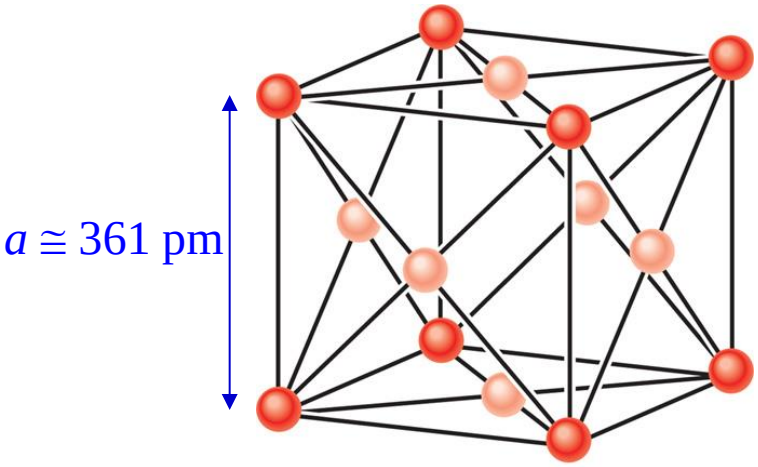
Aula 15

Condução elétrica em sólidos

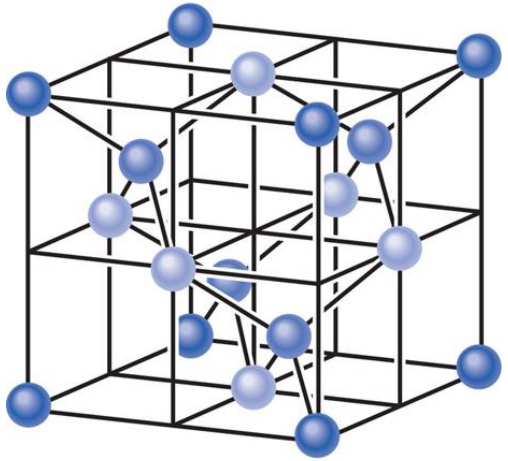
Física Geral F-428

Propriedades elétricas dos sólidos

- Serão considerados somente sólidos cristalinos (átomos dispostos em estrutura periódica 3D chamada de rede cristalina)
- Célula unitária: unidade básica da rede cristalina:



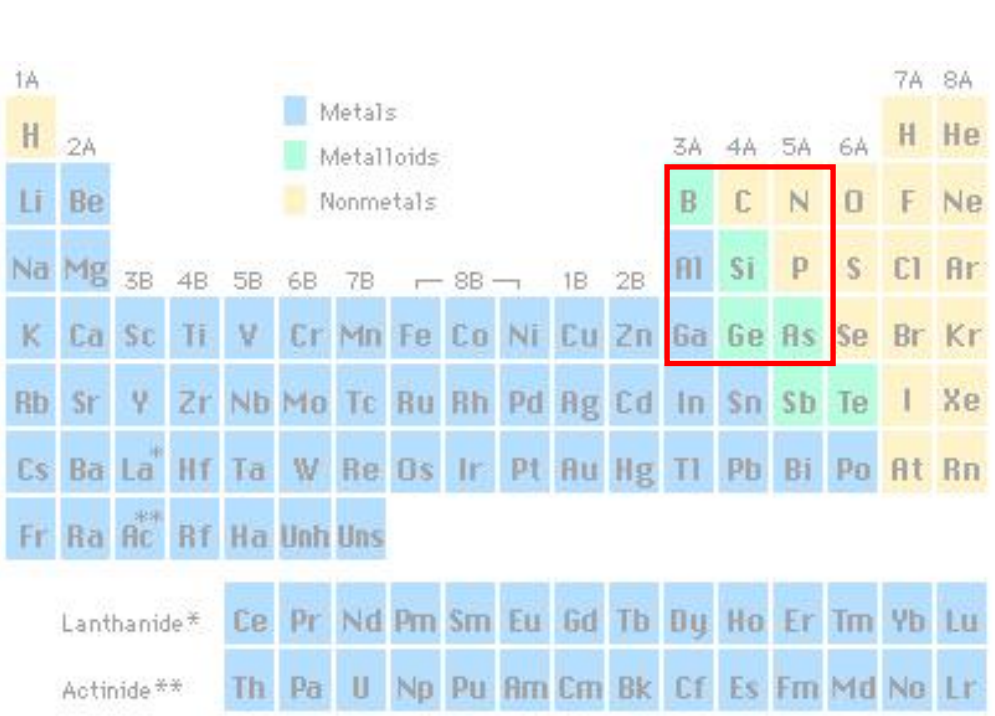
Cobre (metal condutor): rede cúbica de faces centradas (*fcc*)

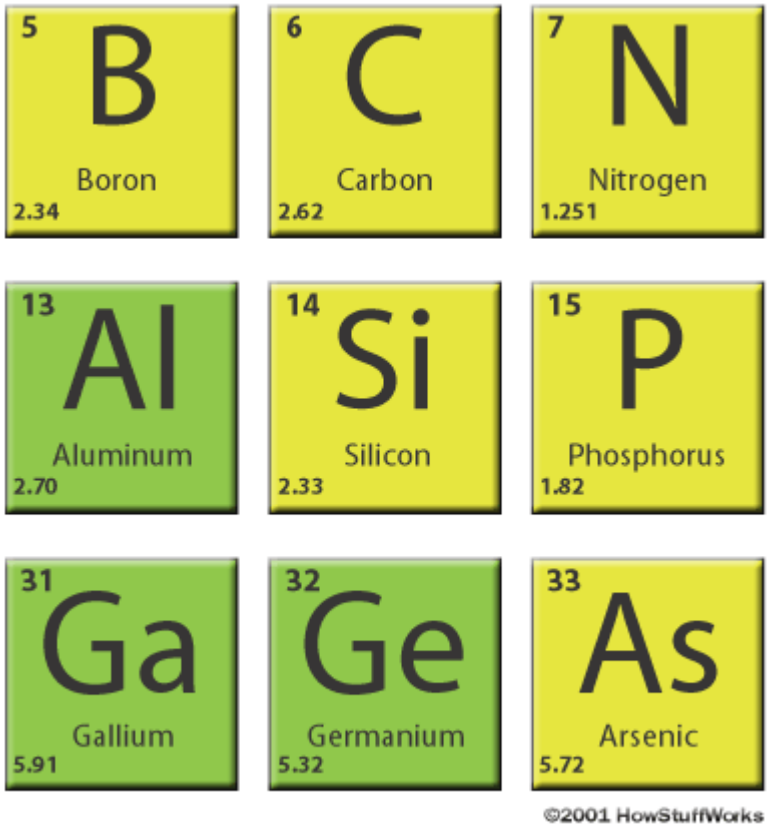


Silício (semicondutor) e **diamante** (isolante): *fcc* modificada (chamada de diamante)

Os sólidos cristalinos:

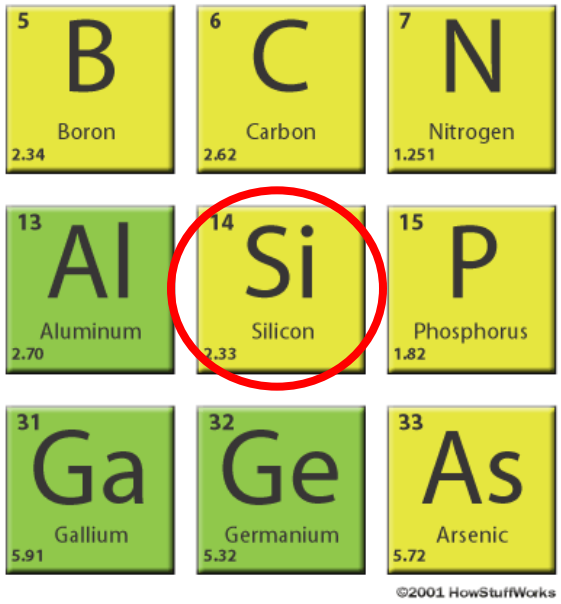
Exemplos em uma pequena *janela*

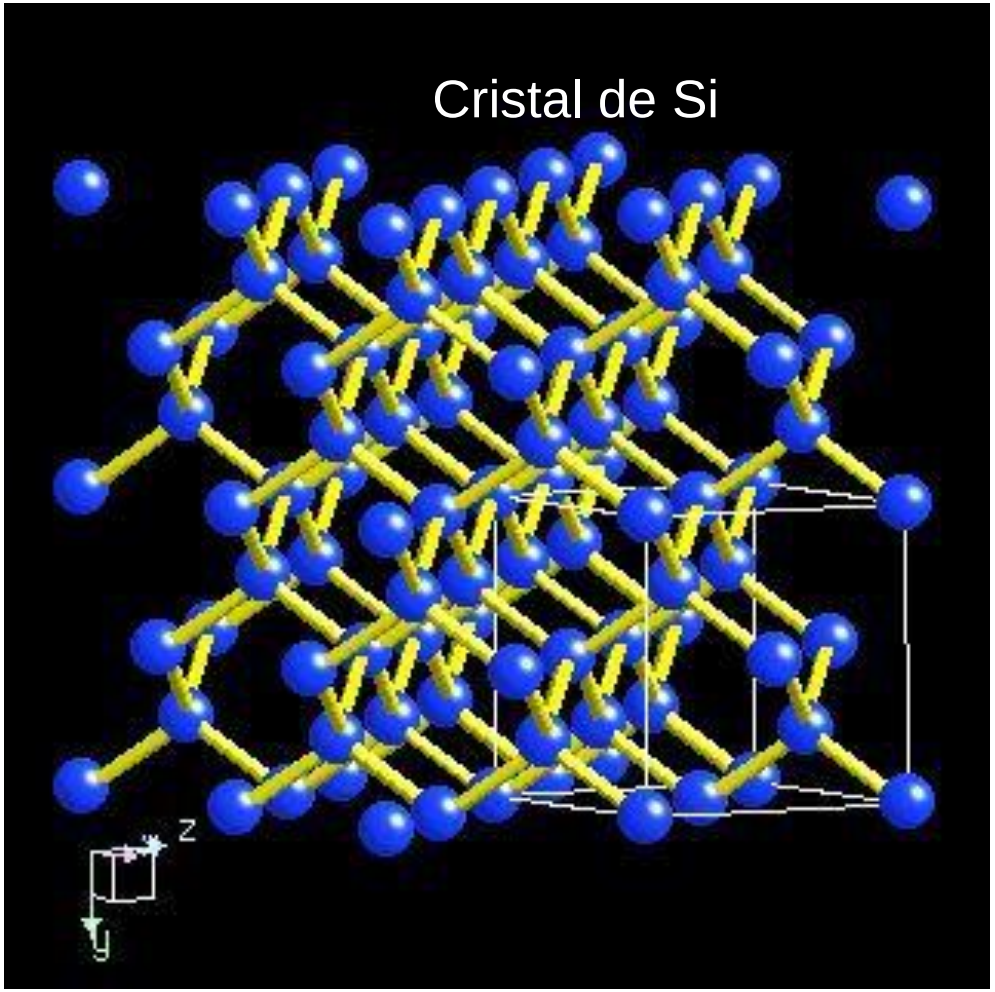




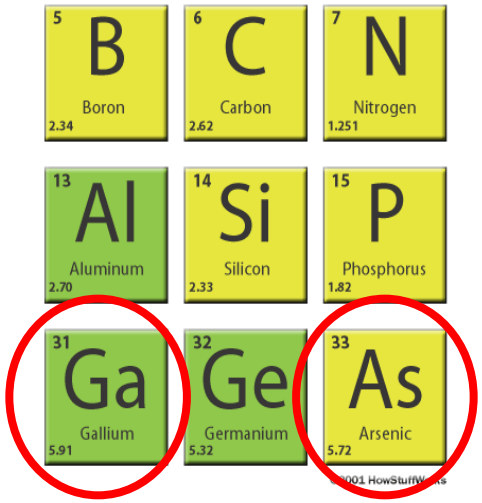
Os sólidos cristalinos:

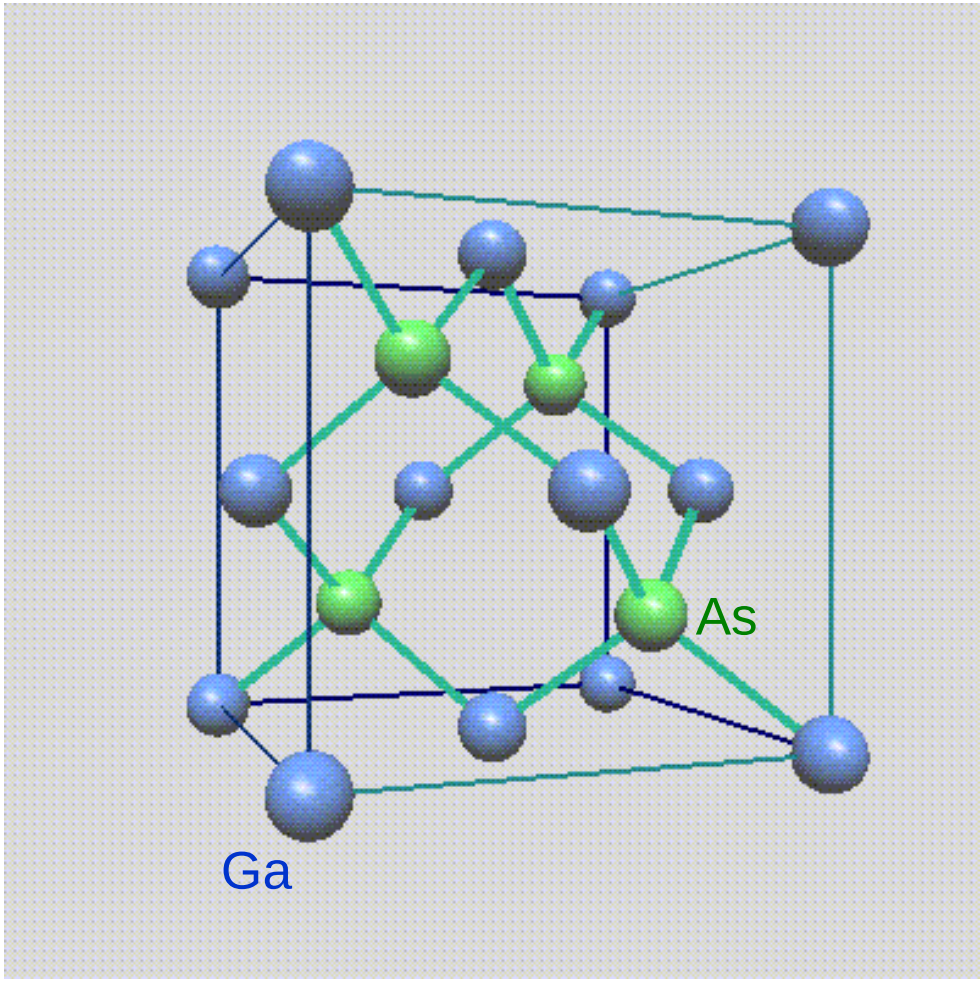
Exemplos em uma pequena *janela*





A diversidade das ligas





Propriedades elétricas dos sólidos

$$R = \rho \frac{\ell}{A}$$

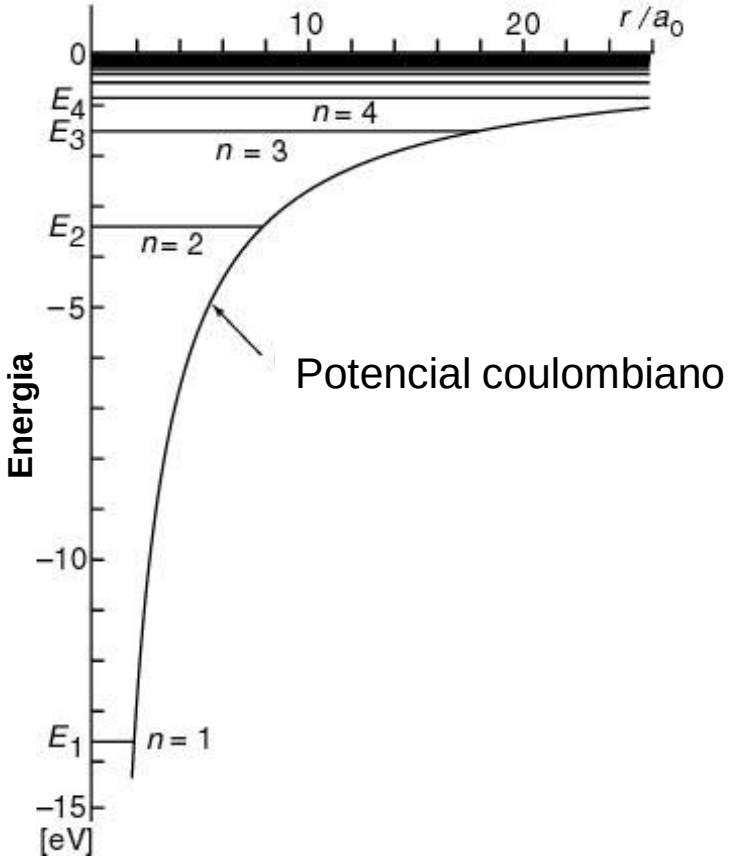
1. **Resistividade** ρ à temperatura ambiente: $\rho = \frac{1}{\sigma}$
   - Unidade SI: Ω·m **(*é o inverso da condutividade*)**
2. **Coeficiente de temperatura da resistividade**: $\alpha = \frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dT}$
   - Unidade SI: K^{-1}
3. **Concentração de portadores de carga** n = número de portadores de carga por unidade de volume
   - Unidade SI: m^{-3}

Alguns valores característicos:

Material	**ρ (Ω·m)**	**α (K^{-1})**	**n (m^{-3})**
Isolante	~ 10^{4} – 10^{18}	--	--
Condutor	~ 10^{-6} – 10^{-8}	Positivo e pequeno (Cu: 4×10^{-3})	Muito mais alta do que os semicondutores (Cu: 9×10^{28})
Semicondutor	intermediário	Negativo e elevado (Si: -70×10^{-3})	Si: 1×10^{16}

Formação de bandas de energia em um sólido cristalino

- Para recordar,...o nosso velho conhecido átomo de H....

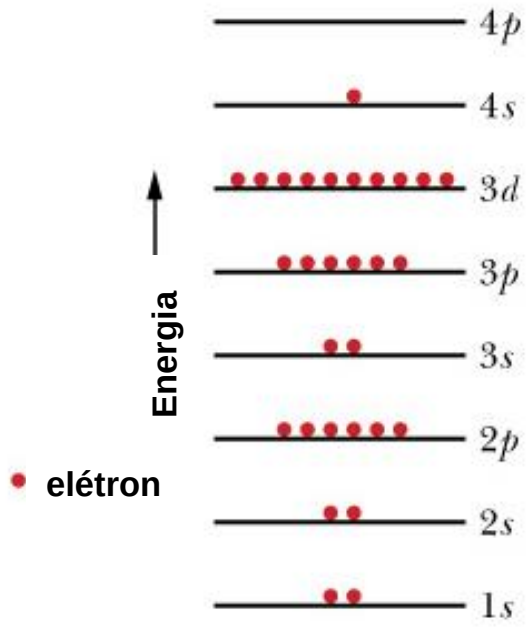


Formação de bandas de energia em um sólido cristalino

Vimos que para **um átomo isolado:**

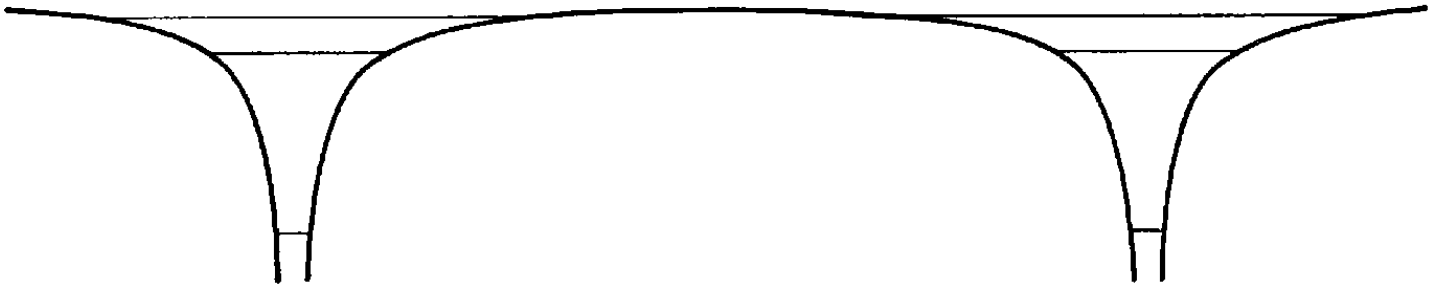
os seus elétrons ocupam os vários níveis, em ordem crescente de energia e obedecendo sempre o princípio de exclusão de Pauli.

Como exemplo, no caso dos 29 elétrons de um átomo de ^{29}Cu



Por exemplo,
se tivermos dois átomos distantes....

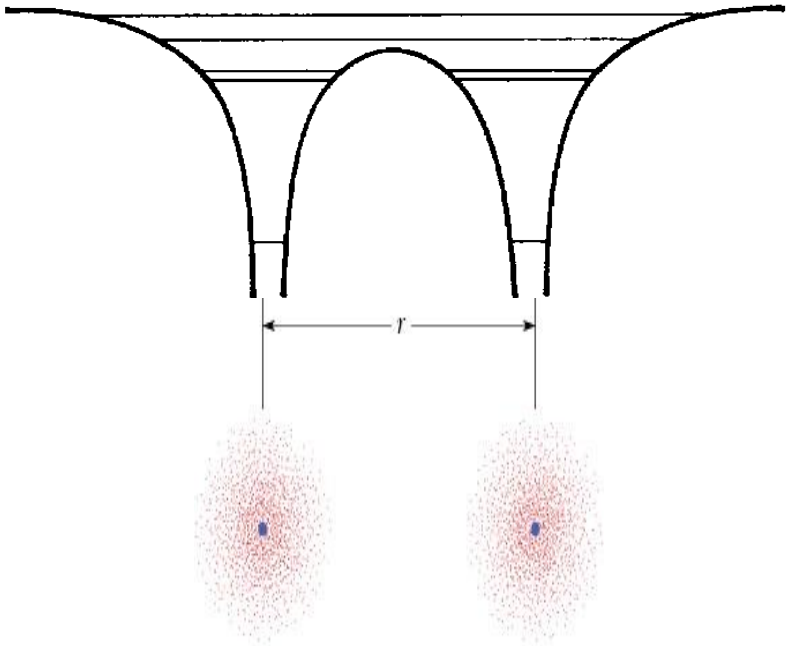
..as funções de onda dos vários elétrons não se sobrepõem, e tudo fica praticamente inalterado, cada um dos átomos com seus elétrons nos seus níveis....



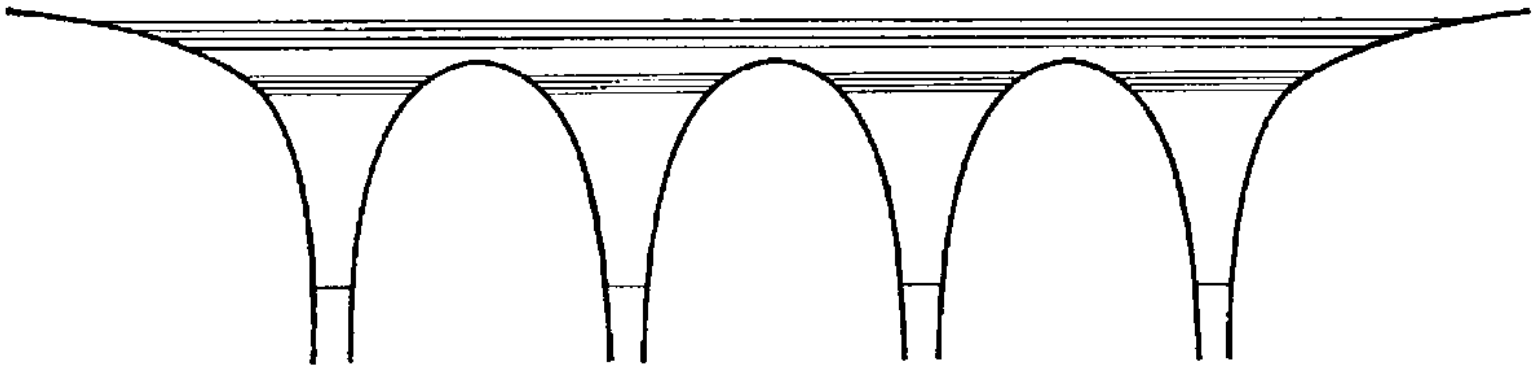
distância >> 260 pm

Agora vamos aproximar os dois átomos...

..as funções de onda dos elétrons mais distantes dos núcleos atômicos começam a se sobrepor, e o número de níveis (estados) de energia **dobra.**...

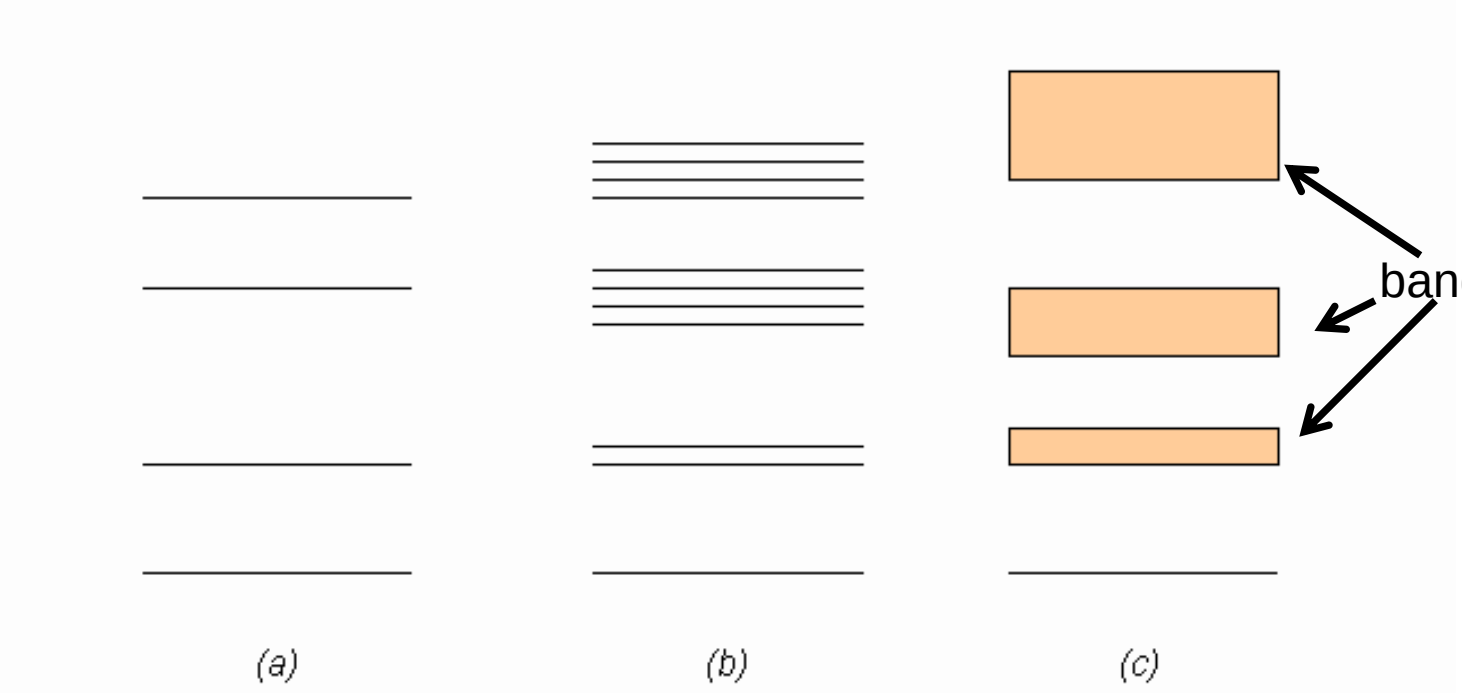


E se tivermos muitos átomos próximos..., digamos *N* átomos, como na rede cristalina do cobre sólido, cada nível do átomo isolado se desdobrará em *N* níveis!



Agora pense que esse *N* pode ser tão grande quanto 10^{23} - 10^{24} átomos..... os níveis vão ficar muito próximos..

Formação de bandas de energia em um sólido cristalino

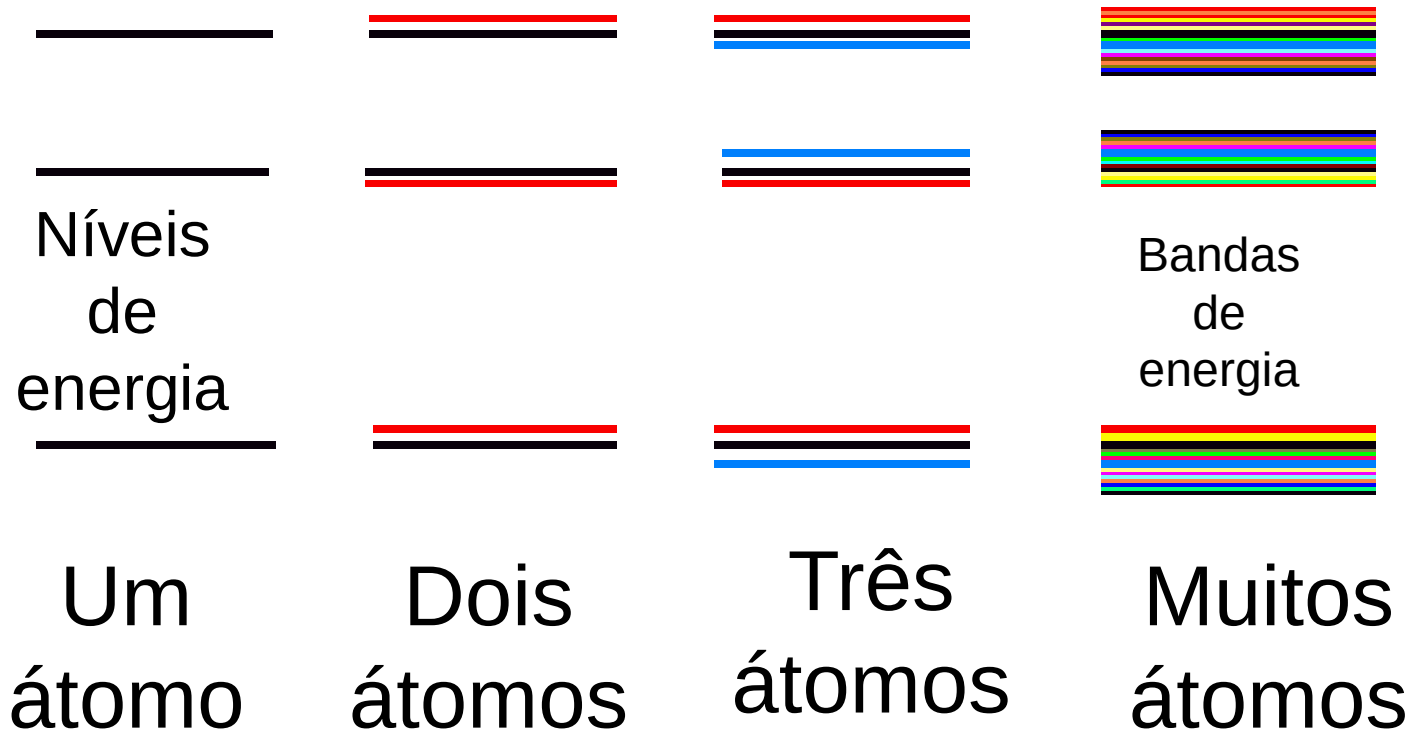


Um átomo isolado

Poucos átomos próximos

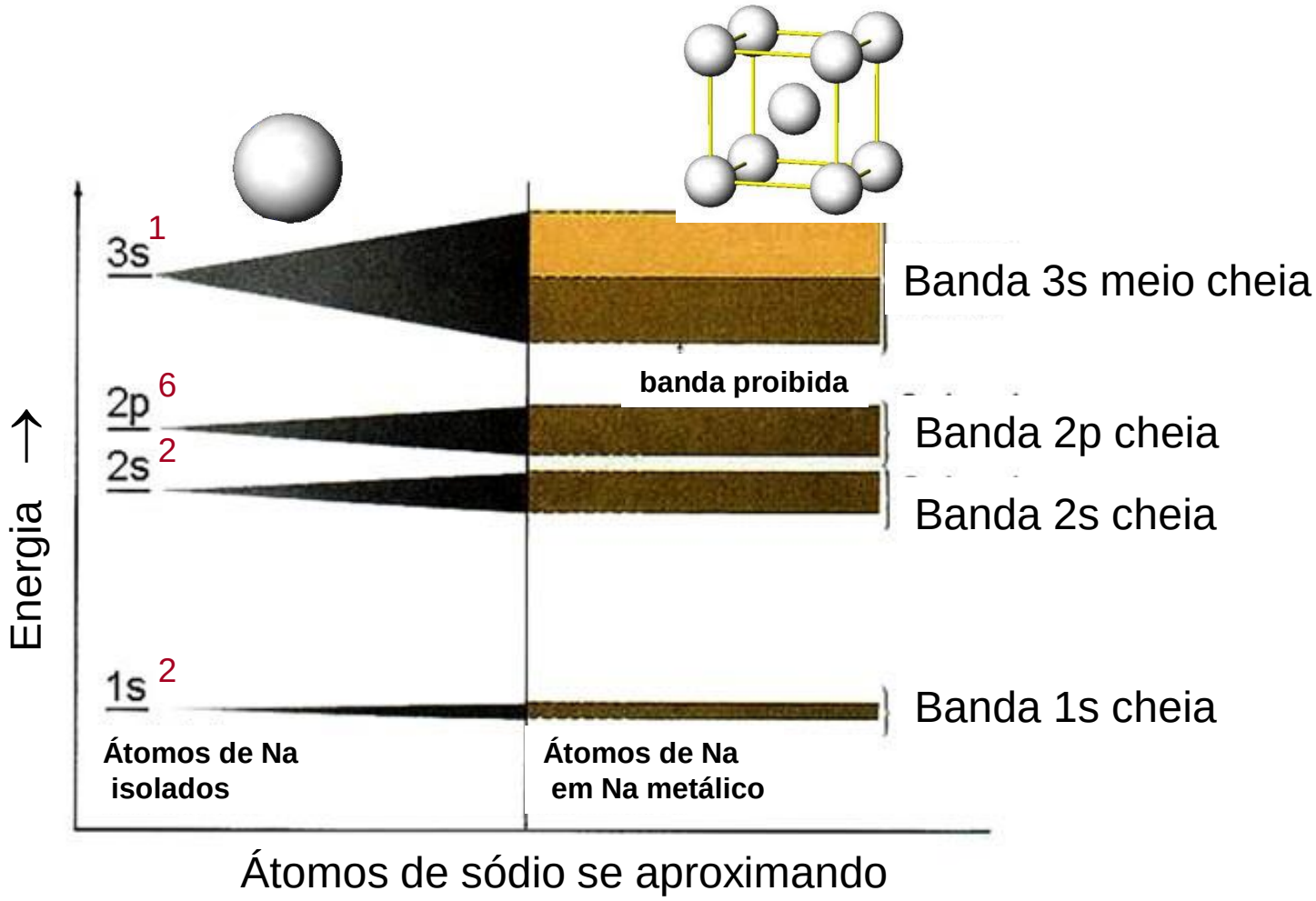
Um mol de átomos

Formação de bandas:

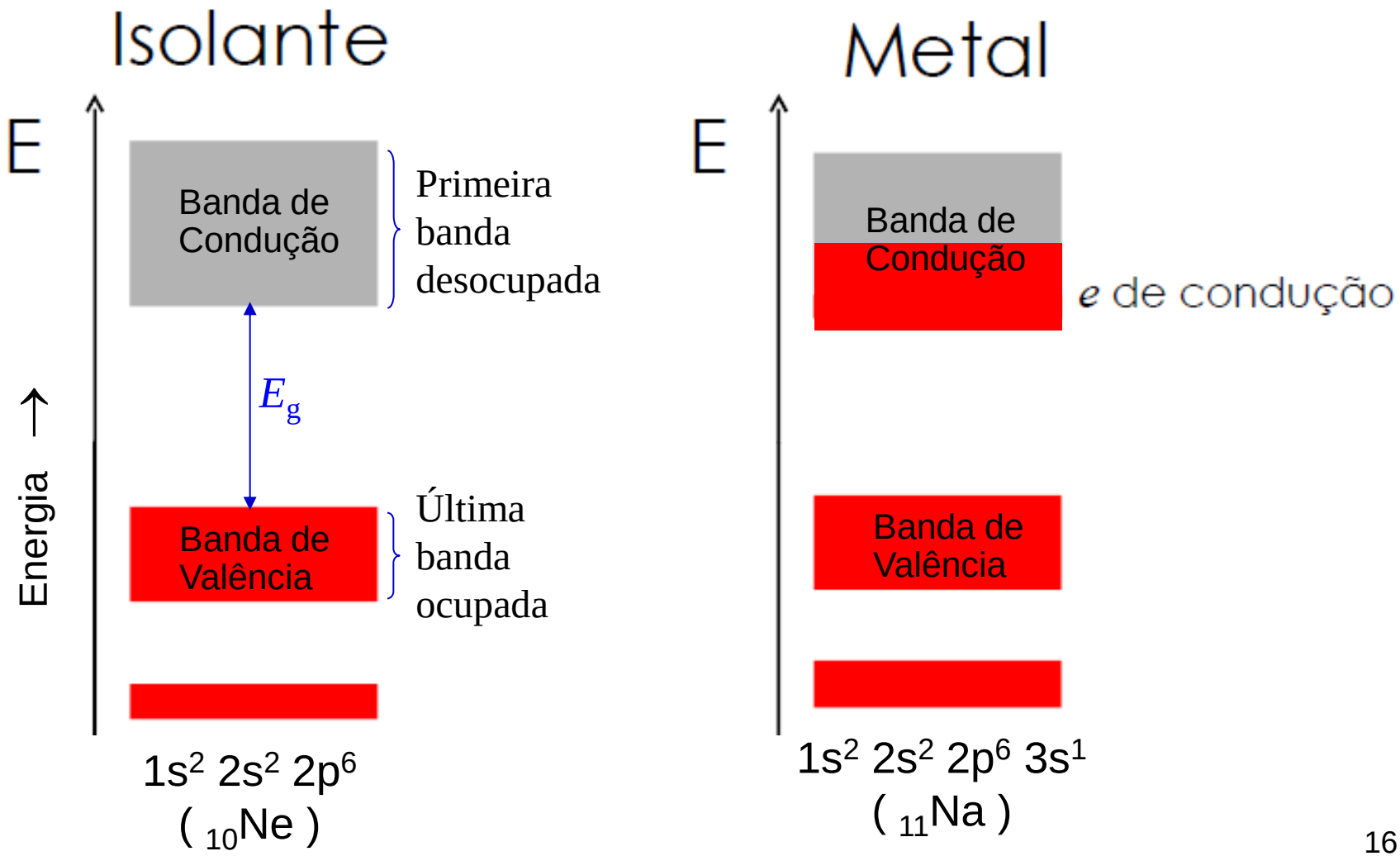


Níveis (ou bandas) de energia

Exemplo: $_{11}$Na



Condução elétrica



Distinguimos :

- Banda de valência: os elétrons que eram os das últimas camadas dos átomos individuais agora não pertencem mais a um único átomo e ocupam a banda de valência;

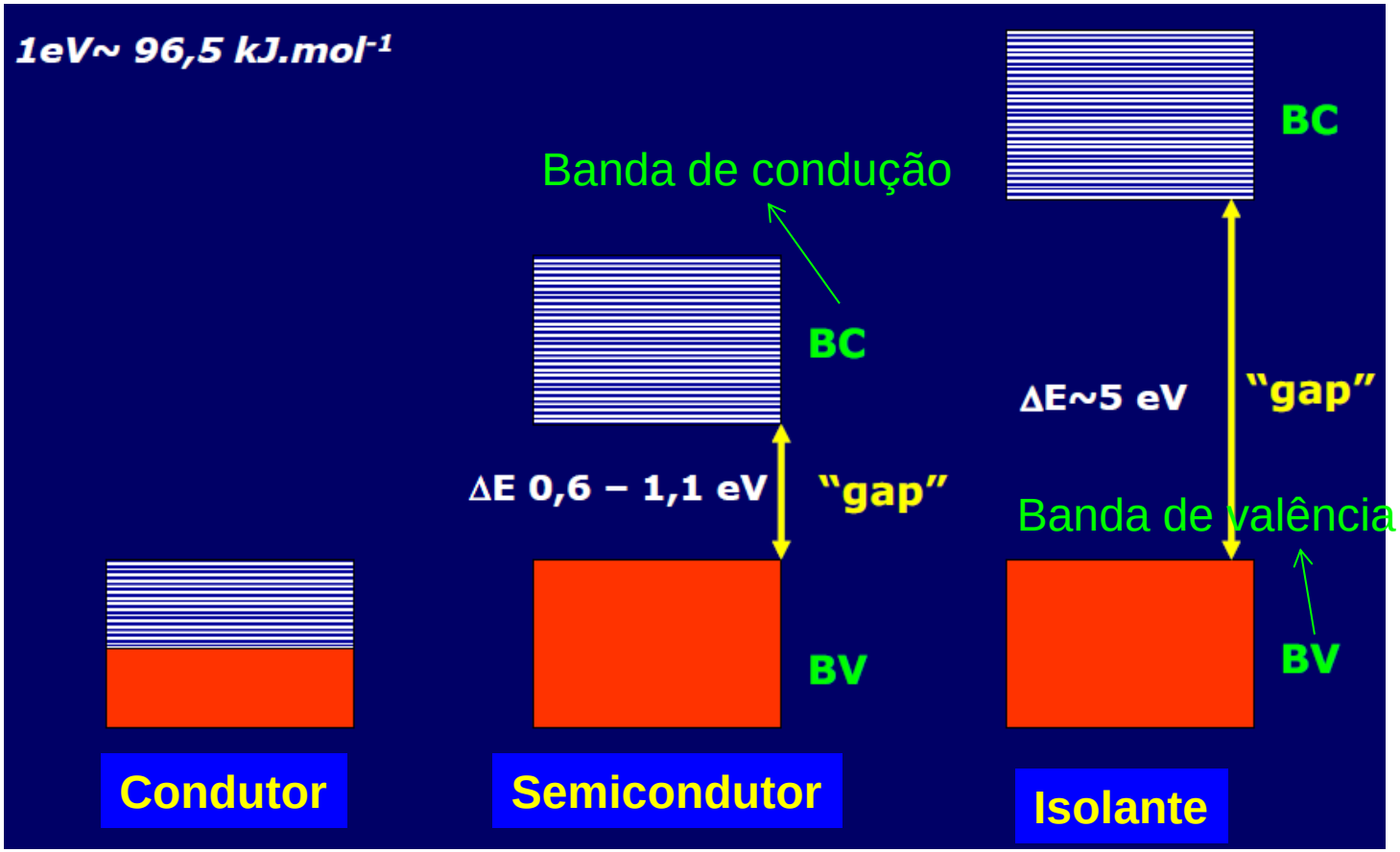
- Banda de condução: é a banda de maior energia que está parcialmente ocupada por elétrons, ou então desocupada;

- Banda proibida (ou ***gap*** ou lacuna): onde não pode haver elétrons (não há estados!).

Classificação segundo suas características de condutividade elétrica:

- Isolantes
- Metais
- Semicondutores

Condução elétrica

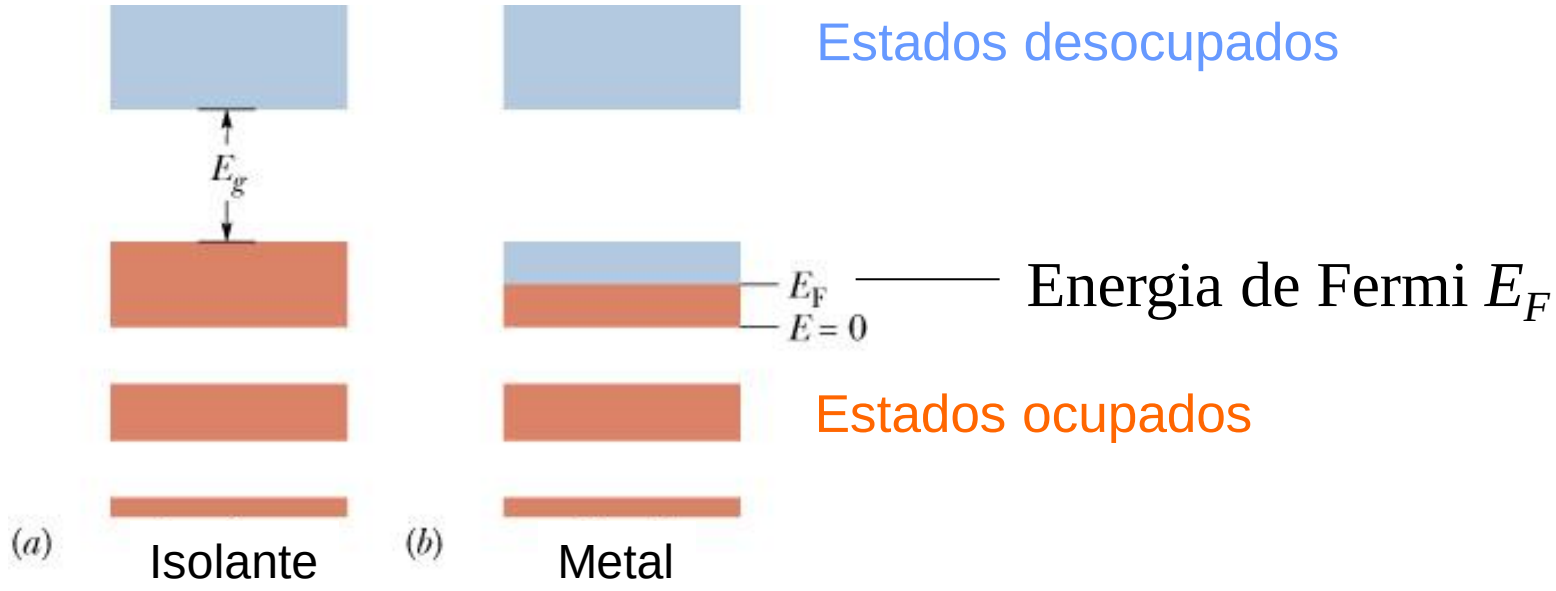


As bandas ocupadas de energias mais baixas não são mostradas.

Metais e Isolantes

Para haver uma corrente elétrica com cargas se movendo em uma dada direção, precisamos excitar elétrons para estados de energia maior. Se não há estados próximos acessíveis (desocupados) para os elétrons mais energéticos ocuparem, então não haverá corrente!

Nos metais, os elétrons na banda de valência podem facilmente ocupar níveis mais energéticos desocupados. Esses elétrons de condução podem se mover livremente através do metal, como o fazem as moléculas de um gás.



Ao aplicar uma *ddp*, surge corrente elétrica se elétrons puderem aumentar sua energia cinética...

- Condutor: corrente elétrica surge porque existem vários níveis de energia "próximos" que os elétrons podem ocupar;

- Isolante e semicondutor: para um elétron passar para um nível de energia mais alta, ele precisa "pular" a banda proibida (ou seja, o *gap*).

Propriedades de transporte (p. ex., condutividade) dependem de...

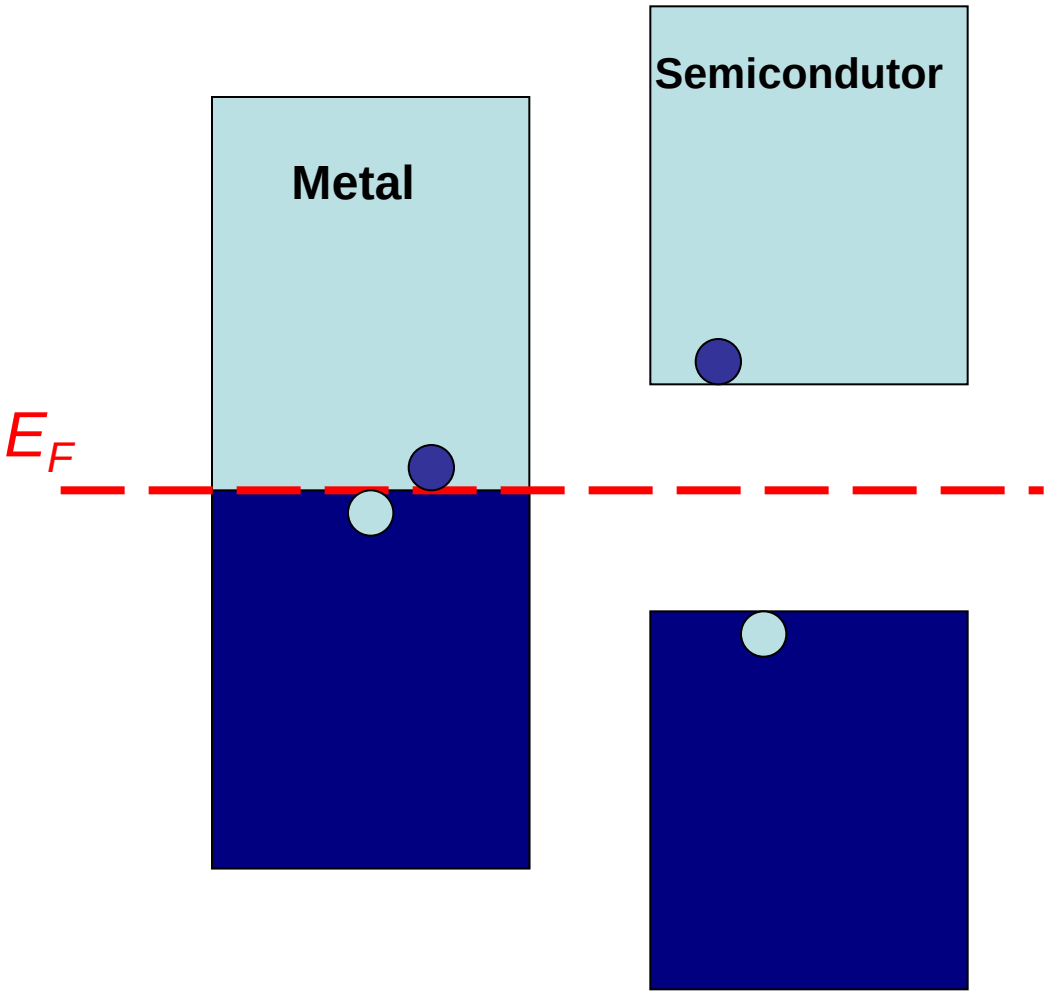
- Estrutura eletrônica + ocupação dos estados;
- Densidade dos portadores de carga;
- Espalhamento dos portadores de carga;
- Resposta aos campos externos.

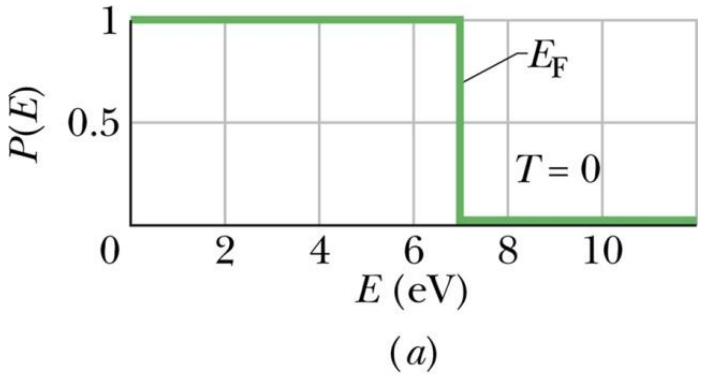
A condutividade dos metais é muito maior do que a dos semicondutores principalmente por causa da diferença em *n*.

Probabilidade de ocupação

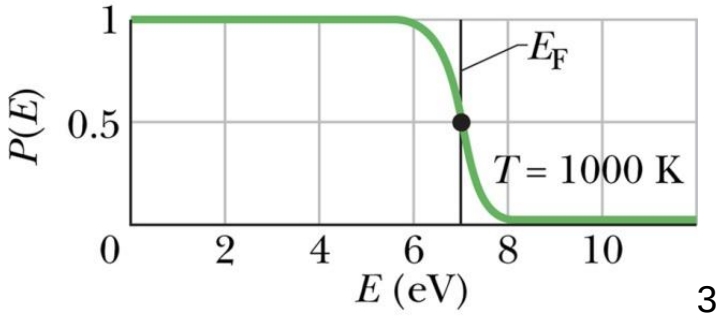
Distribuição de Fermi Dirac:

$$P(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - E_F)/k_B T}}$$



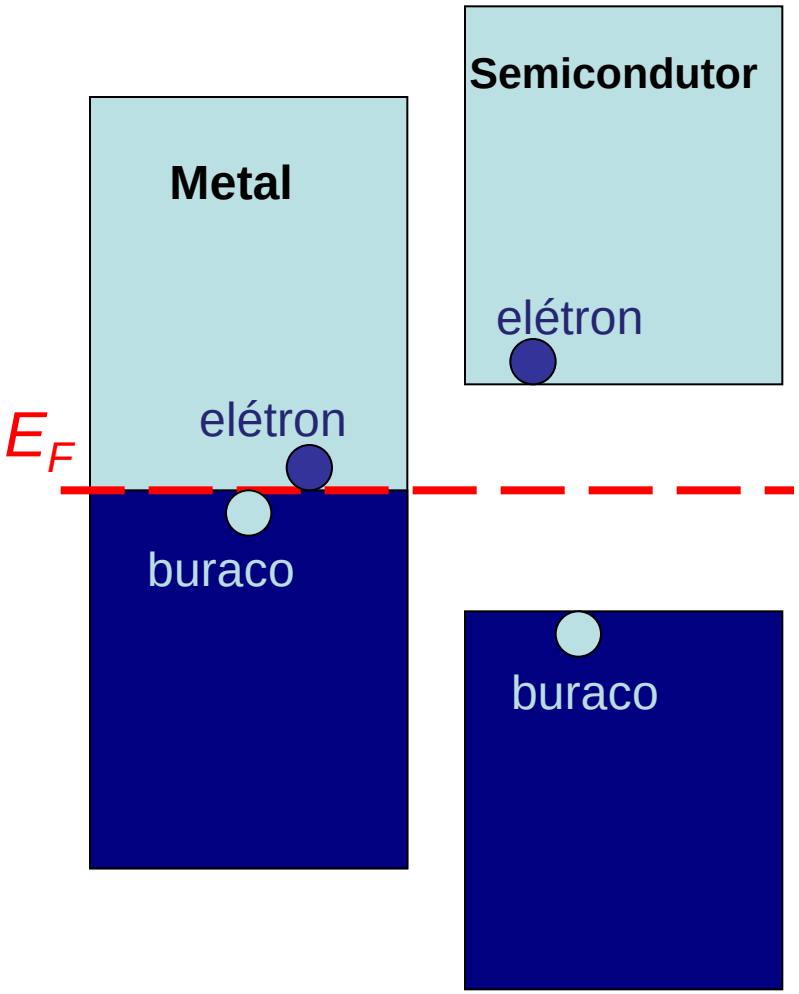


(a)



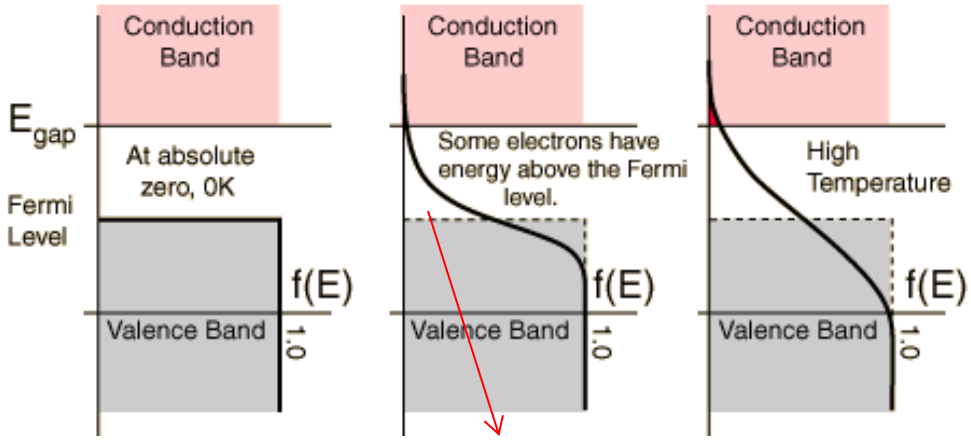
(b)

Densidade de portadores



$T = 0$ K
todos os elétrons na camada de valência

T muito alta:
alguns elétrons na camada de condução



Apesar de haver probabilidade de elétron possuir $E>E_F$, eles não podem ocupar a banda proibida (densidade de estados = 0).

A agitação térmica fornece energia apenas para os elétrons com energias próximas da energia de Fermi, porque:

$E_{térmica} \sim k_B T \sim 10^{-}$ Banda de valência

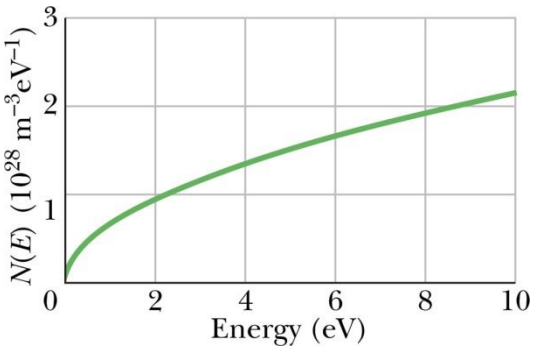
$E_F \sim$ eV

Metal

- Densidade de estados quânticos [nº de estados / (m^3.joule)] :

$N(E)\mathrm{d}E$ = nº de níveis de energia disponíveis para os elétrons no intervalo de energia entre E e $E+\mathrm{d}E$ por unidade de volume

$$N(E) = \frac{8\sqrt{2}\pi m_e^{3/2}}{h^3} E^{1/2}$$

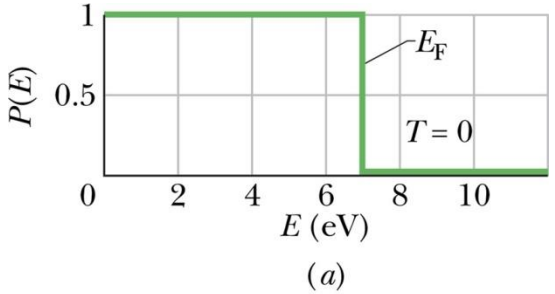


- Probabilidade de ocupação $P(E)$ [Estatística de Fermi-Dirac] :

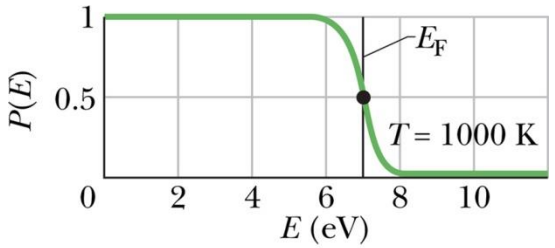
$P(E)$ = probabilidade de que nível de energia E esteja ocupado por um elétron

$$P(E) = \frac{1}{1+e^{(E-E_F)/k_BT}}$$

$$\Rightarrow P(E = E_F) = \frac{1}{2} = 50\%$$



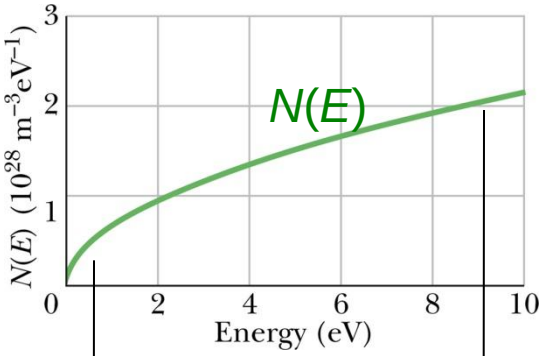
(a)



(b)

Metal

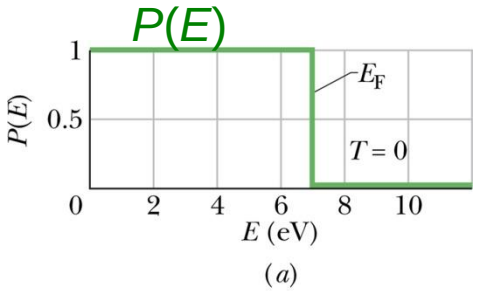
- Densidade de estados ocupados: $N_0(E) = N(E)P(E)$

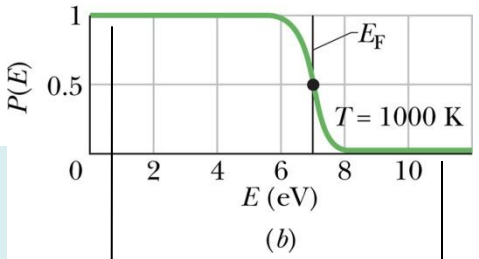


Poucos estados disponíveis

Muitos estados disponíveis

×

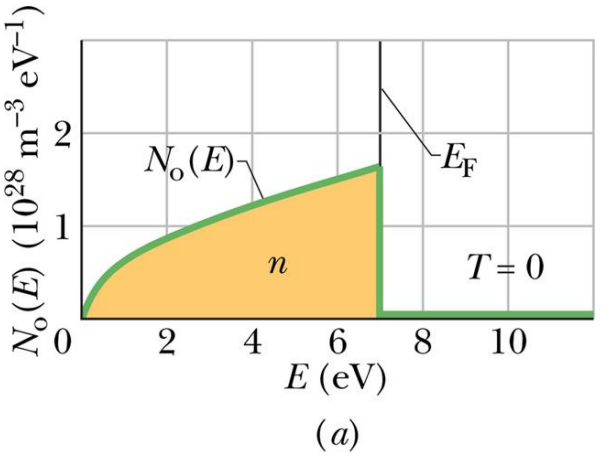


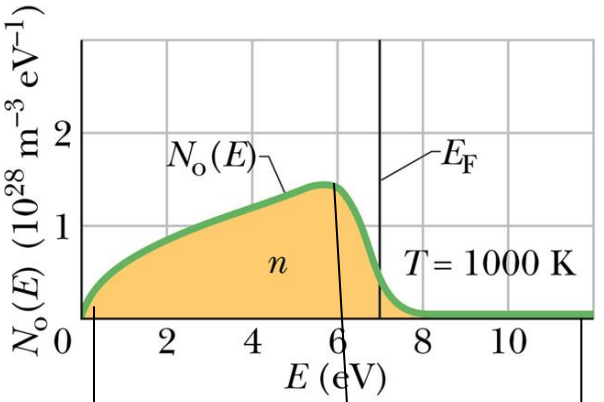


Alta probabilidade de ocupação

Baixa probabilidade de ocupação

=



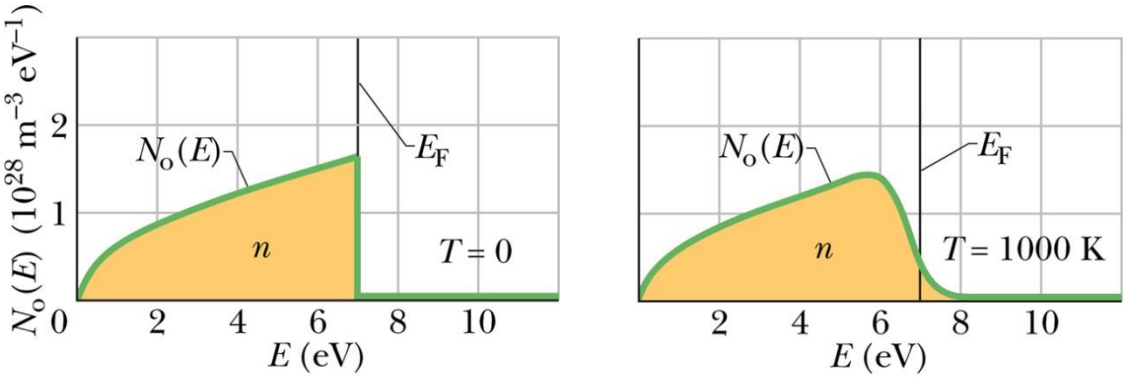


Muitos estados ocupados

Poucos estados ocupados

Metal

- Densidade de estados ocupados: $N_0(E) = N(E)\,P(E)$



$$N(E) = \frac{8\sqrt{2}\pi m^{3/2}}{h^3} E^{1/2}$$

Para T = 0 K, o nº de elétrons de condução do metal (por unid. de vol.) é:

$$n = \int_0^\infty N_0(E)dE = \int_0^{E_F} N(E)dE = \frac{8\sqrt{2}\pi m^{3/2}}{h^3}\frac{2E_F^{3/2}}{3}$$

T = 0 K $\Rightarrow N_0(E) = N(E)$ quando $E<E_F$ (pois $P(E<E_F)=1$)

$N_0(E) = 0$ quando $E>E_F$ (pois $P(E>E_F) = 0$)

Portanto, em T = 0 K:

$$E_F = \left(\frac{3}{16\sqrt{2}\pi}\right)^{2/3}\frac{h^2}{m}n^{2/3} \cong \frac{0.121h^2}{m}n^{2/3}$$

Ex. 1) Qual é a energia de Fermi do ouro, um metal monovalente com massa molar de 197 g/mol e densidade de 19,3 g/cm^3?

Dados: hc = 1240 keV.pm, $m_{\text{elétron}}$ = 511 keV/c², $N_A = 6{,}02\times10^{23}$ mol^{-1}

[Halliday, 41.10 (7ª ed.), 12 (8ª ed.), 28 (9ª ed.)]

Resposta:

Energia de Fermi de um metal: $E_F = \left(\frac{3}{16\sqrt{2}\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2}{m} n^{2/3}$

Número de elétrons de condução por unidade de volume do metal: $n = n_{\text{át}} \times n_{\text{el.val.}}$, onde $n_{\text{át}}$ é o número de átomos do metal por unidade de volume e $n_{\text{el.val.}}$ é o número de elétrons de valência.

Metal monovalente $\Rightarrow n_{\text{el.val.}}$ = 1 elétron/átomo

Massa do elétron: $m \cong 9{,}109\times10^{-31}$ kg

$$n = \left(1\frac{elétron}{átomo}\right)\left(\frac{19{,}3 g/cm^3}{197 g/mol}\times 6{,}02\times10^{23}\frac{átomos}{mol}\right) \cong 5{,}90\times10^{22}\frac{elétrons}{cm^3} = 5{,}90\times10^{-8}\frac{elétrons}{pm^3}$$

$$\therefore E_F = \left(\frac{3}{16\sqrt{2}\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2}{m} n^{2/3} \cong 5{,}53 eV$$

Ex. 2) O zinco é um metal divalente. Para esse elemento, calcule:

a) a concentração de elétrons de condução;

b) a energia de Fermi;

c) a velocidade de Fermi;

d) o comprimento de onda de de Broglie correspondente à velocidade determinada no item (c).

Dados do zinco: Densidade 7,133 g/cm³, massa molar 65,37 g/mol

[Halliday, 41.22 (7ª ed.), 25 (8ª ed.), 27 (9ª ed.)]

Respostas:

Metal divalente $\Rightarrow n_{\text{el.val.}} = 2$ elétrons/átomo

a) $n = n_{el.val.} \times n_{\text{át.}} \cong \left(2\frac{elétrons}{átomo}\right)\left(\frac{7{,}133 g/cm^3}{65{,}37 g/mol} \times 6{,}02\times10^{23}\frac{átomos}{mol}\right) \cong 1{,}31\times10^{29}\frac{elétrons}{m^3}$

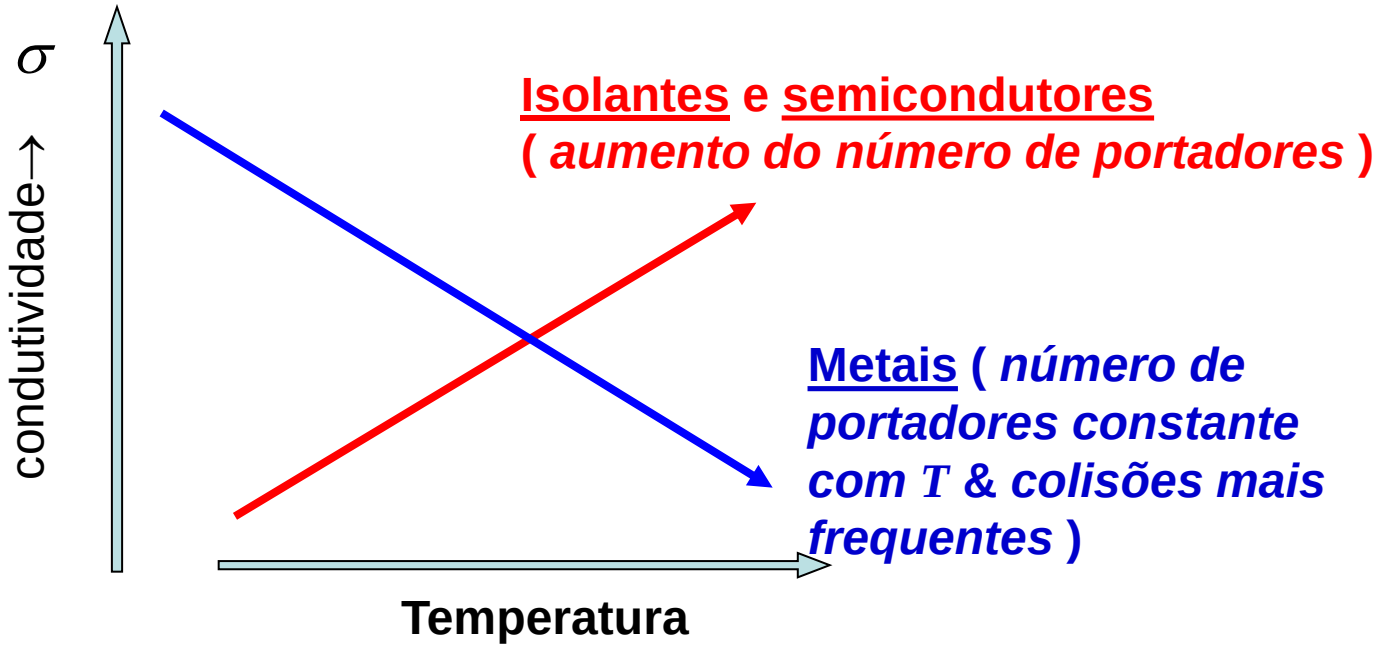
b) $E_F = \left(\frac{3}{16\sqrt{2}\pi}\right)^{2/3}\frac{h^2}{m}n^{2/3} \cong 9{,}43 eV$

c) $E_F = \frac{m_e v_F^2}{2} \Rightarrow v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m_e}} = \sqrt{\frac{2E_F}{m_e c^2}}c \cong 0{,}0061c$ ou $1{,}82\times10^6 m/s$

d) $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_{el}v_F} = \frac{hc}{\left(m_{el}c^2\right)\left(\frac{v_F}{c}\right)} \cong 0{,}40 nm$

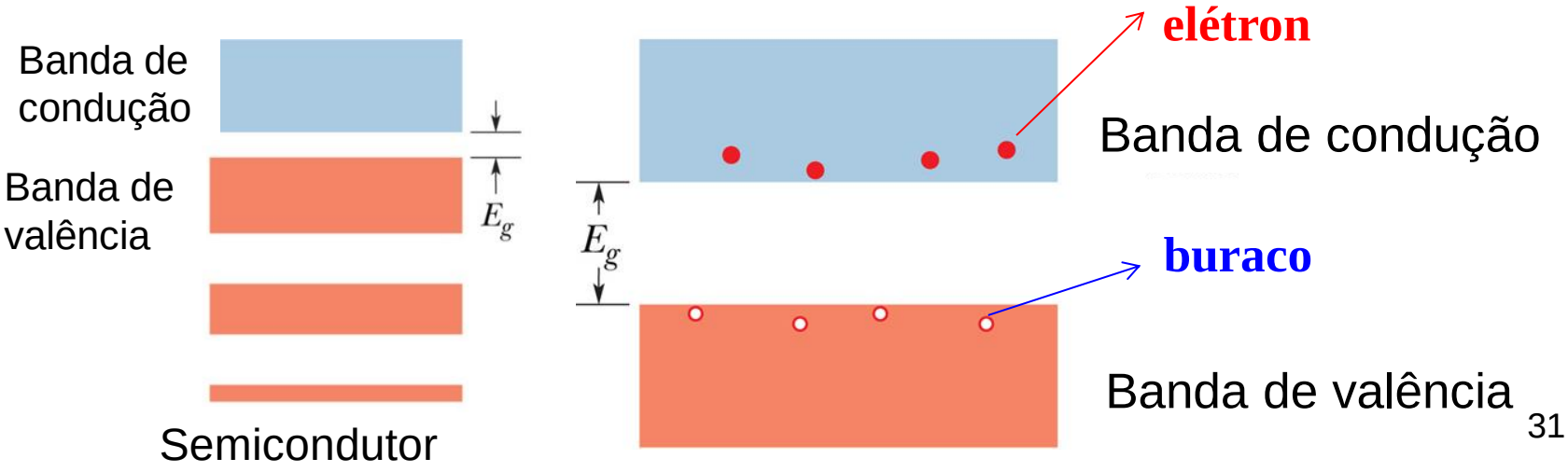
Densidade de portadores

- Em metais: { *n* não varia com *T*
  qualquer perturbação faz as cargas se deslocarem
- Em semicondutores: { *n* varia com *T*
  os portadores precisam ser criados com gasto finito de energia



Concentração de portadores nos semicondutores

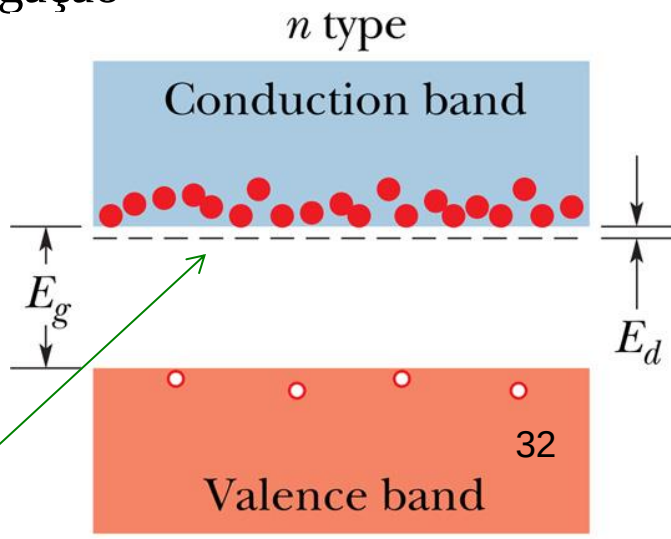
- **Agitação térmica** faz com que alguns poucos elétrons da banda de valência (BV) adquiram energia para passar para a banda de condução (BC)
- **Buracos:** estados desocupados deixados na BV $\Rightarrow$ oferecem espaço para elétrons da BV se locomoverem
- **Recombinação**: quando um elétron da BC encontra um buraco da BV
- **Portadores de carga: buracos da BV (cargas +*e*) e elétrons da BC**



Semicondutores dopados

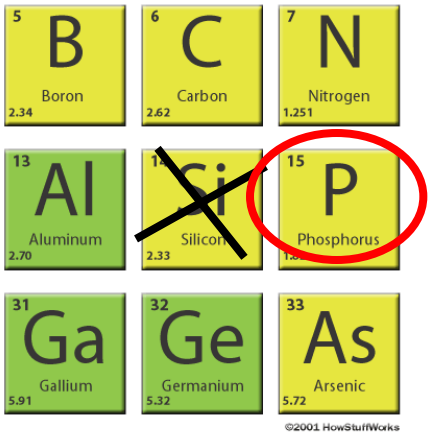
- Silício: [Ne] $3s^2\ 3p^2$
  - Banda de valência: 4 elétrons, que participam de ligações covalentes com átomos vizinhos $\Rightarrow$ valência 4
  - Ao fornecer energia $\geq E_{gap}$ para o elétron da BV, ele passará para a banda de condução (será arrancado do átomo e passará a vagar pelo material)
- Dopagem: adição de impurezas (1 em ~10^7 átomos da rede cristalina) em semicondutor
  1. Átomo doador: possui **valência maior** do que os átomos da rede
  - Os elétrons excedentes não formam nenhuma ligação
  - Fracamente ligados ao doador
  - nº elétrons na BC > nº buracos na BV
  - **Portadores em maioria**: elétrons
  - **Portadores em minoria**: buracos
  - **Semicondutor dopado tipo *n*** (*n*: negativo)

Nível de energia dos elétrons doados muito próximo da BC

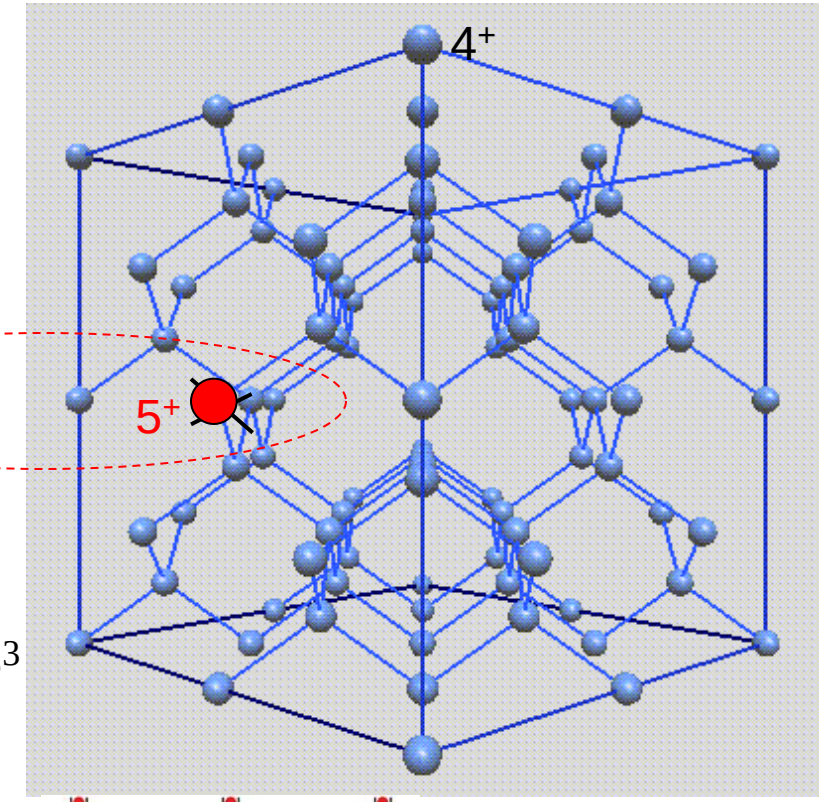


Semicondutor tipo *n*

- Como aumentar o número de portadores de carga em semicondutores ?



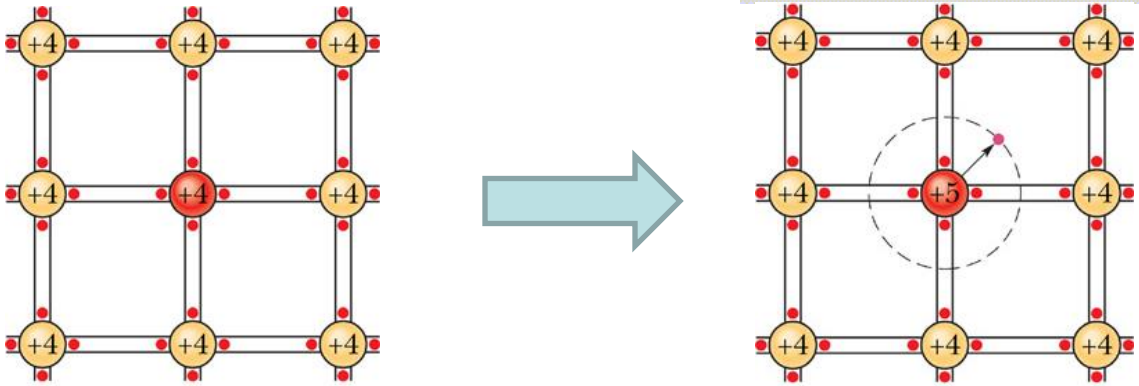
Cristal de Si



Elétron extra

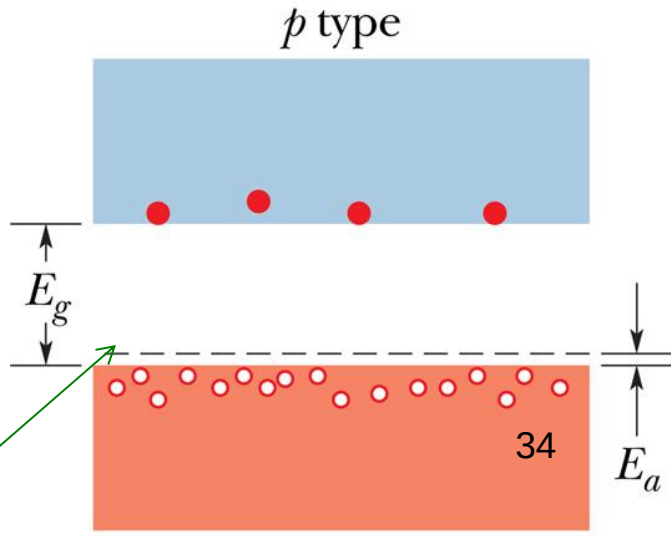
P: [Ne] $3s^2$ $3p^3$

Si:



Semicondutores dopados

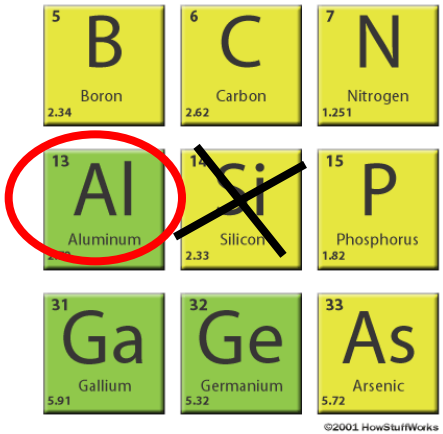
- Silício: [Ne] $3s^2\ 3p^2 \Rightarrow$ valência 4
- Dopagem:
  2. Átomo aceitador: possui **valência menor** do que os átomos da rede
     - $\Rightarrow$ Surgem lacunas (buracos) nas ligações covalentes impureza–rede
     - $\Rightarrow$ Basta um pequeno ganho de energia para elétron preencher o buraco
     - $\Rightarrow$ Um novo buraco é criado, ou seja, é como se o buraco se movesse
     - $\Rightarrow$ nº buracos na BV > nº elétrons na BC
     - $\Rightarrow$ **Portadores em maioria**: buracos
     - $\Rightarrow$ **Portadores em minoria**: elétrons
     - $\Rightarrow$ **Semicondutor dopado tipo *p*** (*p*: positivo)



Nível aceitador, muito próximo da BV

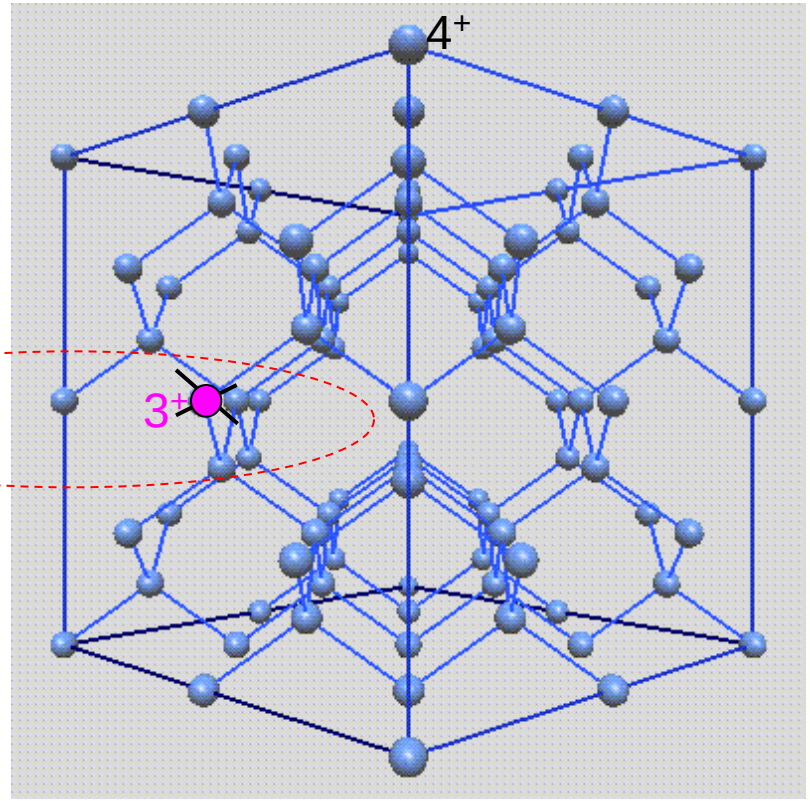
Semicondutor tipo *p*

- Como produzir buracos ?

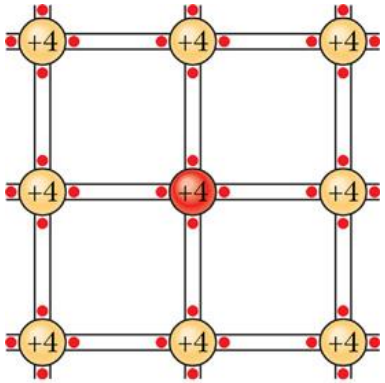


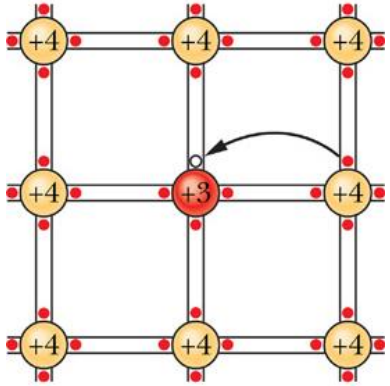
Al: [Ne] $3s^2\ 3p^1$

Cristal de Si



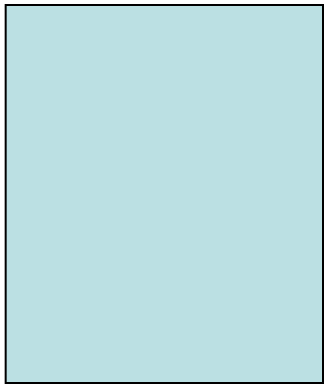
Si:

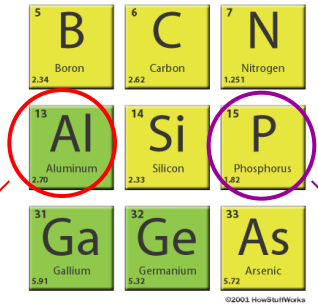




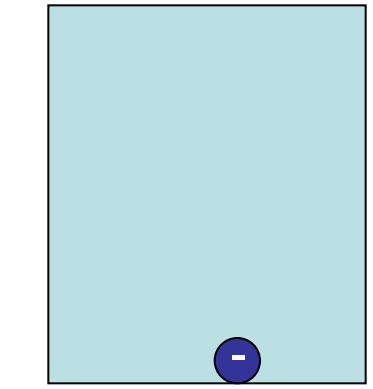
Semicondutores dopados

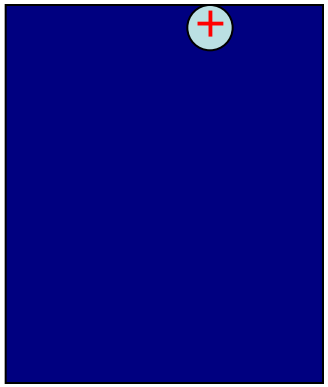
Semicondutor



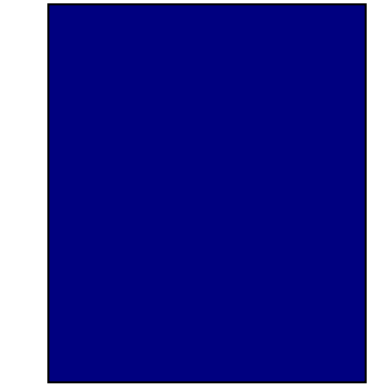


Semicondutor





Nova energia de Fermi



Semicondutor tipo *p*

Silício dopado com alumínio

Semicondutor tipo *n*

Silício dopado com fósforo

Semicondutores dopados

- Concentração de portadores de carga em semicondutores intrínsecos (não-dopados):

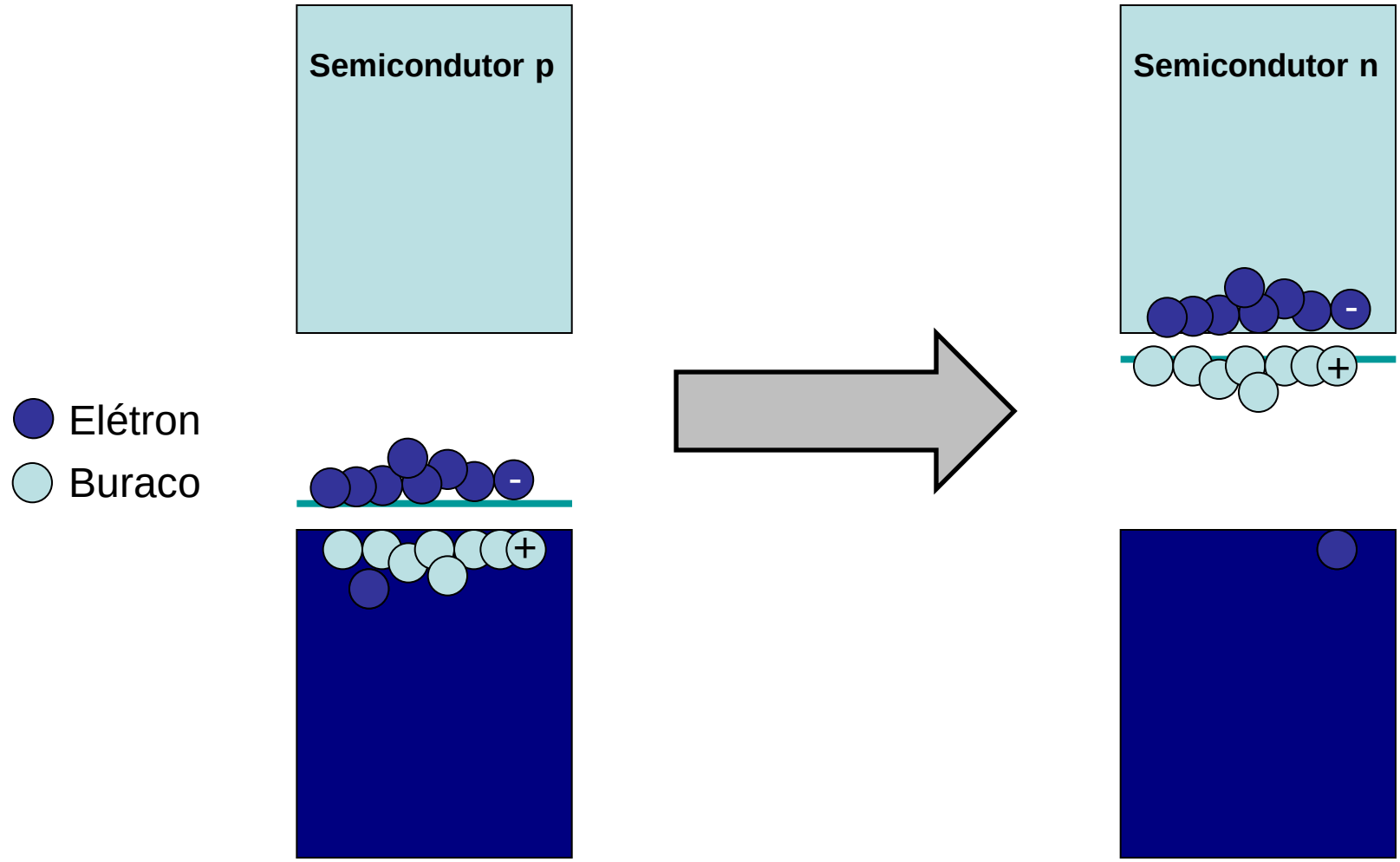
  $\sim 10^{16}\ m^{-3}$

- Concentração de portadores de carga em semicondutores dopados:

  $\leq 10^{25}\ m^{-3}$

Ainda assim
~ 1/10.000
do cobre !
($\sim 10^{29}\ m^{-3}$)

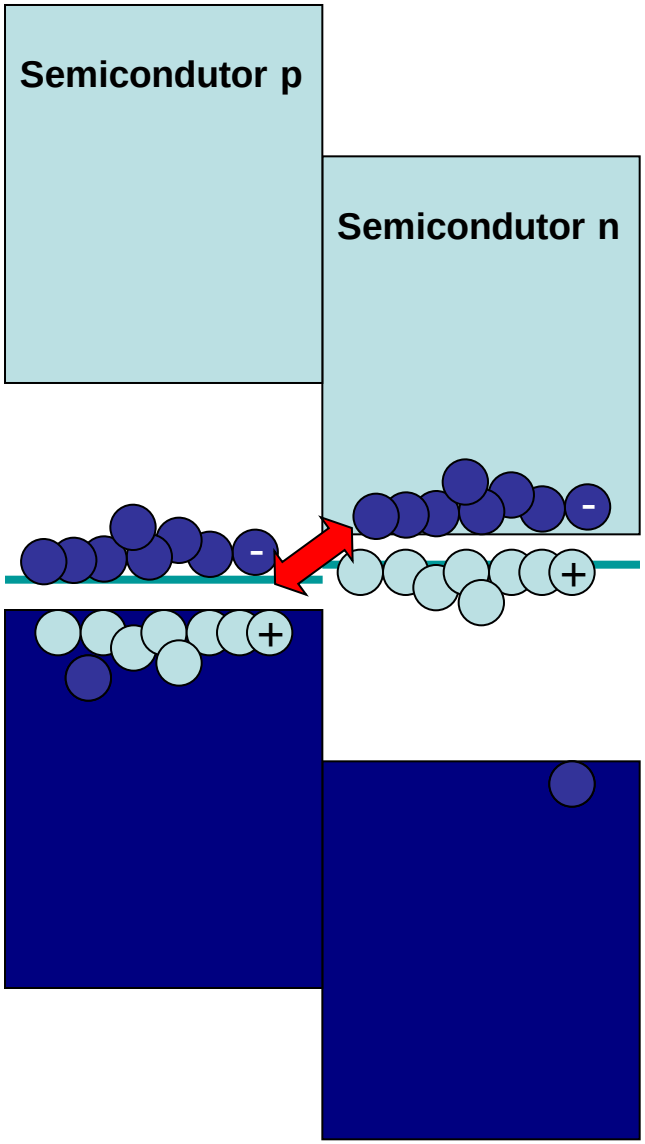
Junção *p-n*: semicondutor tipo *p* em contato com semicondutor tipo *n*



Junção *p-n*

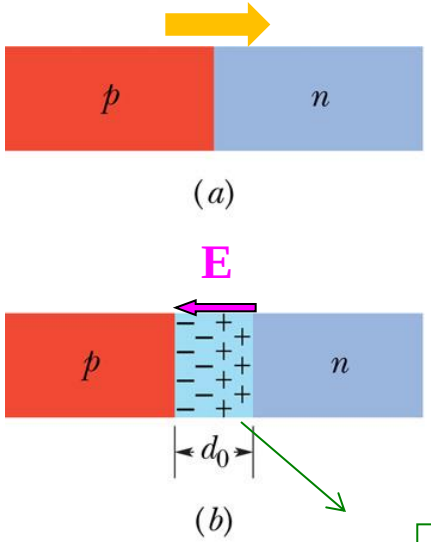
Movimento dos portadores em maioria

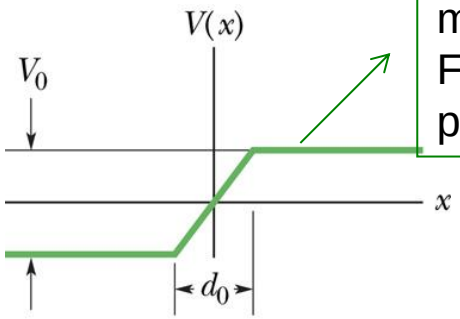
- Corrente de difusão do lado *p* para *n*:
  - Elétrons do lado *n* próximos da junção tendem a passar para o lado *p*, onde há poucos elétrons
  - O inverso ocorre com os buracos do lado *p*
- Carga espacial:
  - Quando elétron sai do lado *n*, deixa a impureza doadora (átomo preso à rede) positivamente carregada
  - Ao chegar no lado *p*, recombina-se com buraco, deixando a impureza aceitadora negativamente carregada
  - O inverso ocorre com os buracos
  - As regiões que surgem formam a **zona de depleção**



Junção *p-n*

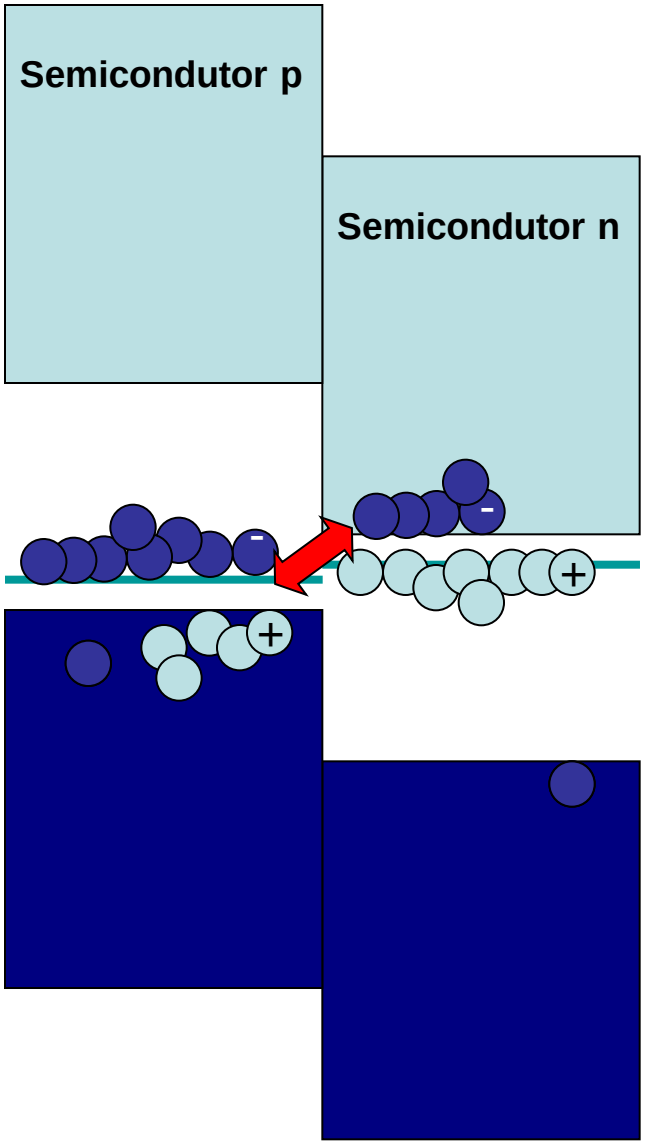
Corrente de difusão





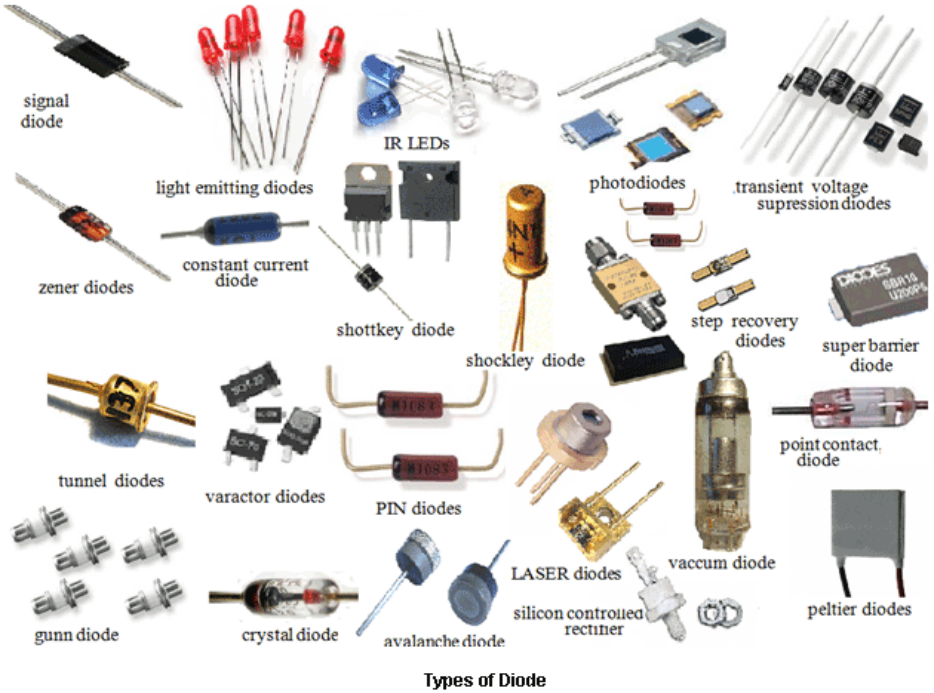
Barreira para os portadores em maioria
Facilita movimentação dos portadores em minoria

Corrente de deriva



Junção *p*-*n*: inúmeras aplicações

- Diodo retificador
- LED (*light-emitting diode*): diodo emissor de luz
- Fotodiodo
- Laser semicondutor
- Transistor



Ex. 3) A função probabilidade de ocupação $P(E)$ abaixo pode ser aplicada tanto a metais como a semicondutores. Nos semicondutores, a energia de Fermi está praticamente a meio caminho entre a banda de valência e a banda de condução. No caso do germânio, a distância entre a banda de condução e a banda de valência é 0,67 eV. Supondo que T = 290 K, determine a probabilidade:

a) de que um estado na extremidade inferior da banda de condução esteja ocupado;

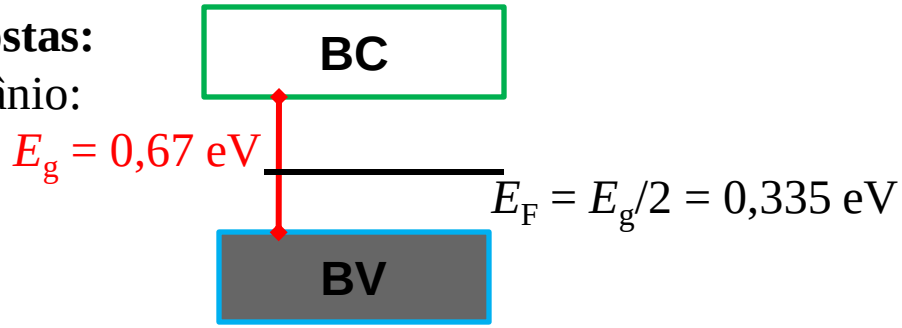
b) de que um estado na extremidade superior da banda de valência esteja ocupado.

Dados: $k_B = 8{,}62\times10^{-5}$ eV/K, $P(E) = \dfrac{1}{e^{(E-E_F)/k_BT}+1}$

[Halliday, 41.29 (7ª ed.), 33 (8ª e 9ª eds.)]

Respostas:

Germânio:



a) Extremidade inferior da banda de condução $\Rightarrow E_{cond} - E_F = E_g - E_g/2 = E_g/2$

$$P(E_{cond}) = \frac{1}{e^{(E_{cond}-E_F)/k_BT}+1} = \frac{1}{e^{E_g/2k_BT}+1} \cong 1{,}51\times10^{-6}$$

b) Extremidade superior da banda de valência $\Rightarrow E_{val} - E_F = 0 - E_F = -E_g/2$

$$P(E_{val}) = \frac{1}{e^{(E_{val}-E_F)/k_BT}+1} = \frac{1}{e^{-E_g/2k_BT}+1} = 1 - P(E_{cond}) \cong 0{,}9999985$$

Ex. 4) No silício puro à temperatura ambiente, a concentração de elétrons na banda de condução é 5×10^{15} m^{-3} e a concentração de buracos na banda de valência tem o mesmo valor. Suponha que 1 em cada 10^7 átomos de silício um seja substituído por um átomo de fósforo.

a) Que tipo de semicondutor é o novo material: *n* ou *p*?

b) A concentração de que tipo de portador aumenta com esse tipo de dopagem?

c) Qual é razão entre a concentração de portadores de carga (elétrons e buracos) no material dopado e a concentração no material não dopado?

Dados do silício: massa molar 28,086 g/mol, massa específica 2,33 g/cm³

[Halliday, 41.32 (7ª ed.), 36 (8ª ed.), 38 (9ª ed.)]

Respostas:

a) Valência do Si = +4
Valência do P = +5
} O semicondutor será tipo *n*, pois P tem 1 elétron a mais que o Si.

b) O dopante é do tipo doador $\Rightarrow$ a concentração de elétrons aumenta no material

c) Concentração de elétrons vindos do dopante:

$$n_{el}^{P} = \left(1\frac{elétron}{át_P}\right)\left(\frac{1át_P}{10^7\,át_{Si}}\right)n_{Si} = \left(\frac{10^{-7}\,el}{át_{Si}}\right)\left(\frac{2{,}33g/cm^3\cdot 6{,}02\times10^{23}át_{Si}/mol}{28{,}086g/mol}\right) \cong 5{,}0\times10^{21}el/m^3$$

d) Concentração de portadores (elétrons na banda de condução + buracos na banda de valência) no material não dopado: $n_{el}^{Si} = 2\times5\times10^{15}el/m^3 = 1{,}0\times10^{16}el/m^3$

$$\therefore \text{Razão} = \frac{n_{el}^{P}+n_{el}^{Si}}{n_{el}^{Si}} \cong 5{,}0\times10^{5}$$

Ex. 5) A prata funde a 961 °C. No ponto de fusão, que fração dos elétrons de condução está em estados com energias maiores que a energia de Fermi, que é 5,5 eV?

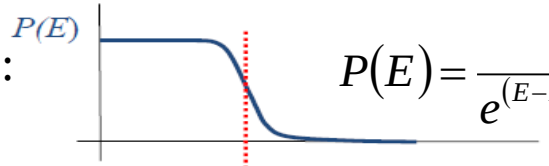
Dados: $k_B = 8{,}62\times10^{-5}$ eV/K, [K] = [°C] + 273,15

[Halliday, 41.42 (7ª ed.), 46 (8ª ed.), 50 (9ª ed.)]

Resposta:

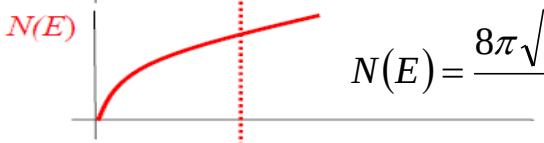
A fração de elétrons de condução em um metal com energia maior que a energia de Fermi é igual à área sob a parte da curva $P(E)N(E)$ acima de E_F dividida pela área sob a curva inteira (problema 41.24 [7ª ed.], 27 [8ª ed.], 21 [9ª ed.]):

Probabilidade de ocupação:



$$P(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_BT}+1}$$

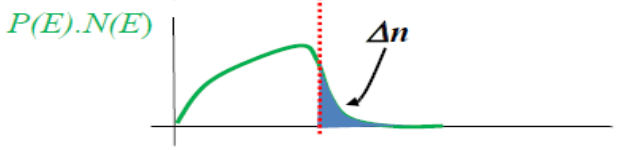
Densidade de estados:



$$N(E) = \frac{8\pi\sqrt{2m_e{}^3E}}{h^3}$$

nº de elétrons por unidade de volume, por unidade de energia

Densidade de estados ocupados:



$$\Delta n \approx N(E_F)P(E_F)\Delta E$$

$$N(E_F) = \frac{8\pi\sqrt{2m_e{}^3E_F}}{h^3}$$

$$P(E_F) = \frac{1}{2}$$

$$\Delta E \approx 2k_BT$$

$$n = \int_0^{E_F} N(E)dE = \frac{8\pi\sqrt{2m_e{}^3}}{h^3}\frac{2E_F^{3/2}}{3}$$

$$\therefore\ frac = \frac{\Delta n}{n} \approx \frac{3k_BT}{2E_F}$$

E_F = 5,5 eV e T = 1234,15 K
=> a fração de elétrons de condução com $E > E_F$ é aproximadamente **0,029**

Alternativa: integração numérica

Densidade de estados ocupados: $N_0(E) = P(E)N(E)$

$$frac = \frac{N_0(E > E_F)}{N_0(E > 0)} = \frac{\int_{E_F}^{\infty} N_0(E)dE}{\int_0^{\infty} N_0(E)dE} = \frac{\int_{E_F}^{\infty} \frac{\sqrt{E}}{e^{(E-E_F)/k_BT} + 1} dE}{\int_0^{\infty} \frac{\sqrt{E}}{e^{(E-E_F)/k_BT} + 1} dE}$$

Fazendo a integração numérica (o valor encontrado anteriormente é uma aproximação):

$frac \cong 0{,}020$ => **somente 2,0% dos elétrons de condução possuem energia maior que a energia de Fermi quando a prata funde**

Resumo:

- Estruturas cristalinas
- Níveis de energia em um sólido cristalino: bandas
- Banda de valência, banda de condução, banda proibida;
- Metais, isolantes, semicondutores;
- Energia de Fermi;
- Semicondutores dopados (tipo *n* e *p*);
- Aplicações da junção *pn:* diodo retificador, diodo emissor de luz (LED), transistores, diodo de tunelamento, ...