
- Lacunas.
- Átomos intersticiais.
- Vibrações térmicas dos átomos.

DIAGRAMA ESQUEMÁTICO COM TRAJETÓRIA DE UM ELÉTRON DEFLETIDO POR FENÔMENOS DE ESPALHAMENTO



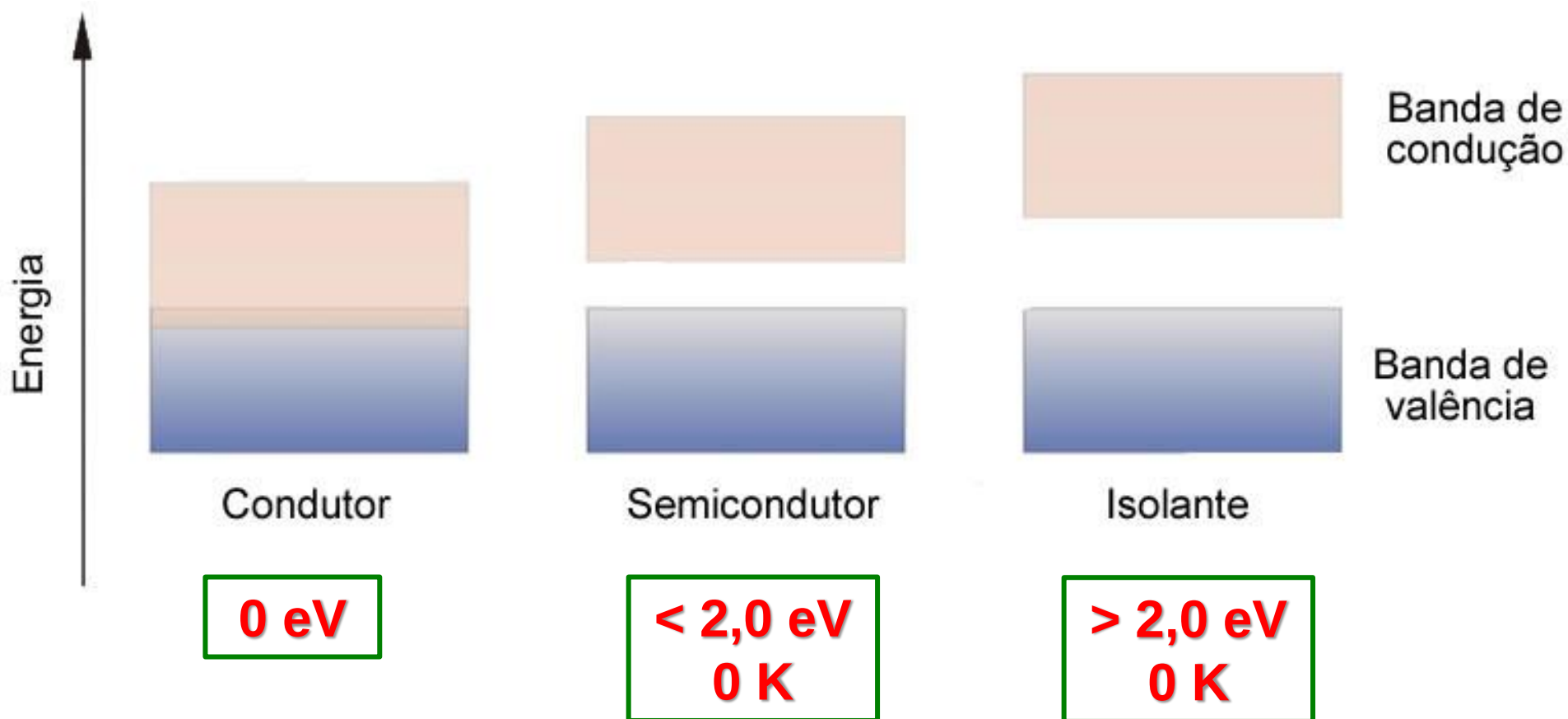
INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE A RESISTIVIDADE ELÉTRICA – CONTRIBUIÇÕES DAS IMPUREZAS (ÁTOMOS DE SOLUTO) E DA DEFORMAÇÃO MECÂNICA



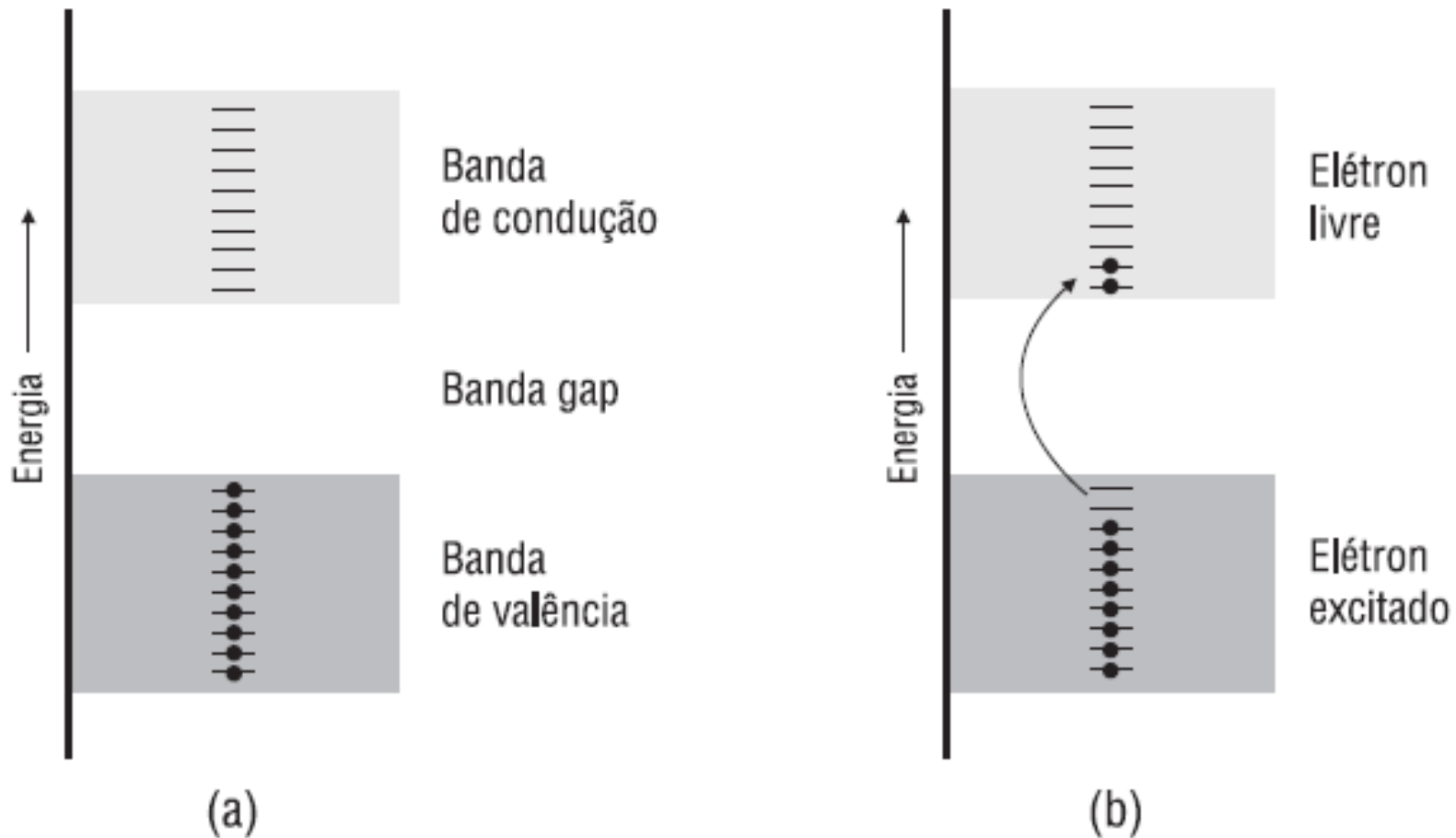
Resistividade elétrica em função da temperatura para o cobre e três ligas de cobre-níquel, uma das quais foi deformada

Teoria das Bandas de Energia

- ✓ A espaçamento entre as bandas é denominado de “gap”;
- ✓ O valor do “gap” de energia entre a banda de valência e a banda de condução determina se o composto é isolante, semiconductor ou condutor.



Ocupação das Bandas de Condução e Valência de Semicondutores e de Isolantes Antes (a) e Depois (b) de uma Excitação



A excitação do elétron para a banda de condução cria um buraco na banda de valência

Valores dos Gaps para Alguns Semicondutores e Isolantes

Semicondutores	Banda <i>gap</i> (eV)	Isolante	Banda <i>gap</i> (eV)
Silício	1,12	NaCl (cloreto de sódio)	7,0
Germânio	0.66	SiO ₂ (quartzo)	8,5
GaAs (arseneto de gálio)	1,42	CaF ₂	10,0
InAs (arseneto de índio)	0,36	Al ₂ O ₃	8,8
FeO	2,0	MgO	7,8

Condutividade Elétrica de Alguns Materiais (25° C)

Metais	Condutividade (Ω m) ⁻¹	Semicondutores	Condutividade (Ω m) ⁻¹	Isolante	Condutividade (Ω m) ⁻¹
Prata	6,8 x10 ⁷	Si	4 x 10 ⁻⁴	Al ₂ O ₃	< 10 ⁻¹³
Cobre	6,0 x10 ⁷	Ge	2,2	SiN	< 10 ⁻¹²
Ouro	4,3 x10 ⁷	GaAs	10 ⁻⁶	Vidro borossilicato (Pyrex)	~10 ⁻¹³
Alumínio	3,8 x10 ⁷	InAs	10 ⁴	Sílica fundida	< 10 ⁻¹⁸
Ferro	1,0 x10 ⁷	Insb	2,0 x 10 ⁴	Quartzo-SiO ₂	< 10 ⁻¹²

Semicondutores

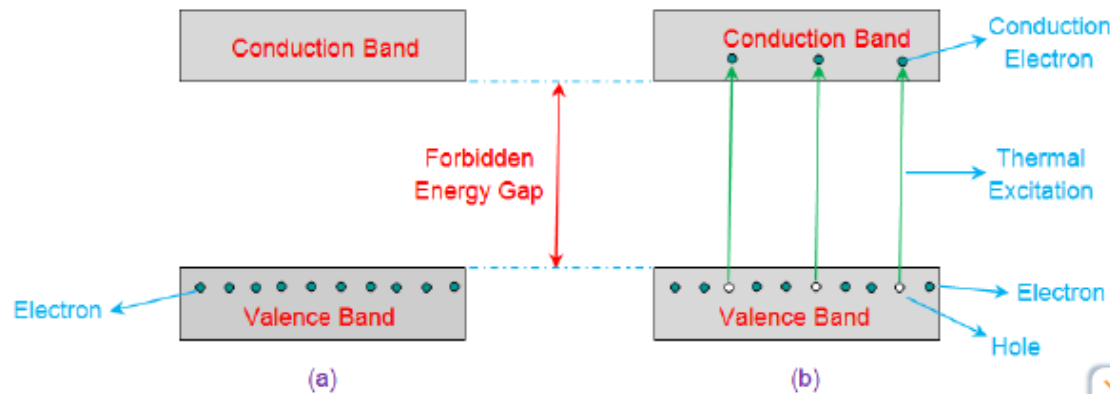
- ✓ O **nível de valência está cheio**;
- ✓ Para gerar condutividade significativa é preciso **promover elétrons da banda de valência para a banda de condução**.

Exposição a uma **fonte de calor**

Exposição a uma **ddp**

Exposição a uma **fonte de luz** com energia de fótons suficiente para excitar os elétrons através do gap.

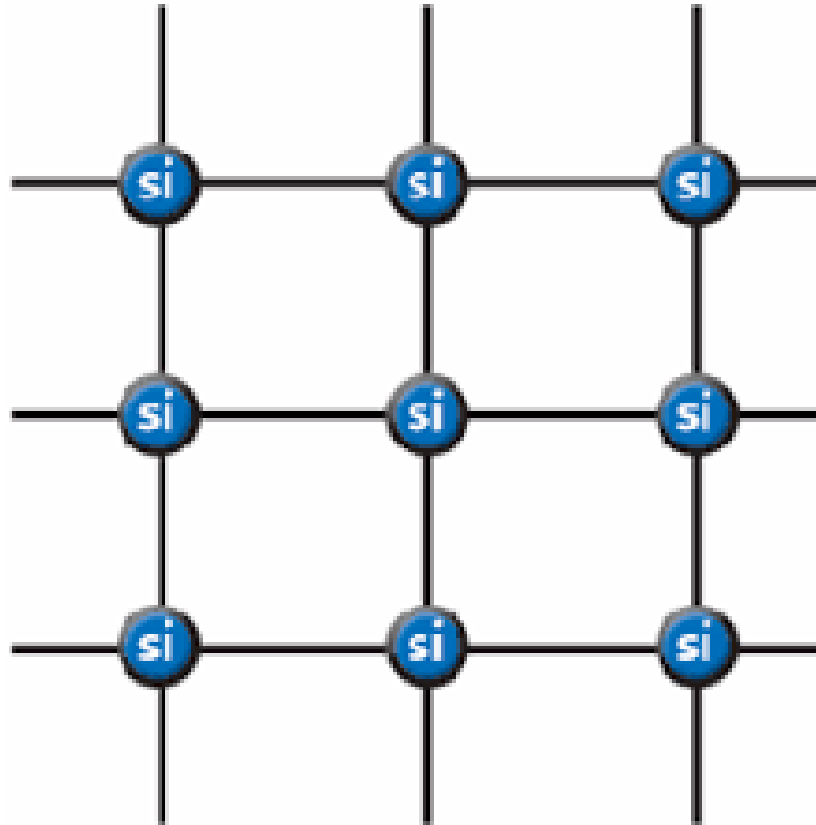
Semicondutores intrínsecos (Si e Ge, por exemplo) - não são adequados para uso industrial em sua forma pura.



Bandas em um semicondutor intrínseco (a) na ausência e (b) na presença de um campo elétrico. **A promoção dos elétrons para a banda de condução produz um número equivalente de buracos eletrônicos na banda de valência.**

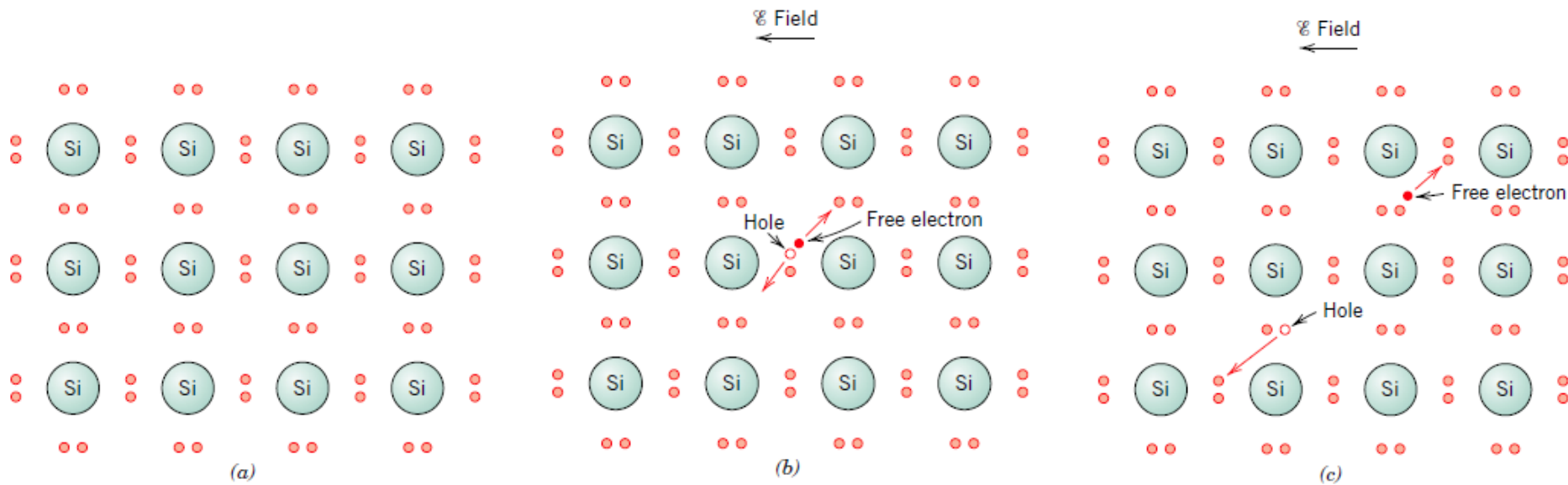
Semicondutores

O retículo do Si – elétrons compartilhados por “ligações covalentes” (como no Carbono)



- Energia de ligação Si-Si – 240 kJ/mol.
- Band Gap – 1,14 eV (302 K)

Semicondutores



Esquema de condutividade em um semiconductor intrínseco de acordo com o modelo da ligação eletrônica: (a) antes; (b) e (c) depois da aplicação de um campo elétrico.

Elétrons e buracos – movimento em sentidos opostos sob a ação de um campo elétrico

Semicondutores

Conceito de dopagem – incorporação cuidadosa de quantidades mínimas de um outro elemento na estrutura de um semicondutor.

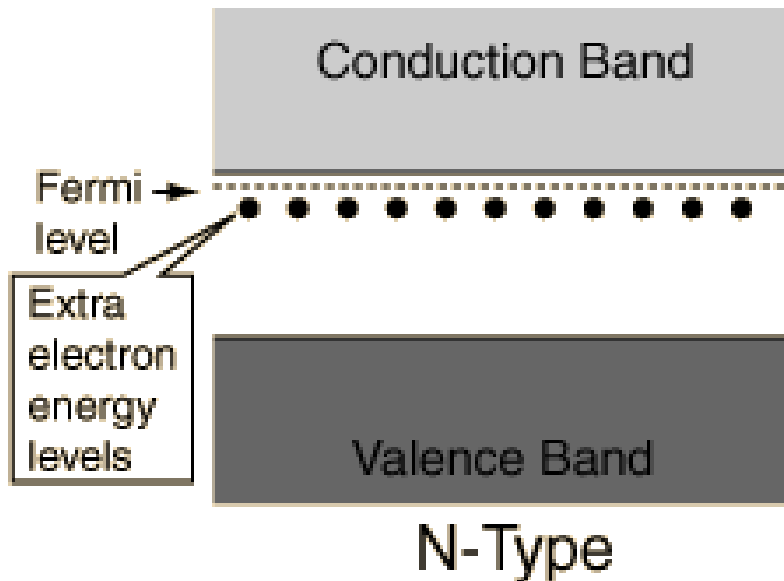
A dopagem é realizada em materiais (semicondutores intrínsecos) de extrema pureza - **teor total de impureza da ordem de 10^{-7} % atômico.**

Semicondutores do tipo-n

- ✓ Dopante possui um elétron em excesso - **elementos do grupo 5A;**
- ✓ O elétron se encontra fracamente ligado ao átomo de dopante - **energia de ligação da ordem de 0,01 eV;**
- ✓ Introduz um **nível doador próximo à banda de condução** – elétron adicional vai para um orbital de energia mais alta com **pequeno gap em relação à banda de condução;**
- ✓ Temperatura ambiente - energia térmica é suficiente para excitar um **grande número de elétrons a partir dos estados doadores;**
- ✓ Nenhum buraco é criado na banda de valência pela excitação do elétron do dopante;
- ✓ O **nível de Fermi** é deslocado para cima do espaçamento entre as bandas, até as **vizinhanças do estado doador.**

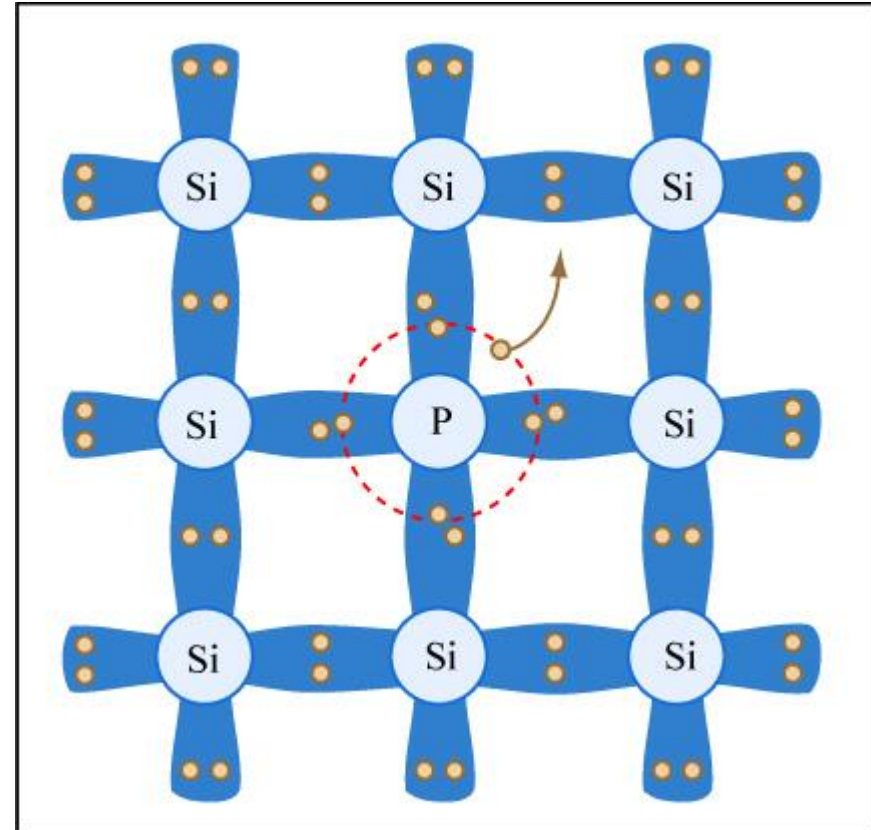
Semiconductor do tipo n

Tipo n – Diagrama de Bandas



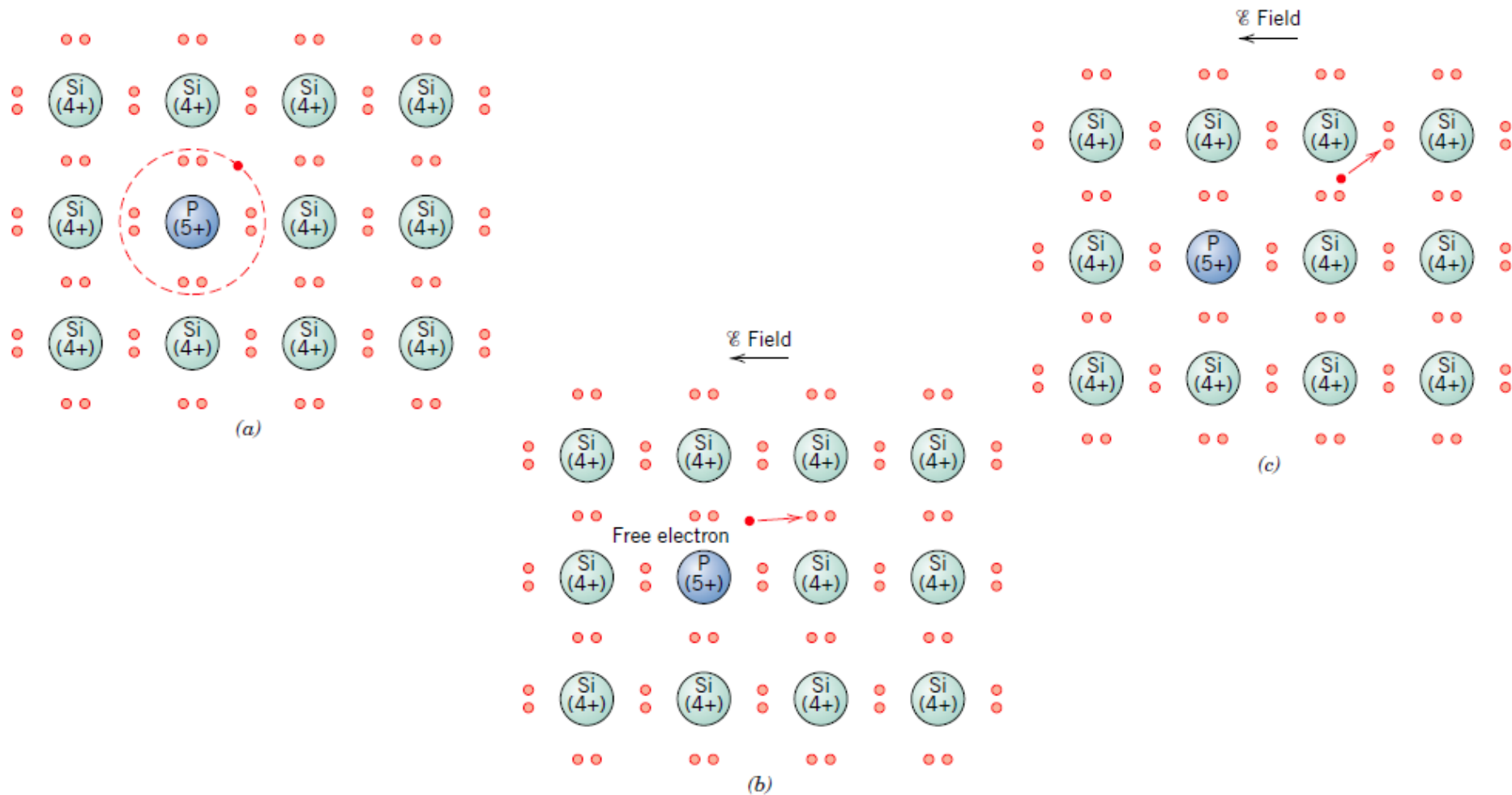
Modelo de bandas

Tipo n – Dopante do grupo 5A



Modelo de ligação de elétrons

Semiconductor do tipo n



Esquema de condutividade em um semiconductor extrínseco do tipo-n de acordo com o modelo da ligação eletrônica: (a) antes; (b) e (c) depois da aplicação de um campo elétrico provocando o movimento do elétron.

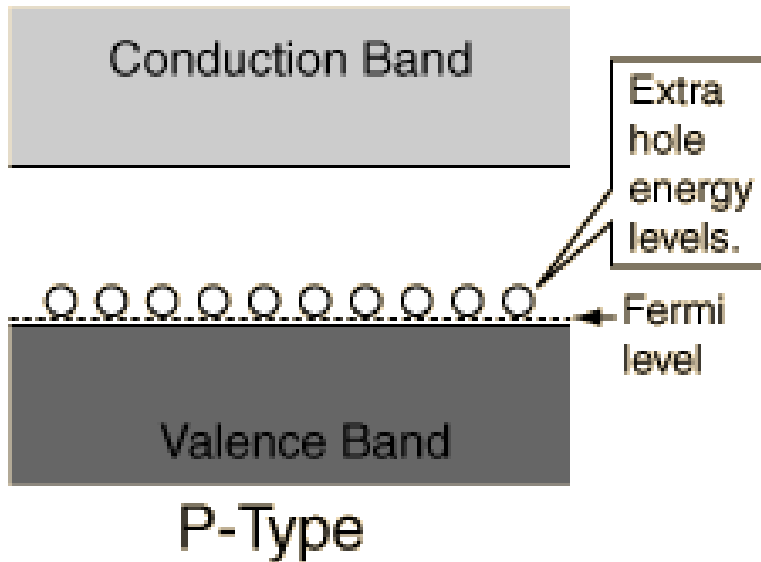
Note que não são criados buracos.

Semicondutores do tipo p

- ✓ Dopante possui um elétron a menos - **elementos do grupo 3A**;
- ✓ Existe uma deficiência de uma ligação covalente em torno do átomo do dopante – **buraco**;
- ✓ O **buraco se encontra fracamente ligado ao átomo do dopante** e pode ser facilmente preenchido (**liberado**) pela transferência de um elétron de uma ligação covalente adjacente (**troca de posição entre o buraco e o elétron**);
- ✓ **Banda de energia** – cada átomo de dopante introduz um **nível receptor muito próximo à banda de valência**;
- ✓ **Nível de Fermi** - fica posicionado no espaçamento entre as bandas e **próximo ao nível receptor**;
- ✓ Os elétrons da banda de valência podem ser facilmente **promovidos para o nível receptor**;
- ✓ A promoção deixa **buracos** na banda de valência que se comportam como **cargas positivas**;
- ✓ **A excitação do elétron para o nível receptor** - não introduz um elétron livre nem no nível receptor da impureza nem na banda da condução do semicondutor.

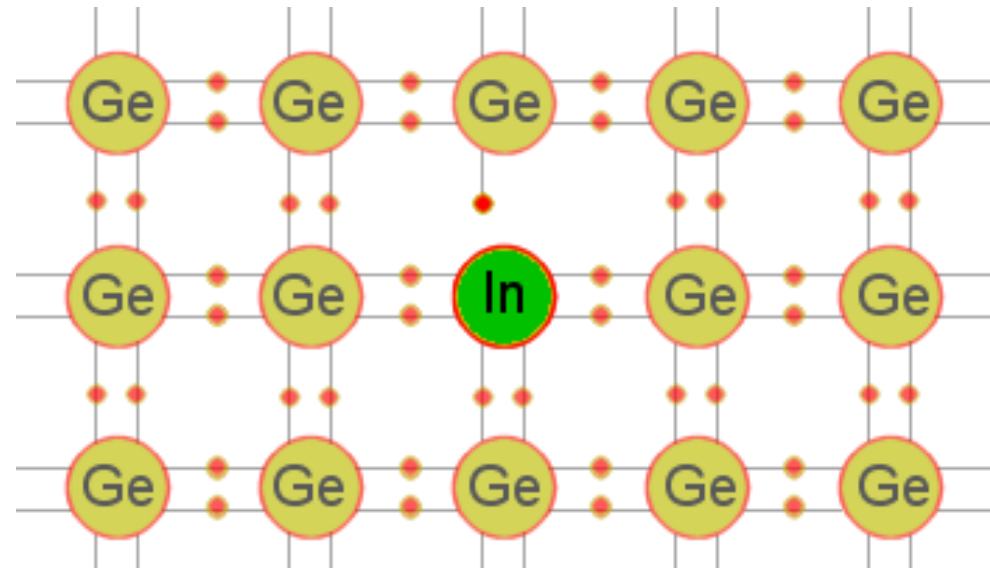
Semicondutores do tipo p

Tipo p – Diagrama de Bandas



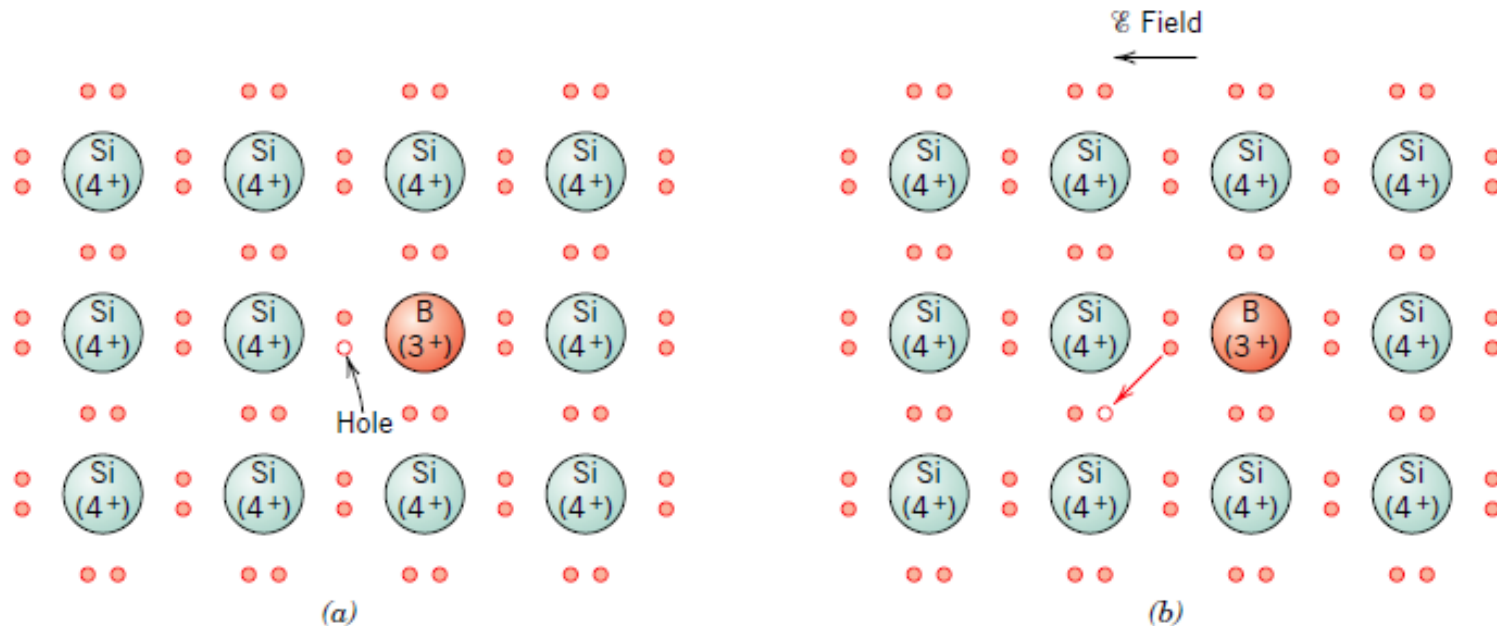
Modelo de bandas

Tipo p – Dopante do grupo 3A



Modelo de ligação de elétrons

Semicondutor do tipo p



Esquema de condutividade em um semicondutor extrínseco do tipo-p de acordo com o modelo da ligação eletrônica: (a) antes; (b) depois da aplicação de um campo elétrico provocando o movimento do buraco na direção do campo.

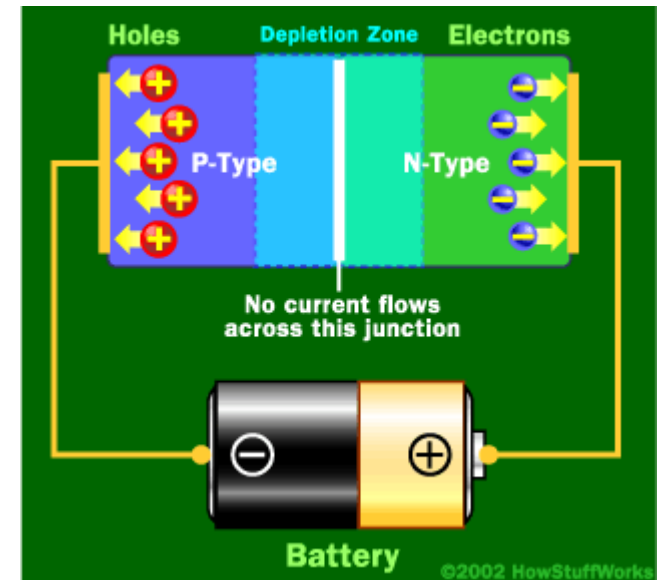
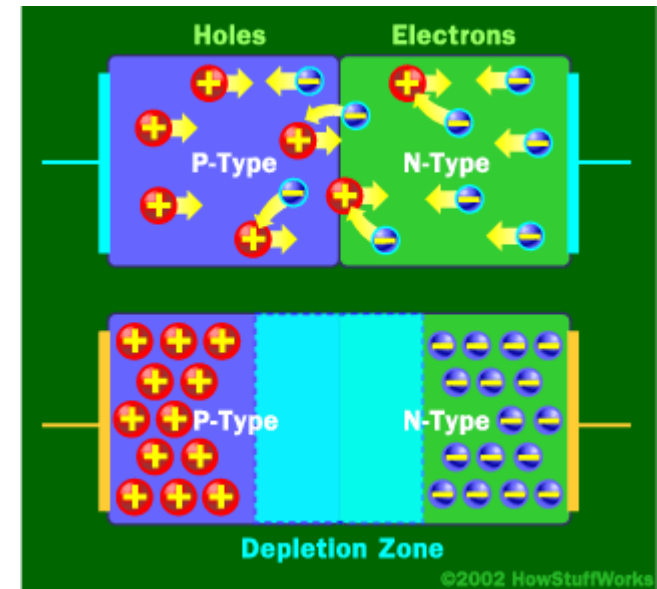
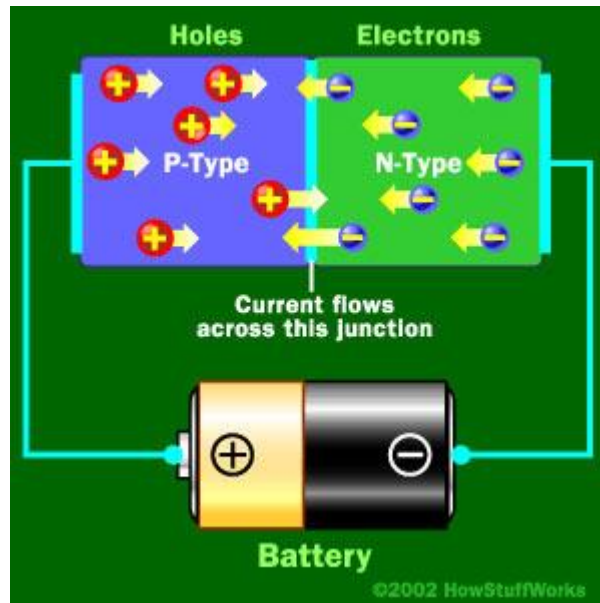
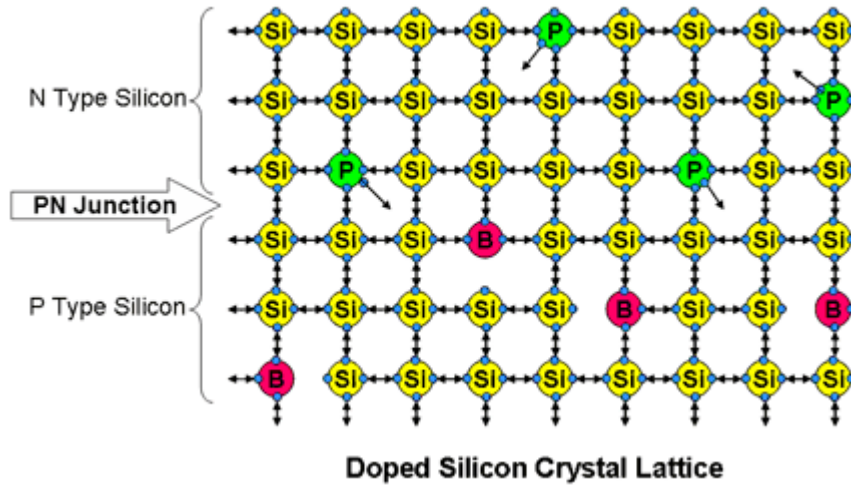
Note que não existe elétrons livres.

Alguns aspectos importantes sobre a dopagem

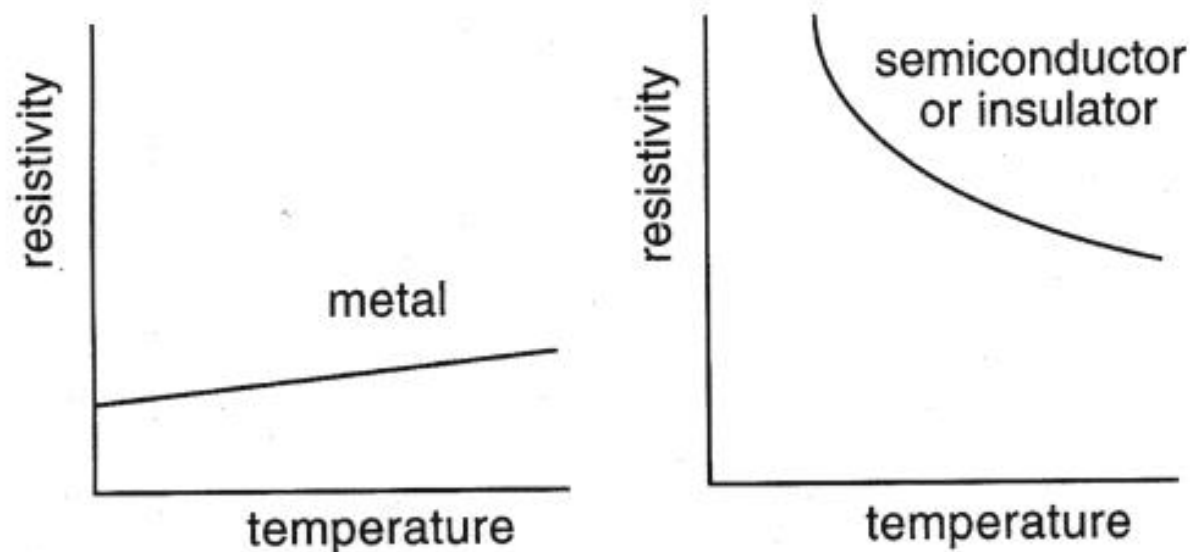
- ✓ A dopagem é um **processo extremamente controlado**;
- ✓ Tipicamente dopa-se o semicondutor com décimos de porcentagem atômica do dopante;
- ✓ Devido à quantidade extremamente pequena o **efeito do dopante sobre a estrutura cristalina do semicondutor é mínimo**;
- ✓ Normalmente dopa-se um semicondutor com outro **átomo com dimensões semelhantes**;
- ✓ **Semicondutores extrínsecos** - um grande número de portadores de carga (**elétrons ou buracos**) é criado à temperatura ambiente pela energia térmica disponível.
- ✓ **Transições intrínsecas** a partir da banda de valência também podem ocorrer **em semicondutores extrínsecos**. Porém, a contribuição dos elétrons (tipo-p) e de buracos (tipo-n) criados por este fenômeno para a condutividade total é desprezível. **Número de buracos criados na banda de valência (tipo-p) e de elétrons introduzidos na banda de condução (tipo-n) devido às transições intrínsecas é insignificante em relação ao número total de portadores de cargas.**

A extensão da dopagem controla o nível de condutividade a ser alcançado

Junções Tipo p-n



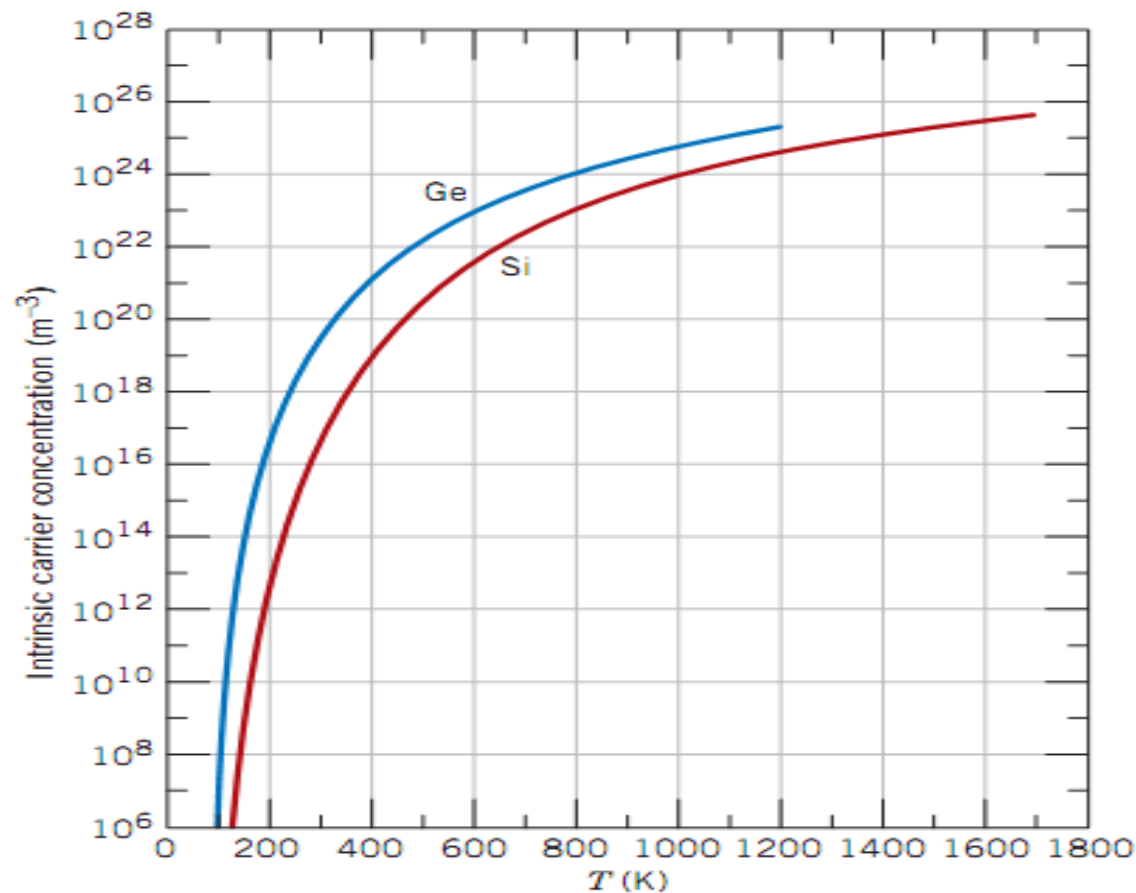
Condutividade Elétrica – Dependência com a temperatura



Para os metais - condutividade elétrica diminui (**resistividade aumenta**) com o aumento da temperatura – aumenta a agitação térmica dos cátions no reticulado aumentando a probabilidade de choques.

Para os semicondutores a condutividade aumenta (**resistividade diminui**) com o aumento da temperatura – **mais elétrons podem vencer o gap de energia e ir para a banda de condução vazia.**

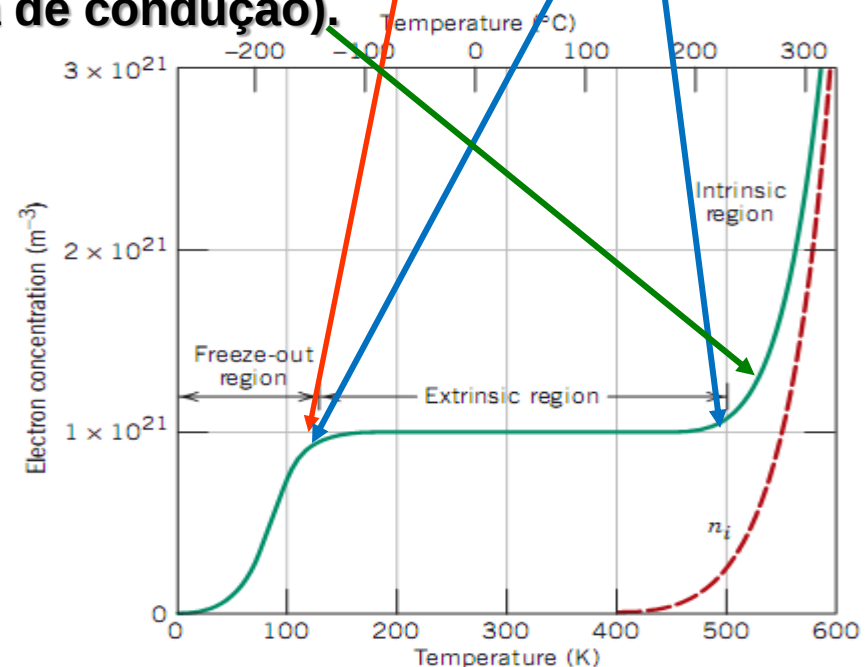
Dependência da concentração de portadores de cargas com T(K) - SEMICONDUCTORES INTRÍNSECOS



Dependência da concentração de portadores de cargas com T(K) - SEMICONDUTORES EXTRÍNSECOS

- **Região de congelamento (< 100 K)** – a concentração de elétrons cai drasticamente e se aproxima de zero a 0K. Energia térmica insuficiente para excitar os elétrons do nível doador para o nível de condução;
- **Região extrínseca (150 K a 475 K)** – concentração de portadores de carga (elétrons) é constante. Virtualmente todos os elétrons da impureza doaram elétrons;
- Na região extrínseca ocorre também algumas transições intrínsecas;
- **Região intrínseca (limite superior)** – a curva se aproxima assintoticamente daquela associada à condução intrínseca (contribuição crescente de elétrons promovidos da banda de valência para a de condução).

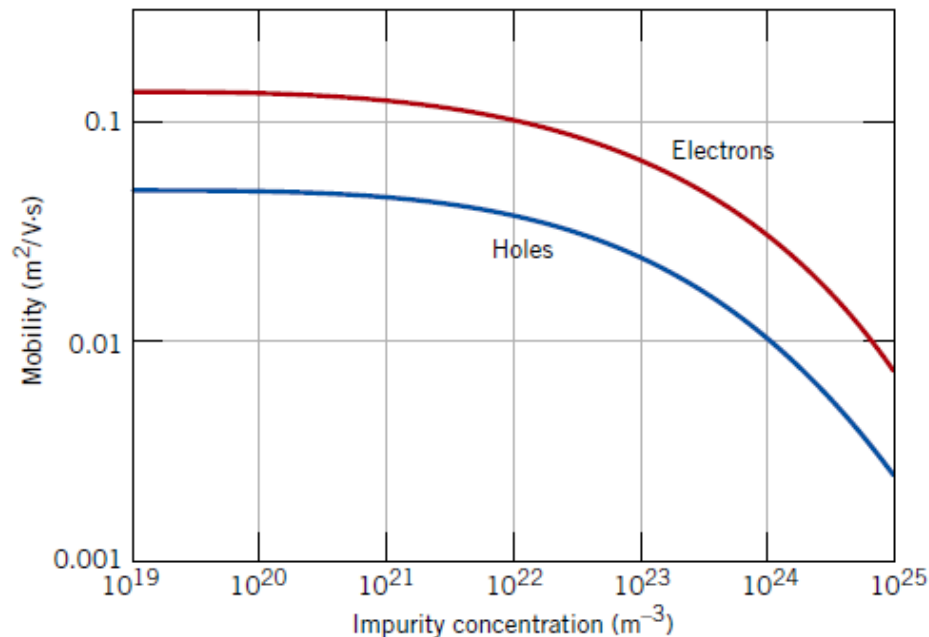
Concentração de portadores de elétrons em função da temperatura para o Si tipo (n). Dopagem com 10^{21} m^{-3} de uma impureza doadora.



SEMICONDUCTORES

Fatores que afetam a mobilidade dos portadores de cargas

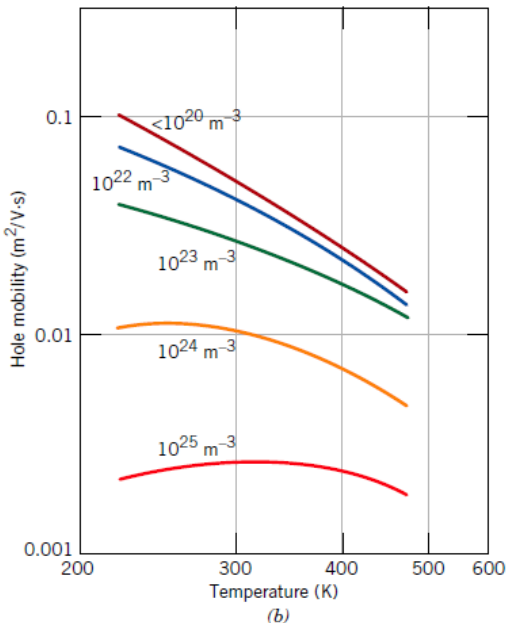
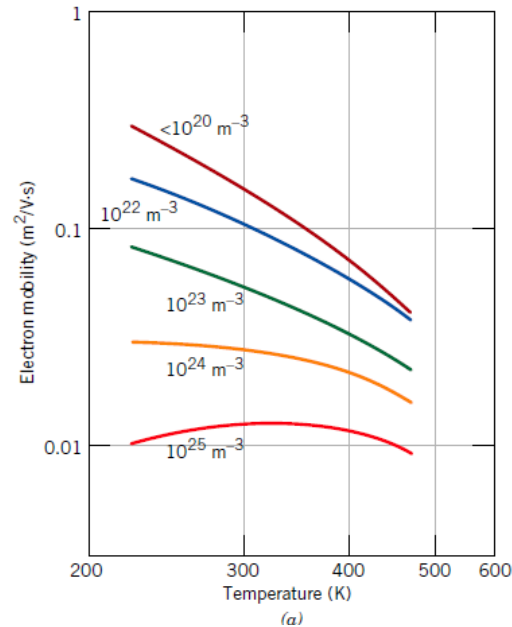
- A condutividade em um semicondutor depende da facilidade com o a qual os transportadores de cargas se movem através do retículo cristalino.
- **Mobilidade dos portadores** - afetada pelos mesmos defeitos cristalinos responsáveis pelo espalhamento dos elétrons.



Mobilidade dos portadores de carga em relação à concentração de dopantes para o Si à temperatura ambiente. **Note que abaixo de 10^{20} m^{-3} as mobilidades são máximas e independentes da concentração.**

SEMICONDUCTORES

Fatores que afetam a mobilidade dos portadores de cargas



- **Abaixo de 10^{20} m^{-3}** – dependência da mobilidade em relação à temperatura se torna independente da concentração.
- Para **concentrações de dopantes iguais ou menores que 10^{24} m^{-3}** a mobilidade dos portadores de cargas diminui com a temperatura.
- Para uma mesma temperatura a mobilidade diminui com o aumento da concentração do dopante.

Influência da temperatura na mobilidade (a) dos elétrons, (b) dos buracos para o Silício dopado com diferentes concentrações de doadores e receptores.

Condutividade Térmica

- ✓ **Aumento da temperatura** – provoca **aumento da vibração dos átomos** em torno de seus locais na rede cristalina;
- ✓ Parte desta **energia é absorvida pelos elétrons**, que adquirem energia cinética, permitindo que se desloquem de orbital para orbital na banda de condução;
- ✓ **RESULTADO** – transporte de energia cinética de uma região para outra do metal.

Em alguns sólidos a condução de calor se dá por vibrações (fônons). Ex.: diamante que tem elevada condutividade térmica.

Brilho Metálico

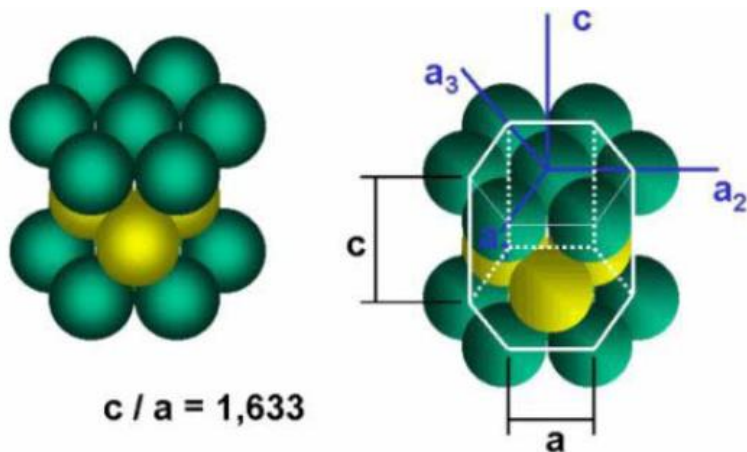
Possibilidades de várias transições, absorvem luz ultravioleta e emitem no espectro visível – maioria dos metais são prateados.

Alguns elementos absorvem comprimentos de onda específicos do espectro visível apresentando colorações diferentes – por exemplo o Au.

METAIS SÃO SÓLIDOS CRISTALINOS

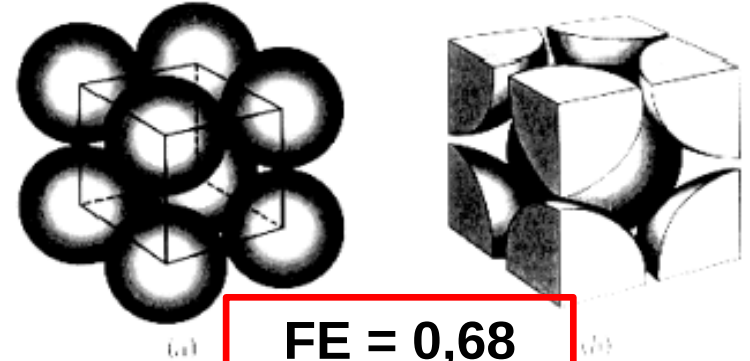
- ✓ São compactos, densos e opacos;
- ✓ São deformáveis;
- ✓ Alta energia de ligação que mantém os átomos coesos mesmo após a deformação.

HC



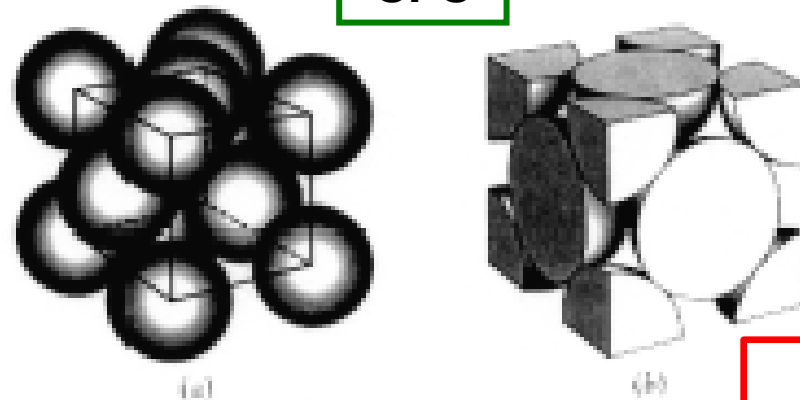
FE = 0,74

CCC



FE = 0,68

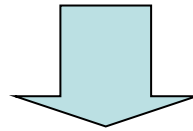
CFC



FE = 0,74

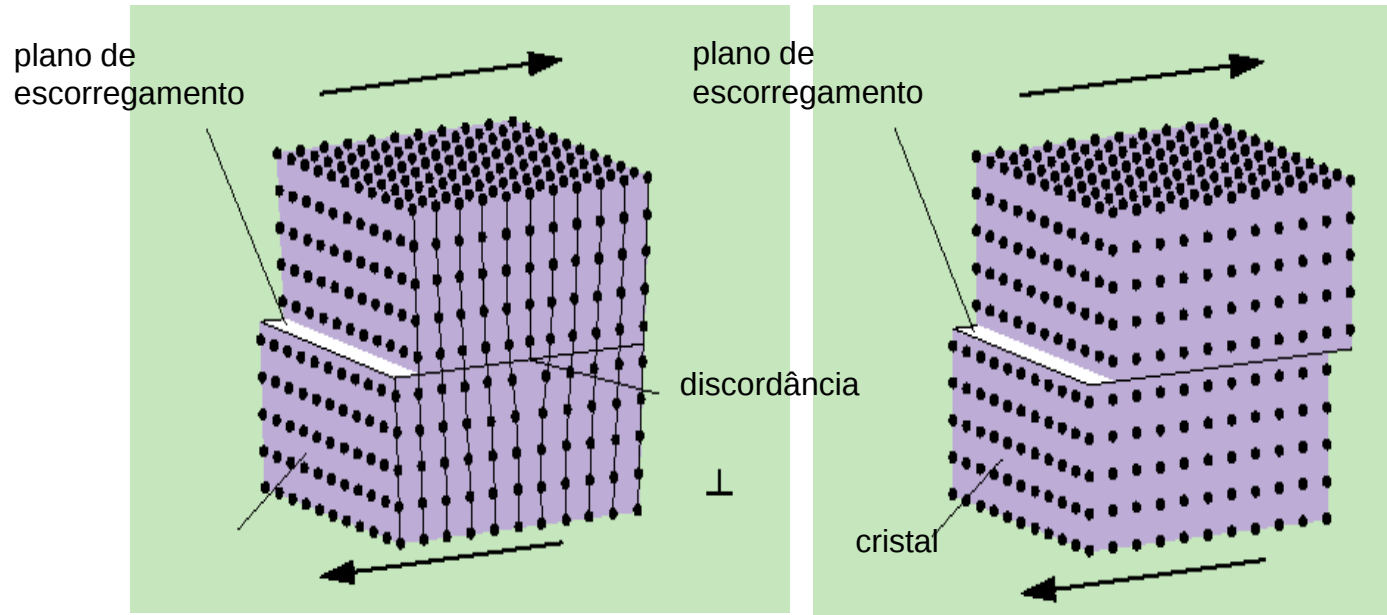
LIGAÇÃO METÁLICA É NÃO DIRECIONAL

- **não existem ligações rígidas** nestes cristais (não são covalentes)
- **não existem íons com sinais opostos** (não são iônicos)



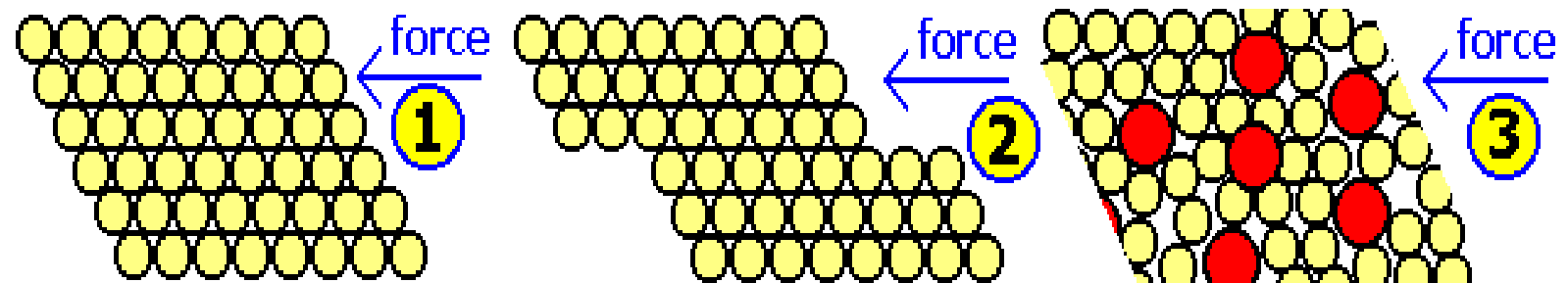
é possível realizar escorregamento entre planos compactos vizinhos, o que possibilita a **deformação plástica** dos materiais metálicos

DEFORMAÇÃO PLÁSTICA



daria para fazer isso em cristal iônico ou covalente?

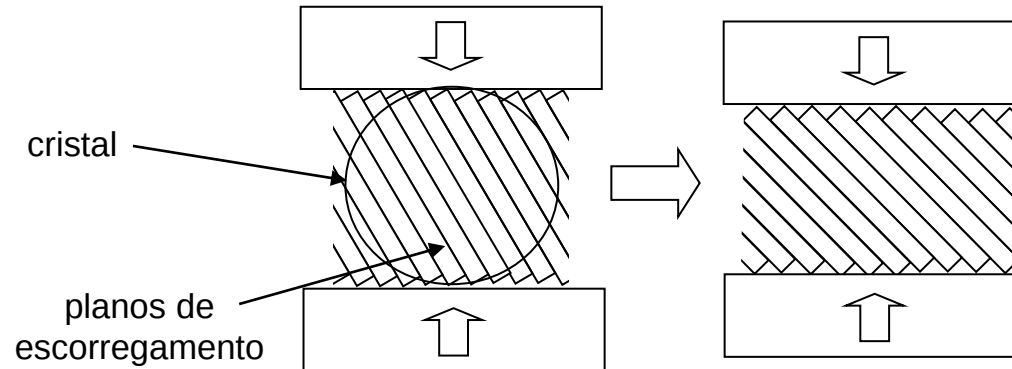
DEFORMAÇÃO DE METAIS E LIGAS METÁLICAS



A presença de átomos diferentes na estrutura cristalina dificulta o deslizamento entre planos, aumentando a resistência mecânica de ligas frente aos metais puros

DEFORMAÇÃO PLÁSTICA

Deformação do cristal - vários escorregamentos entre planos compactos (de alta densidade atômica)



Deformação de uma peça: deformação de vários cristais (grãos)

