

# AULA 6

## O Conceito de Bandas

Em aulas passadas vimos o átomo de hidrogênio isolado, estudamos os cristais, e na seqüência, processo de fabricação.

Agora, vamos estudar as ligações atômicas e os vários tipos de cristais.

Quando as substâncias são resfriadas à temperaturas suficientemente baixas todos os materiais tornam-se sólidos. Isto nos faz concluir que deve existir uma força de ligação entre os átomos que formam o material que os mantém unidos, e ao mesmo tempo, devem haver forças de repulsão de modo que o material não colapse.

Essas forças são então função da distância interatômica.

Ao lidar com interações entre átomos é mais conveniente que as formulações matemáticas sejam escritas em termos de energia do que em termos de forças.

$$\frac{d}{d\mathbf{R}} \left[ \mathcal{E}_{repulsão}(\mathbf{R}) - \mathcal{E}_{atração}(\mathbf{R}) \right]$$

A energia total é a soma das energias repulsivas e atrativas.

# Classificação dos tipos de ligação

Em aulas anteriores já discutimos a estrutura periódica dos elementos químicos.

Os elementos que têm suas camadas completas são chamados de quimicamente inertes.

Isto significa que, a configuração eletrônica estável é aquela que possua camadas completas.

A natureza das forças atrativas diferem de material para material e podem ser compreendidas analisando-se a estrutura de camadas dos átomos.

A tendência geral é que os átomos doarão, receberão ou compartilharão elétrons com outros átomos de modo a tornarem-se individualmente ou coletivamente com uma configuração eletrônica estável.

*Átomos minimizam suas energias atingindo uma configuração de camada fechada.*

Há várias maneiras de se alcançar uma configuração estável, isto é, de ligar os átomos.

De acordo com os diferentes modos de se obter uma configuração estável, as ligações entre os átomos são comumente classificadas em quatro tipos distintos:

- Ligação iônica
- Ligação covalente
- Ligação metálica
- Ligação de Van der Waals

A força de uma ligação pode ser medida pela energia exigida para dissociar um sólido em átomos neutros isolados ou moléculas. Esta energia é chamada de energia de coesão. A energia de ligação nos cristais iônicos, covalentes e metálicos são mais fortes do que nos cristais moleculares

Ionic		Covalent		Metallic		Molecular	
Material	Energy	Material	Energy	Material	Energy	Material	Energy
LiCl	8.9	Diamond	7.4	Na	1.13	Ar	0.08
NaCl	8.0	Si	4.6	Au	3.78	Kr	0.11
KI	6.6	Ge	3.9	Mg	1.56	CH <sub>4</sub>	0.10

# Por que os átomos formam ligações iônicas ?

Os elementos da primeira (segunda) coluna têm um (dois) elétron(s) de ligação fracamente ligados. Esses átomos perdem elétrons e formam íons positivos.

Elementos na última e próximo da última coluna requerem um (dois) elétrons(s) para completarem uma camada fechada. Esses átomos recebem elétrons e formam íons negativos

1 <b>H</b>																	2 <b>He</b>
3 <b>Li</b>	4 <b>Be</b>											5 <b>B</b>	6 <b>C</b>	7 <b>N</b>	8 <b>O</b>	9 <b>F</b>	10 <b>Ne</b>
11 <b>Na</b>	12 <b>Mg</b>											13 <b>Al</b>	14 <b>Si</b>	15 <b>P</b>	16 <b>S</b>	17 <b>Cl</b>	18 <b>Ar</b>
19 <b>K</b>	20 <b>Ca</b>	21 <b>Sc</b>	22 <b>Ti</b>	23 <b>V</b>	24 <b>Cr</b>	25 <b>Mn</b>	26 <b>Fe</b>	27 <b>Co</b>	28 <b>Ni</b>	29 <b>Cu</b>	30 <b>Zn</b>	31 <b>Ga</b>	32 <b>Ge</b>	33 <b>As</b>	34 <b>Se</b>	35 <b>Br</b>	36 <b>Kr</b>
37 <b>Rb</b>	38 <b>Sr</b>	39 <b>Y</b>	40 <b>Zr</b>	41 <b>Nb</b>	42 <b>Mo</b>	43 <b>Tc</b>	44 <b>Ru</b>	45 <b>Rh</b>	46 <b>Pd</b>	47 <b>Ag</b>	48 <b>Cd</b>	49 <b>In</b>	50 <b>Sn</b>	51 <b>Sb</b>	52 <b>Te</b>	53 <b>I</b>	54 <b>Xe</b>
55 <b>Cs</b>	56 <b>Ba</b>	57 <b>La</b>	72 <b>Hf</b>	73 <b>Ta</b>	74 <b>W</b>	75 <b>Re</b>	76 <b>Os</b>	77 <b>Ir</b>	78 <b>Pt</b>	79 <b>Au</b>	80 <b>Hg</b>	81 <b>Tl</b>	82 <b>Pb</b>	83 <b>Bi</b>	84 <b>Po</b>	85 <b>At</b>	86 <b>Rn</b>
87 <b>Fr</b>	88 <b>Ra</b>	89 <b>Ac</b>	104 <b>Rf</b>	105 <b>Db</b>	106 <b>Sg</b>	107 <b>Bh</b>	108 <b>Hs</b>	109 <b>Mt</b>	110 <b>Uun</b>								

+ ++

58 <b>Ce</b>	59 <b>Pr</b>	60 <b>Nd</b>	61 <b>Pm</b>	62 <b>Sm</b>	63 <b>Eu</b>	64 <b>Gd</b>	65 <b>Tb</b>	66 <b>Dy</b>	67 <b>Ho</b>	68 <b>Er</b>	69 <b>Tm</b>	70 <b>Yb</b>	71 <b>Lu</b>
90 <b>Th</b>	91 <b>Pa</b>	92 <b>U</b>	93 <b>Np</b>	94 <b>Pu</b>	95 <b>Am</b>	96 <b>Cm</b>	97 <b>Bk</b>	98 <b>Cf</b>	99 <b>Es</b>	100 <b>Fm</b>	101 <b>Md</b>	102 <b>No</b>	103 <b>Lr</b>

# Ligação iônica

Íons – átomos ganham ou perdem elétrons.

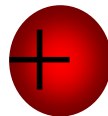
A forma do cristal resulta do empacotamento de íons de diversos tamanhos.

Exemplo: Cloreto de sódio

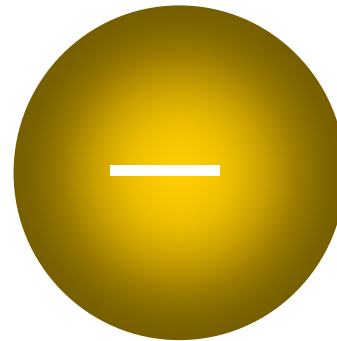
Como cloro e sódio mais facilmente obtém uma estrutura de camada fechada ?

**Sódio tem um elétron extra, então ele o perde.**

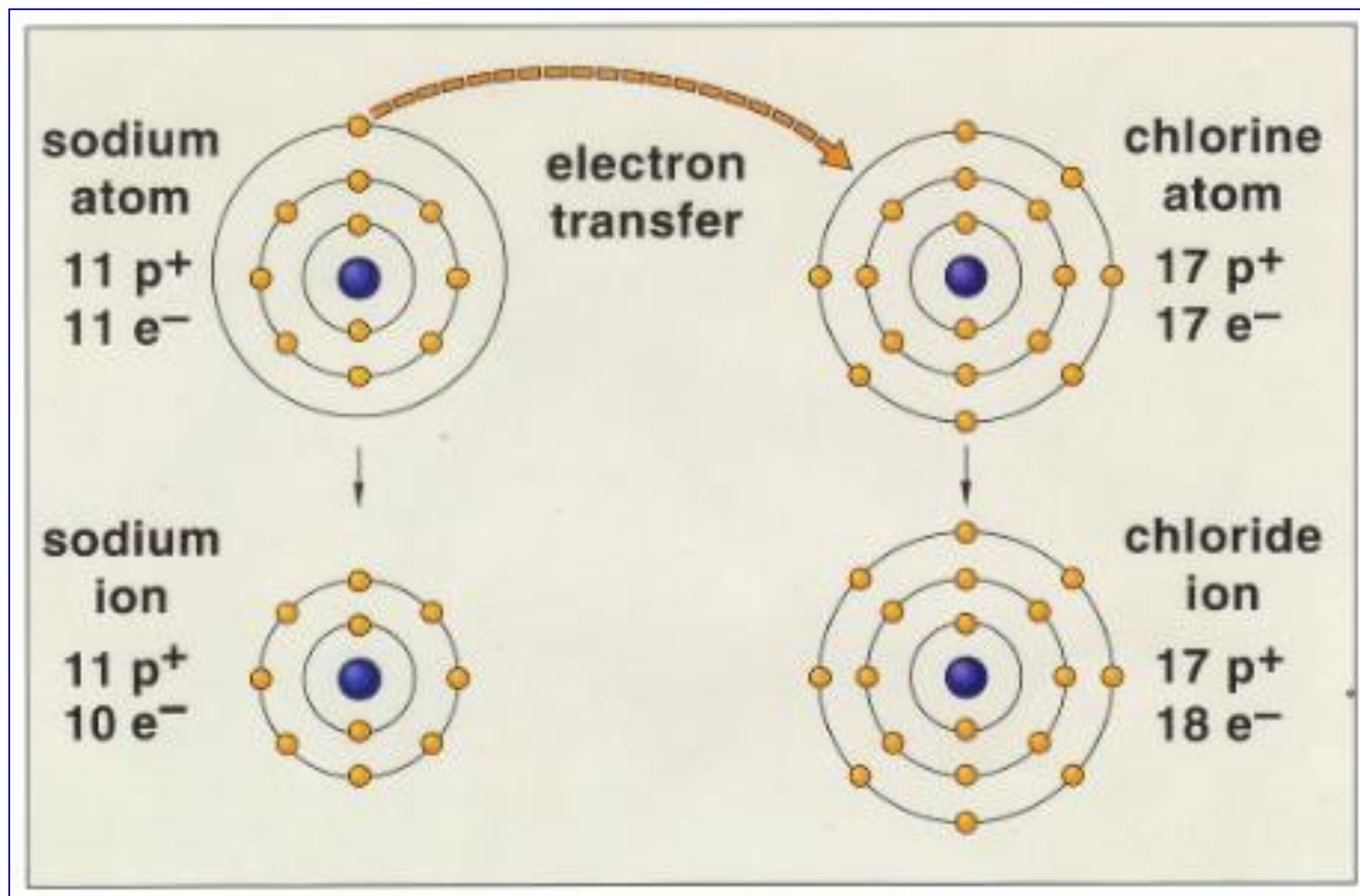
**Cloro precisa de um elétron extra, então ele ganha.**



*Sódio: perde um elétron*



*Cloro: ganha um elétron*

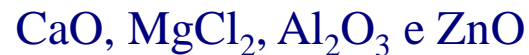


A energia do sistema NaCl é menor do que quando estão isolados.

São mantidos juntos por atração Colombiana, atingem uma configuração mínima próximo ao gás nobre.

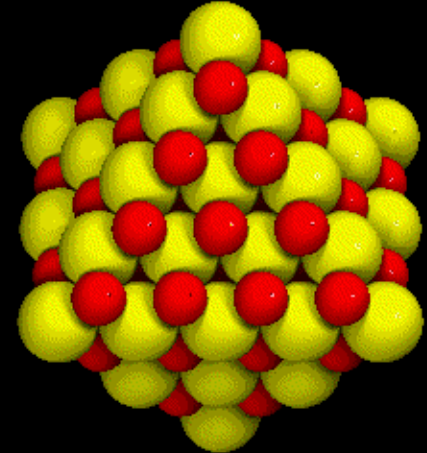
Uma vez juntos, não há elétrons livres e o material é chamado isolante.

Os materiais iônicos são sempre isolantes. Outros exemplos:



Estrutura cúbica resulta da estrutura atômica

Estrutura cúbica do cloreto de sódio



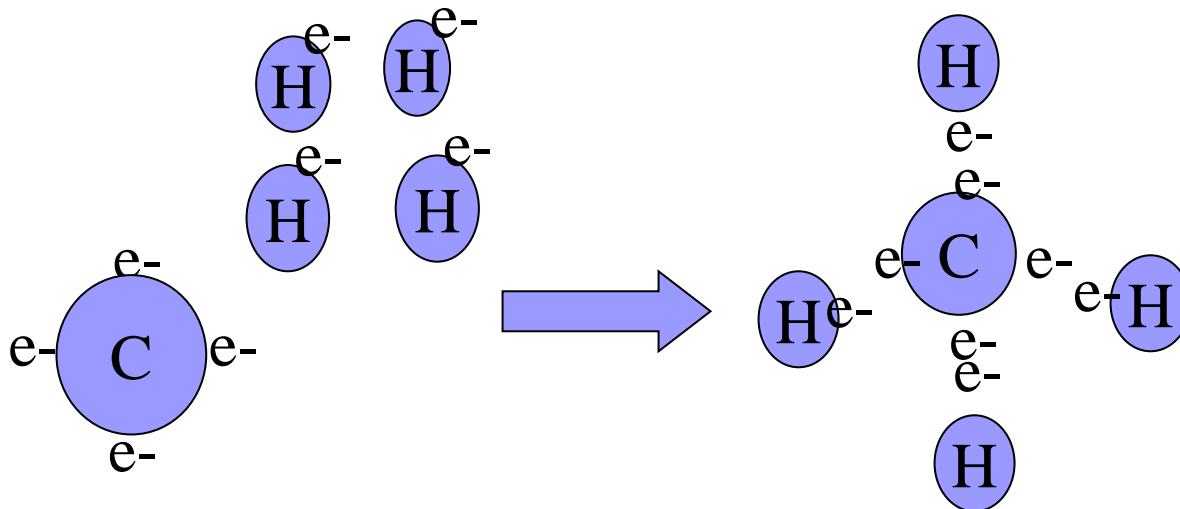


# Ligação covalente

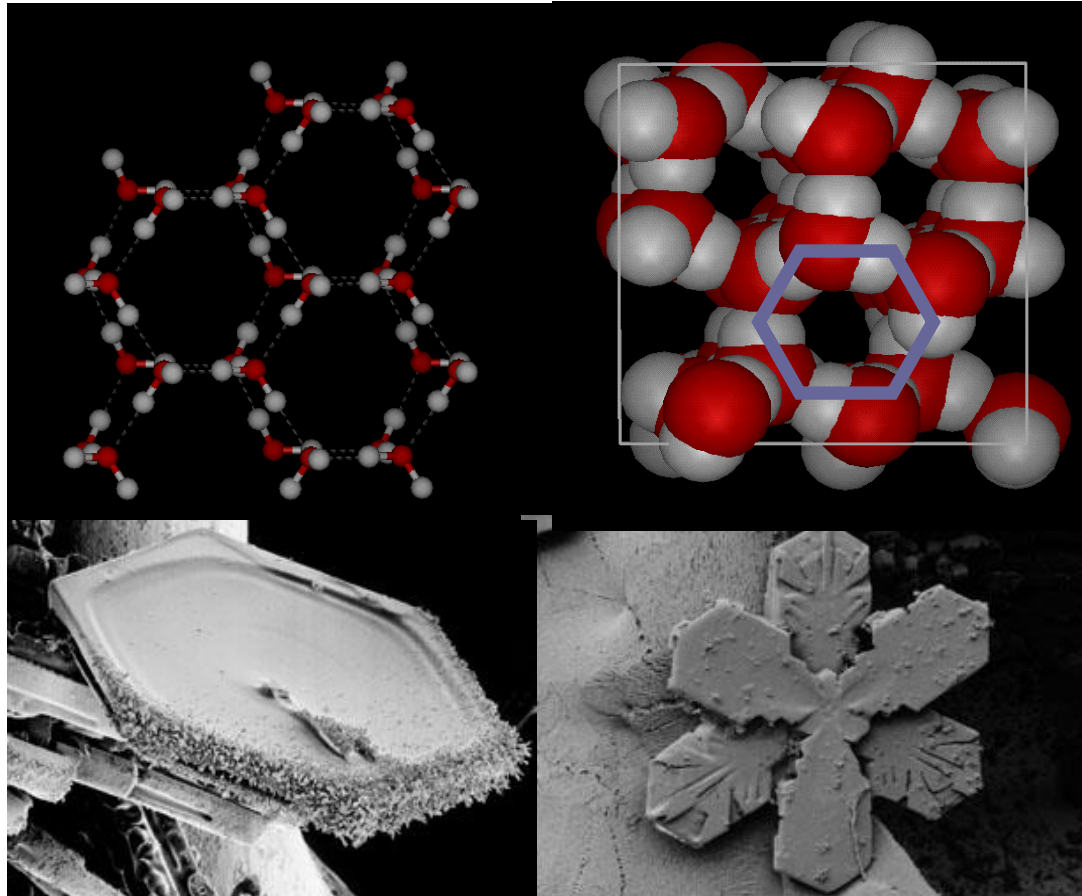
Não é uma transferência de íons. Os átomos na ligação covalente não são íons, uma vez que os elétrons são compartilhados, e não transferidos, como na ligação iônica ou metálica. A ligação que minimiza a energia no caso do  $N_2$  por exemplo não é a iônica. Neste caso, ocorre um compartilhamento dos elétrons da última camada.

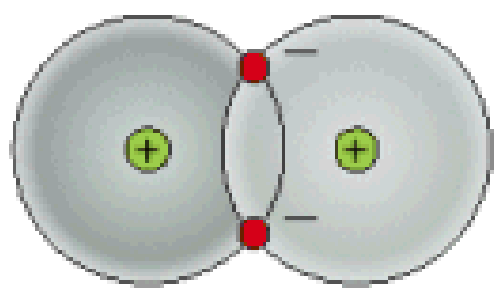
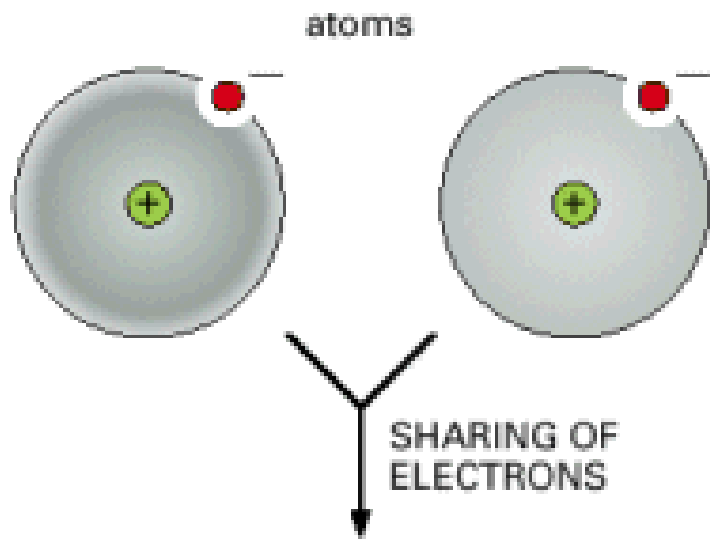
Ligação covalente prevalece para os semicondutores. Ocorre quando dois não-metais estão próximos. Ambos os átomos têm a tendência de aceitar elétrons, o que resulta num compartilhamento dos elétrons das camadas mais externas dos dois átomos. O número de átomos compartilhados é o necessário para satisfazer a regra do octeto.

A estrutura resultante é bastante diferente daquela dos átomos individuais, por exemplo, C e  $H_4$  fazem  $CH_4$ , uma nova e distinta molécula.

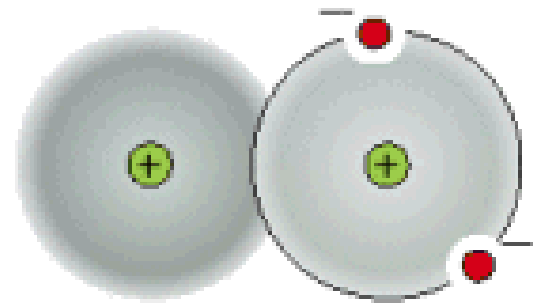
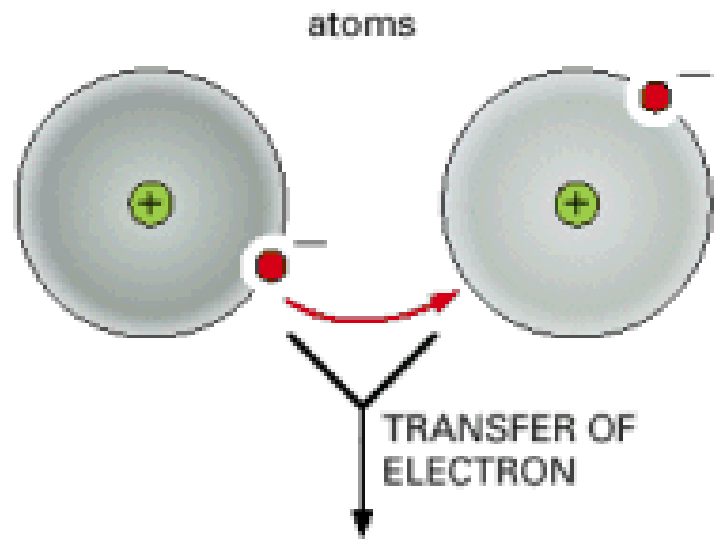


A forma das moléculas na ligação covalente depende da forma dos orbitais. Muitas formas são possíveis. Por exemplo: cristais de gelo apresentam simetria hexagonal.





covalent bond



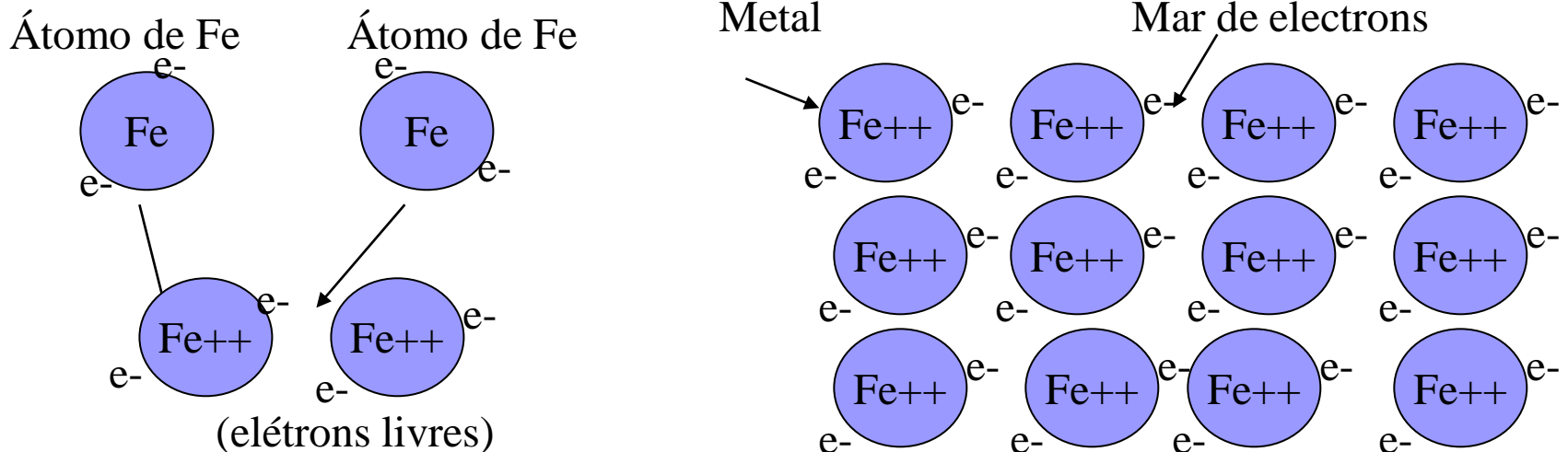
ionic bond

# Ligação Metálica

Ocorre quando dois metais estão nas proximidades um do outro. Ambos os átomos têm a tendência de doar elétrons. Elétrons estão livres para se mover pela estrutura inteira do material. Libertando elétrons produz-se um estado de menor energia.

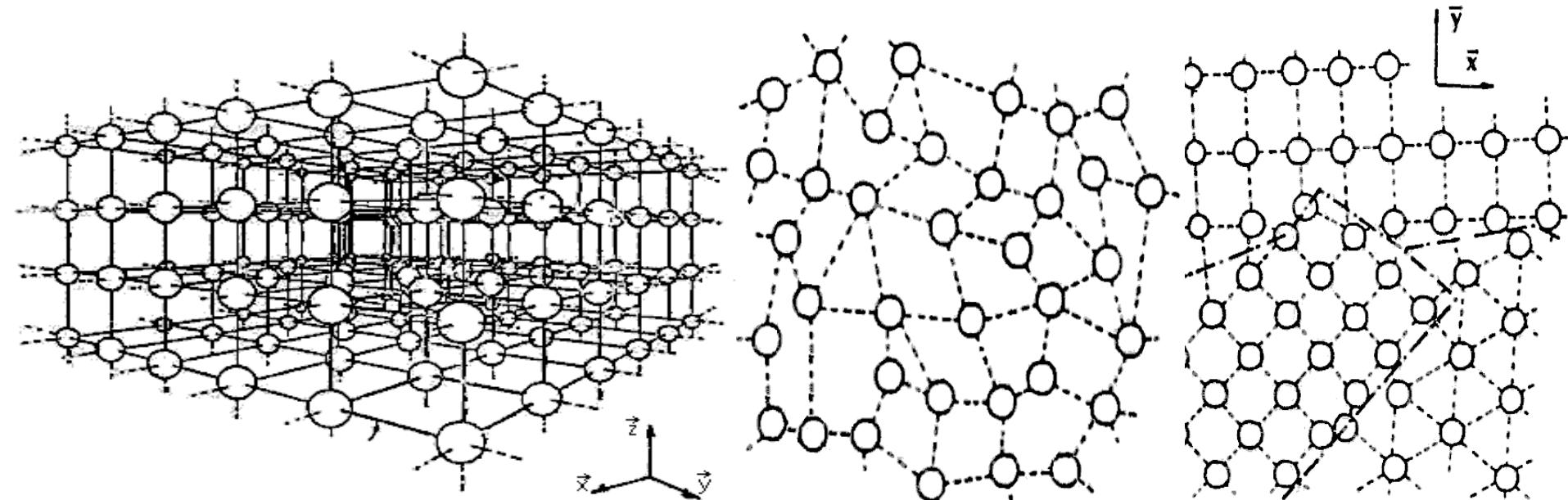
Os átomos de metais próximos um do outro doam elétrons quando estão na proximidade de um mar de elétrons. Íons de metais carregados cancelam as forças repulsivas devido ao movimento dos elétrons. Estruturas de cristais podem se formar, mas as forças não são tão intensas como nas ligações iônicas.

Este tipo de ligação prevalece para os condutores, então, a característica principal destes materiais é conduzir eletricidade, possuem elétrons livres



# Qual a Estrutura dos Semicondutores, Isolantes e Metais?

- Semicondutores – tipicamente ligações covalentes
- Isolantes – tipicamente ligações iônicas
- Metais – tipicamente ligações metálicas



# Teoria de bandas em sólidos

Em aulas anteriores discutimos a natureza da força atrativa que mantém os átomos unidos em um sólido.

Os átomos arranjados nos diferentes tipos de cristais distribuem seus elétrons diferentemente de modo a alcançar uma configuração eletrônica estável.

Devido ao fato das propriedades dos materiais serem determinadas pelo comportamento dos elétrons na camada mais externa, espera-se que a redistribuição de elétrons acarrete em um efeito profundo sobre as propriedades dos materiais. Uma dessas propriedades que investigaremos refere-se à **condutividade**.



Para clarificar melhor as idéias expostas até agora propomos um exemplo.

Suponha os cristais de sódio que conhecemos serem bons condutores de eletricidade, e os cristais de cloreto de sódio que sabemos serem bons isolantes elétricos.

Em uma forma, o sódio aparece como bom condutor e em outra como um condutor pobre.

Os átomos de sódio, em ambos os cristais, doam seus elétrons da camada 3s a fim de alcançarem uma configuração eletrônica estável semelhante ao néon.

No cristal de cloreto de sódio, o elétron livre proveniente do átomo de sódio é imediatamente capturado pelo átomo de cloro para formar o íon  $\text{Cl}^-$ . Portanto, todos os elétrons no NaCl estão presos e não podem participar da condução de corrente elétrica.

Por outro lado, o elétron de valência em um cristal de sódio permanece no estado não-ligado, e conseqüentemente é livre para conduzir corrente elétrica.

Materiais quanto à condutividade elétrica:

- Metais (condutores)
- Semicondutores
- Isolantes

Faixa de condutividade:

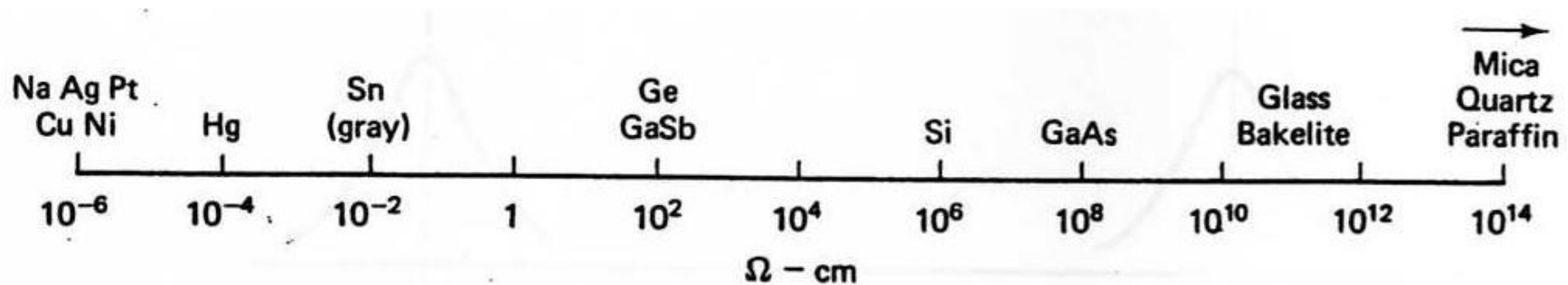
$10^{-18} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$  (quartzo, poliestireno) a  $10^8 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$  (prata, cobre).



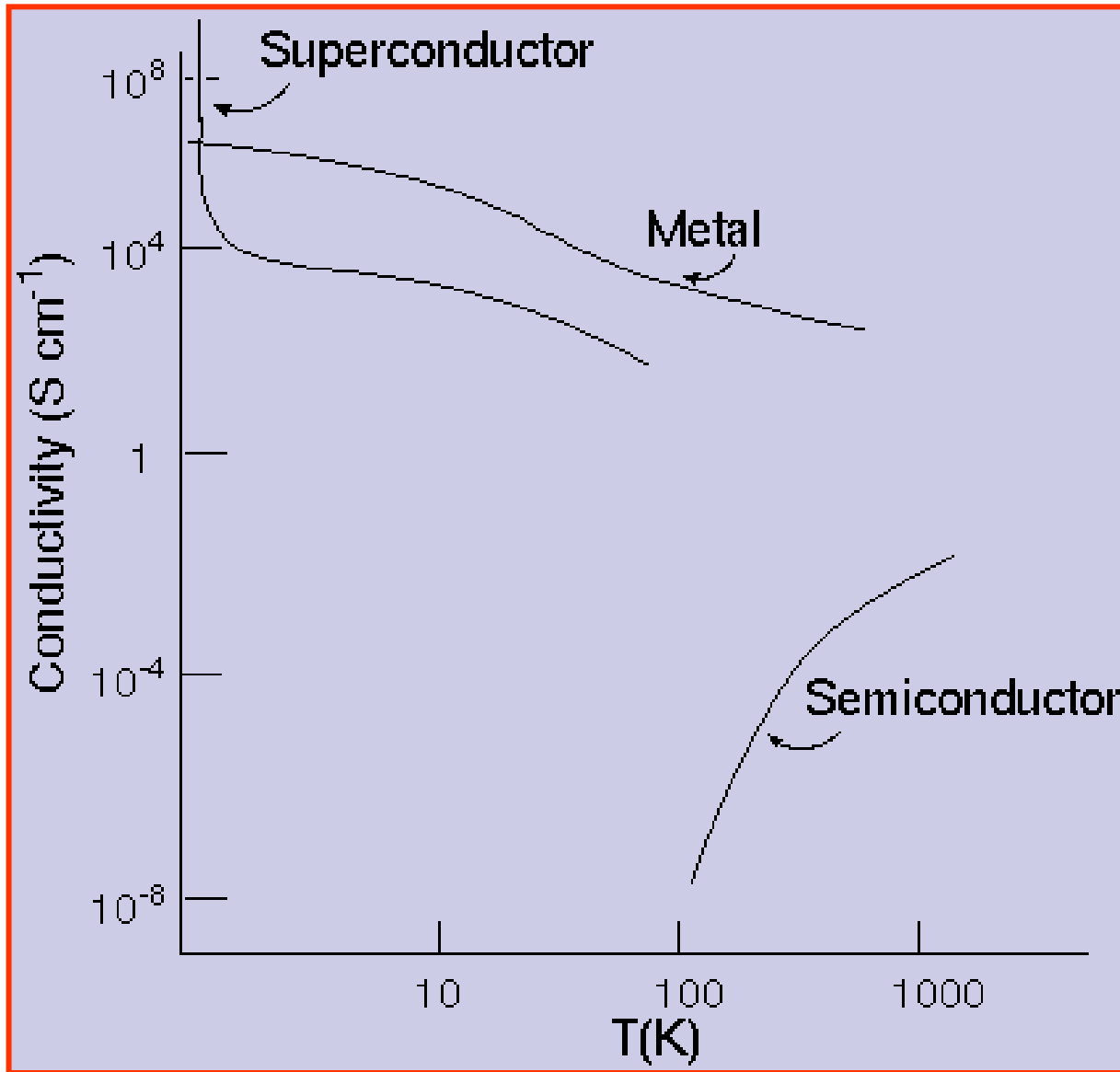
# Por que a condutividade varia com os materiais?

A figura abaixo mostra a resistividade de alguns materiais típicos, abrangendo desde  $10^{-8} \Omega\text{m}$  para bons condutores à  $10^{12} \Omega\text{m}$  para bons isolantes.

As diferenças quantitativas na resistividade dos diversos materiais somente pode ser compreendida com base na **teoria de banda**.



*Intervalo de resistividade observada em diferentes materiais à temperatura ambiente. A faixa de variação da resistividade vai de  $10^{-8} \Omega\text{m}$  à  $10^{12} \Omega\text{m}$ . São 20 ordens de grandeza de magnitude.*

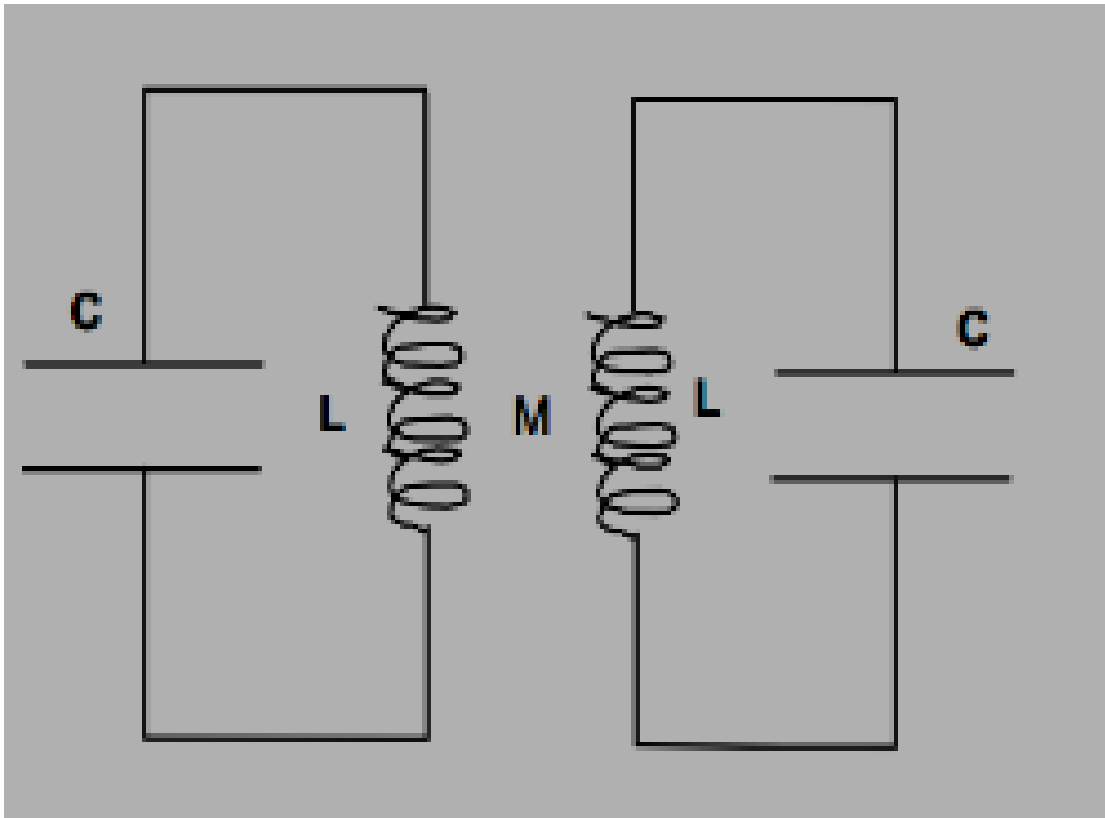


# Aplicações

**Condutores:** transmissão de energia, instalação predial, motores, transformadores, polarização de circuitos, transmissão de sinais (dentro de um circuito, entre circuitos e sistemas, longas distâncias, etc).

**Isolantes:** isolação entre condutores, capacitores, fibras ópticas, proteção de superfícies de dispositivos, mostradores tipo cristal líquido, etc

**Semicondutores:** dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos, sensores e atuadores, etc.



Resistor = R

IMPEDÂNCIA: indutor:  $j\omega L$   
capacitor =  $1/j\omega C$

Para entendermos melhor a formação das bandas de energia em sólidos vamos recorrer a uma analogia com a análise de dois circuitos idênticos LC acoplados através de uma indutância mútua  $M$ . É conhecido que este sistema oscila como uma única unidade.

Uma vez que o grau de liberdade do sistema é multiplicado por um fator de 2, haverão dois modos diferentes e conseqüentemente diferentes frequências de oscilação com

$$\omega_1 = \frac{\omega_0}{\sqrt{1 + M/L}} \quad e \quad \omega_2 = \frac{\omega_0}{\sqrt{1 - M/L}}$$

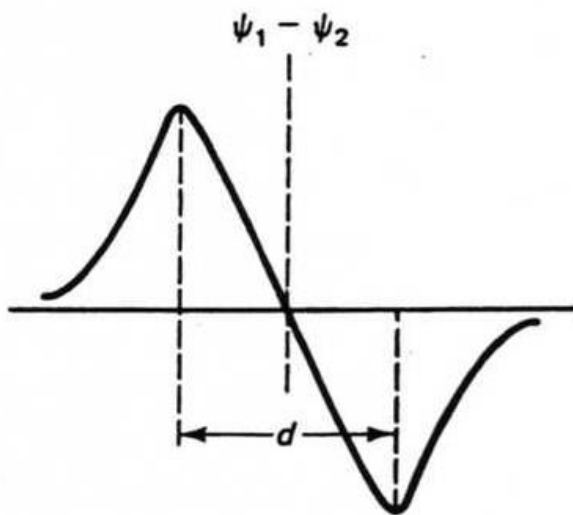
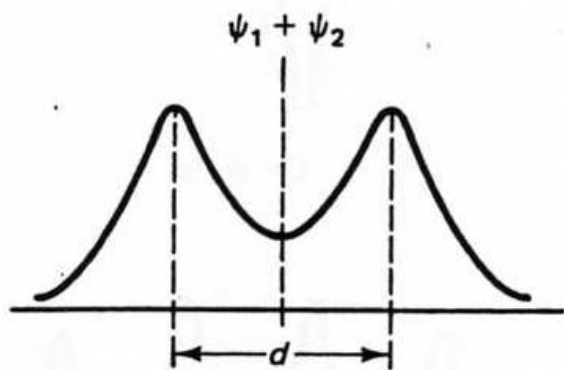
$$\omega_0 = (LC)^{-1/2}$$

No caso de dois átomos, a interação mútua vem do potencial Colombiano.

Quando a distância entre os átomos é grande comparada ao raio de Bohr, as funções de onda do elétron são representadas por dois orbitais atômicos distintos,  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$ , um em cada átomo.



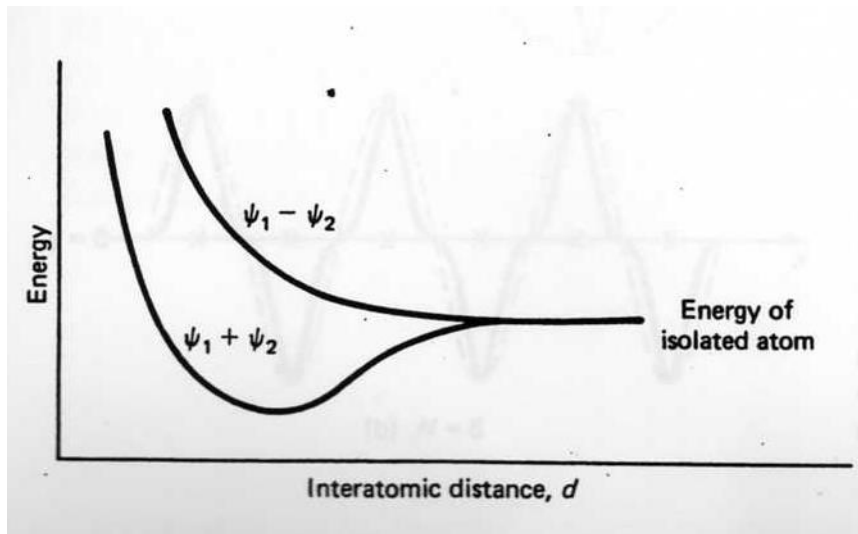
À medida que os dois átomos se aproximam um do outro, a energia potencial do sistema depende da fase relativa das duas funções de onda. De forma análoga à situação dos dois circuitos idênticos LC acoplados, os dois modos normais de um sistema atômico consistindo de dois átomos idênticos têm  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$  em fase e fora de fase.



*O diagrama mostra os dois possíveis modos de interação entre dois orbitais atômicos. Em (a) as duas funções de onda estão em fase e em (b) elas estão fora de fase.*

Os estados representados por  $\Psi_1 + \Psi_2$  e  $\Psi_1 - \Psi_2$  terão diferentes energia potencial.

O nível de energia atômico é análogo à frequência no circuito LC acoplado, e se parte em dois níveis de energia, como mostrado na figura abaixo.

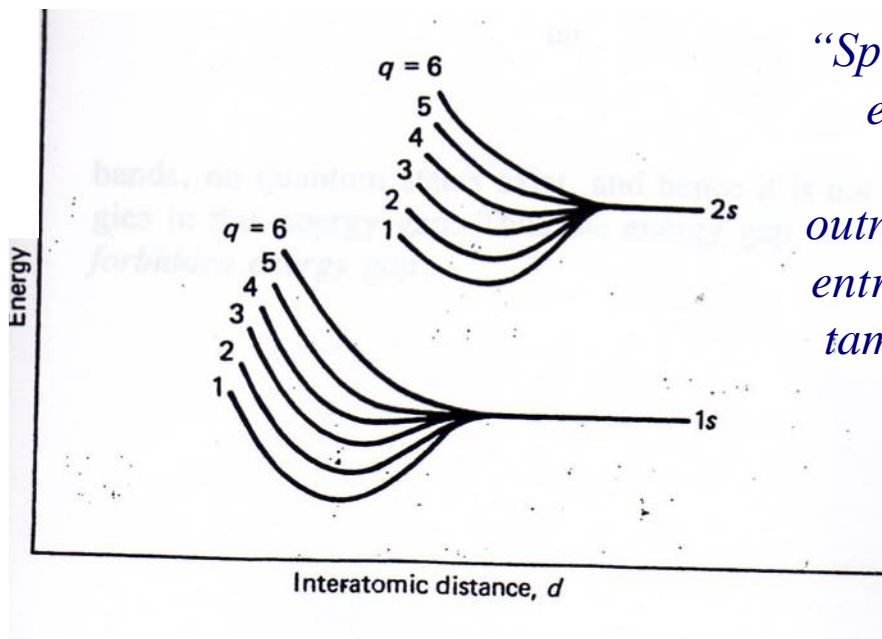


*Energia como função da distância interatômica em um sistema consistindo de dois átomos idênticos. À grandes distâncias, a energia dos átomos é igual. À medida que os dois átomos se aproximam um do outro, os níveis atômicos se partem em dois níveis de energia como resultado da interação mútua entre os dois átomos.*

Como a separação  $d$  entre os dois átomos muda, a energia potencial dos dois estados varia de quantidades diferentes. Assim, a divisão entre os níveis de energia é uma função da distância interatômica  $d$ .

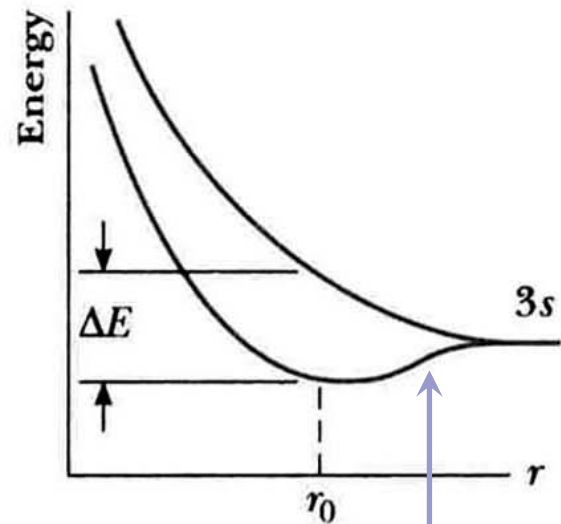


No caso de dois átomos muito próximos, o nível de energia se divide em dois níveis. O aparecimento da divisão das energias (do inglês, “*splitting*”) ocorre devido ao fato que há duas diferentes distribuições de elétrons na região internuclear. No caso de seis átomos, o nível atômico será dividido em seis diferentes níveis de energia porque existe seis diferentes modos normais de distribuição de elétrons. A situação é mostrada na figura abaixo.

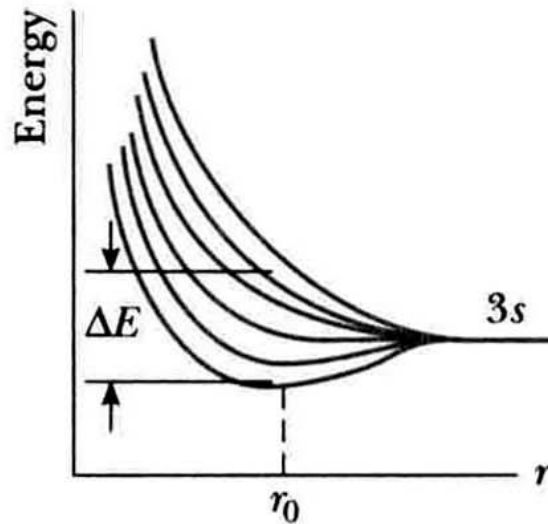


*“Splitting” de níveis atômicos para os estados 1s e 2s de um sistema de seis átomos idênticos. À medida que os átomos aproximam-se um dos outros, o “splitting” da energia aparece primeiro entre os átomos da camada externa 2s. A energia também se divide para a camada 1s, a qual não é significativa até a distância interatômica se reduzir suficientemente.*

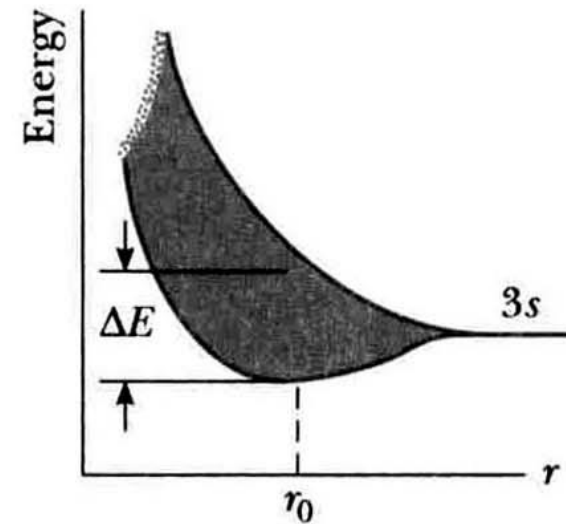
## Dois átomos



## Seis átomos



## Sólido de N átomos



Elétrons devem ocupar diferentes energias devido ao princípio de exclusão de Pauli.

Uma vez que o acúmulo de elétrons na região internuclear diminui a energia total do sistema, esperamos que o modo normal com  $q = 1$  seja o estado de energia mais baixo e aquele com  $q = 6$  seja o estado de energia mais alta.

Em um sistema com  $N$  átomos o nível de energia será partido em  $N$  diferentes níveis de energia.

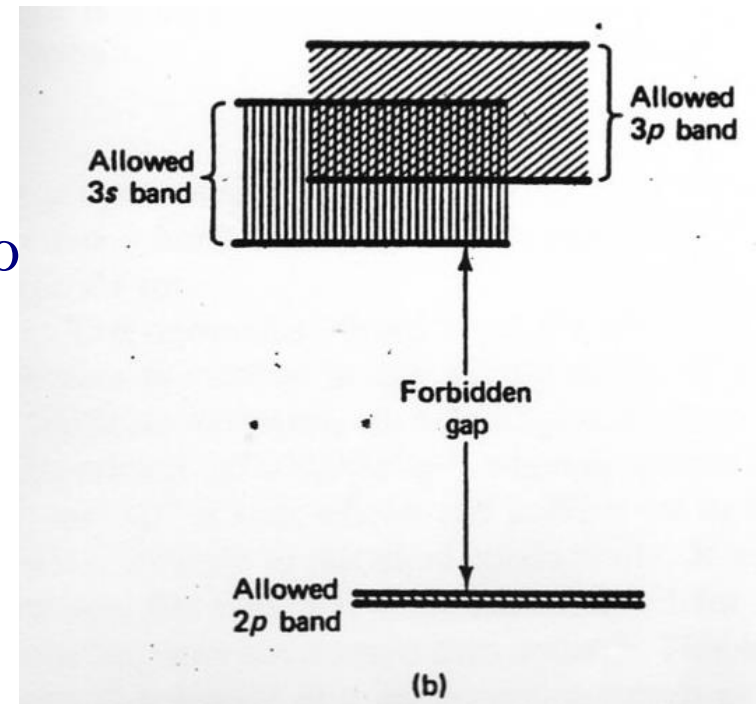
Este “*splitting*” é causado pela diferença na energia eletrostática – separação de energia.

Há cerca de  $10^{22}$  átomos/cm<sup>3</sup> em um sólido.

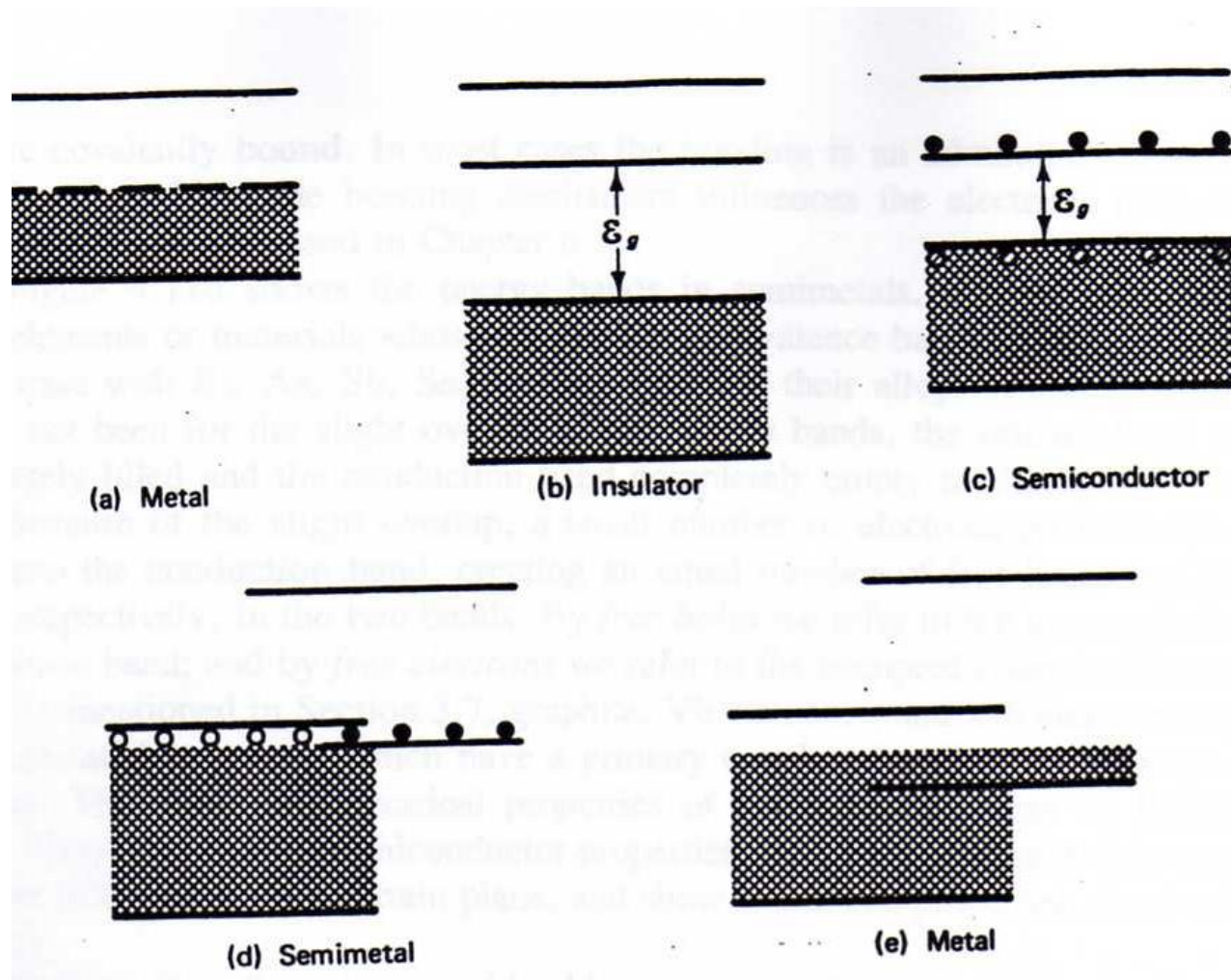
Para uma amostra de laboratório de dimensões típicas da ordem de 2 cm x 5mm x 1mm, haverá um total de  $10^{21}$  átomos. A diferença em energia entre o nível de energia mais alto ( $q = N$ ) e o mais baixo ( $q = 1$ ) é da ordem de 10 eV. Portanto, o espaçamento entre dois níveis sucessivos é da ordem de  $10^{-20}$  eV. Assim, para propósitos práticos, podemos considerar o grupo de níveis de energia formado pelos elétrons, como uma banda e tratar a banda como se a distribuição dos níveis de energia permitidos fosse um contínuo.

Na separação de equilíbrio  $R_0$ , o “*overlapping*” dos orbitais do núcleo eletrônico não será apreciável; conseqüentemente, a banda formada tem largura desprezível. As bandas de energia no sódio são dadas em  $d = R_0$ . As bandas 3p, 3s e 2p são chamadas de bandas permitidas porque há estados quânticos disponíveis para os elétrons se a energia de um elétron recair sobre uma das energias da banda.

Por outro lado, se no intervalo de energia entre bandas permitidas, não existir estados quânticos, conseqüentemente, não é possível para elétrons terem energias nesse intervalo de energia. Assim, o intervalo de energia entre as bandas permitidas é chamada de intervalo de banda proibida (“*forbidden energy gap*”).



A situação é melhor compreendida analisando-se a figura a seguir.



Teoricamente, todos os isolantes se tornarão semicondutores a temperaturas suficientemente altas.

Na prática, todos os semicondutores têm um gap de energia menor ou igual a 3.5 eV.

Exemplos:

**Ge (0.67)**

**Si (1.11)**

**GaAs (1.42)**

**InSb (0.18)**

**CdS (2.58)**

**ZnO (3.35)**

**PbS (0.41)**

**Te (0.35)**

Agora que conhecemos a estrutura de bandas de um dado material nós ainda precisamos descobrir quais são os níveis de energia ocupados e se bandas específicas estão **vazias**, **parcialmente** preenchidas ou **completamente** preenchidas.

- ✓ **Bandas vazias** não contém elétrons. Portanto, não se espera que bandas vazias contribuam para a condutividade elétrica do material.
- ✓ **Bandas parcialmente preenchidas** contém elétrons bem como níveis de energia disponíveis em energias mais altas. Esses níveis de energia desocupados possibilitam portadores ganhar energia quando se movem em um campo elétrico aplicado. Elétrons em uma banda parcialmente preenchida contribuem para a condutividade elétrica do material.



- ✓ **Bandas completamente preenchidas** contém muitos elétrons mas não contribuem para a condutividade do material. Isto se deve ao fato dos elétrons não poderem ganhar energia uma vez que todos os níveis de energia estão já preenchidos.
- ✓ A fim de encontrar bandas preenchidas e vazias nós devemos descobrir quantos elétrons podem ser colocados em cada banda e como muitos elétrons estão disponíveis. Cada banda é formada devido ao “*splitting*” de um ou mais níveis de energia atômicos. Portanto, o número mínimo de estados em uma banda é igual a duas vezes o número de átomos no material. A razão para o fator dois é que cada nível de energia pode conter dois elétrons com spins opostos.

# Portadores carregados em semicondutores

Quando a temperatura de um semicondutor é elevada além de 0 Kelvin, alguns elétrons na banda de valência podem receber energia térmica suficiente para atingir a banda de condução.

Como resultado, alguns elétrons irão ocupar a banda de condução previamente vazia, e, em contrapartida, alguns estados vazios aparecem na banda de valência previamente preenchida.

Vale ressaltar porém, que o semicondutor permanece neutro.

Este estado vazio é denominado **lacuna**, e pode ser considerado como um portador de carga positiva,  $+q$ .

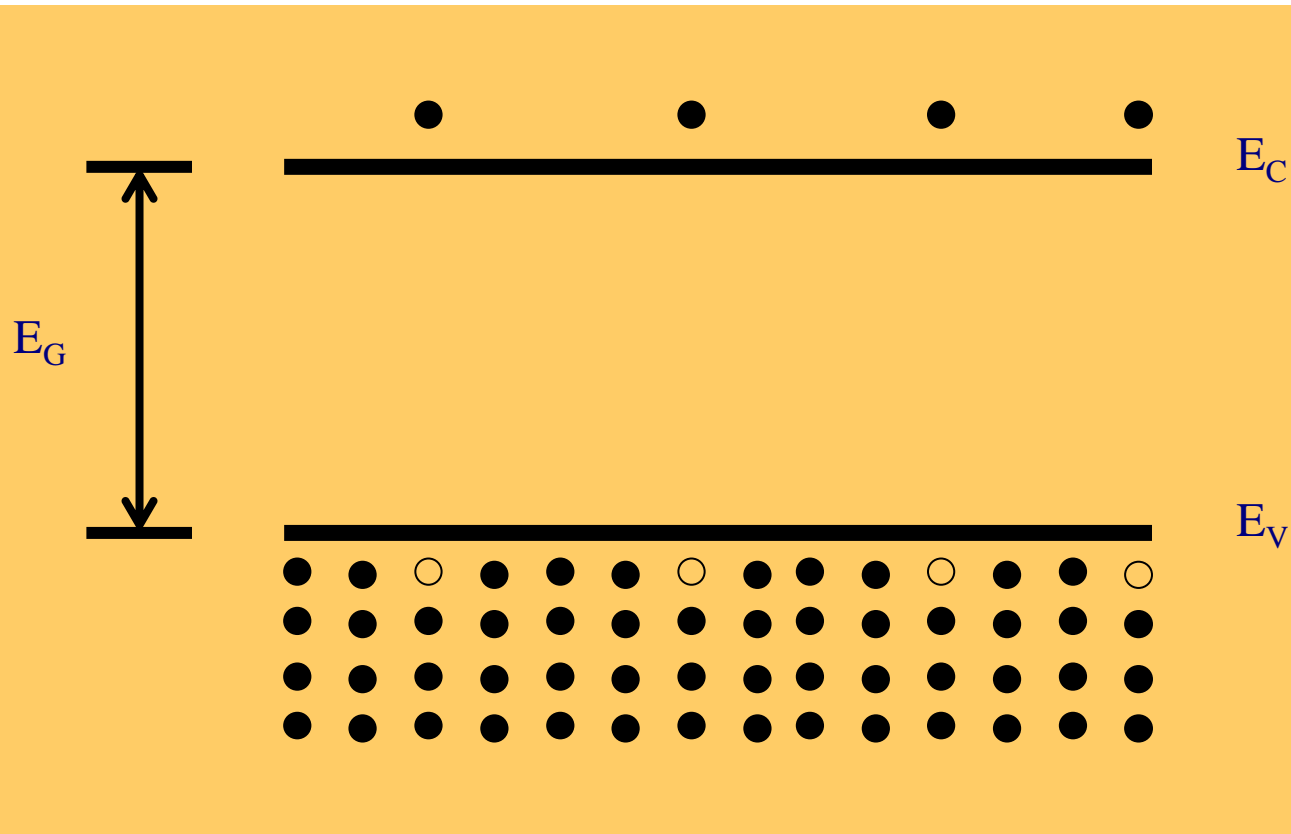
Uma vez que elétrons e lacunas possuem cargas opostas, suas energias crescem em direções opostas, ou seja, lacunas de menor energia se localizam no topo da banda de valência.

# Fundamentos de Semicondutores

Como já discutido nas aulas anteriores, as duas bandas que desempenham um papel importante na condução eletrônica são as bandas de valência e de condução. Separando as duas bandas de energia permitidas existe um intervalo de energias proibidas, chamadas de *banda proibida de energia*.

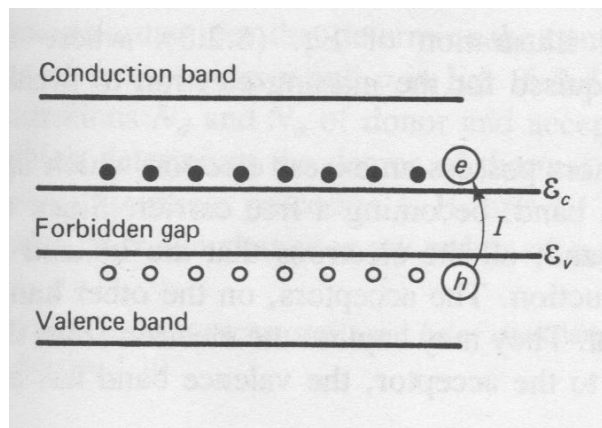
Condução eletrônica somente é possível quando tanto elétrons como lacunas (estados vazios) estão disponíveis na mesma banda. Na temperatura do zero absoluto há elétrons mas nenhuma lacuna na banda de valência, e há lacunas mas nenhum elétron na banda de condução.

A temperaturas finitas, elétrons são excitados termicamente a partir da banda de valência para a banda de condução, fazendo elétrons disponíveis na banda de condução e criando estados de lacuna na banda de valência.



*Cálculos do fluxo de corrente elétrica em semicondutores devem considerar o movimento de dois tipos de portadores: elétrons e lacunas.*

Este processo é identificado como processo 1 na figura abaixo.



Condução eletrônica torna-se possível porque há elétrons em uma banda de condução quase vazia e há lacunas em uma banda de valência quase cheia. Uma vez que elétrons e lacunas existem devido à criação térmica de pares elétron-lacuna, temos que a concentração de lacunas ( $p$ ) = a concentração de elétrons ( $n$ ).

Semicondutores nos quais os portadores livres ocorrem através de excitação térmica são chamados **semicondutores intrínsecos**.

# BANDA PROIBIDA COMO FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO

