

CAPÍTULO V

MATERIAIS SEMICONDUTORES

5.1 - Introdução

Vimos no primeiro capítulo desta apostila uma maneira de classificar os materiais sólidos de acordo com sua facilidade de conduzir energia. Desta forma os materiais são classificados em três grupos: condutores, semicondutores e isolantes. Metais são bons condutores (condutividade da ordem de $10^7 (\Omega.m)^{-1}$) e no outro extremo ficam os isolantes (condutividade entre 10^{-10} e $10^{-20} (\Omega.m)^{-1}$). Materiais com condutividades intermediárias (entre 10^{-6} e $10^4 (\Omega.m)^{-1}$) são denominados semicondutores.

A corrente elétrica resulta do movimento de partículas elétricas carregadas, em resposta a forças que atuam sobre as mesmas a partir de um campo elétrico aplicado externamente. Nos sólidos a corrente vem do fluxo de elétrons, e em materiais iônicos a corrente pode vir do movimento líquido de íons carregados.

No caso da condutividade eletrônica, a ser discutida neste capítulo, a sua magnitude depende fortemente do número de elétrons disponíveis para participar do processo de condução, já que nem todos os elétrons de todos os átomos sofrerão aceleração na presença de campo elétrico.

5.2 – Estruturas de Bandas de Energia em Sólidos

O número de elétrons disponíveis para a condução em um material específico está relacionado ao arranjo dos estados ou níveis energéticos ocupados por estes elétrons. Uma análise completa destes tópicos é complexa e envolve princípios de mecânica quântica que estão além do escopo desta disciplina. Portanto, certos conceitos serão omitidos e outros simplificados no desenvolvimento a seguir.

Para cada átomo existem níveis discretos de energia que são ocupados por elétrons arranjados em níveis (k, l, m, \dots) e subníveis (s, p, d, f). Para cada um dos subníveis s, p, d e f existem respectivamente um, três, cinco e sete estados. Na maioria dos átomos os elétrons preenchem apenas os níveis de energia mais baixa, no limite de dois elétrons com *spins* opostos por estado, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli. Na figura 5.1 é apresentada uma representação esquemática da energia relativa dos elétrons para os vários níveis e subníveis para um átomo isolado.

Elétrons de valência são aqueles que ficam nas camadas ocupadas mais externas. Estes elétrons são extremamente importantes porque participam das ligações entre átomos e influenciam em várias propriedades físicas e químicas dos sólidos.

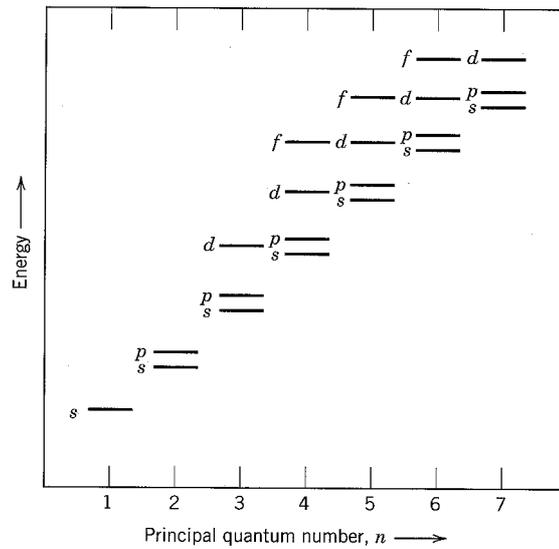


Fig. 5.1 – Níveis e subníveis energéticos

Quando vários átomos são aproximados para montar uma estrutura cristalina os elétrons de um átomo interagem com elétrons de átomos vizinhos, e esta influência é tal que cada estado atômico se divide em uma série estados pouco espaçados, formando o que é chamado de *banda eletrônica de energia*. A extensão do número de divisões é dependente da separação interatômica (Fig. 5.2) e começa com os níveis mais externos, que são os mais perturbados pelos átomos vizinhos.

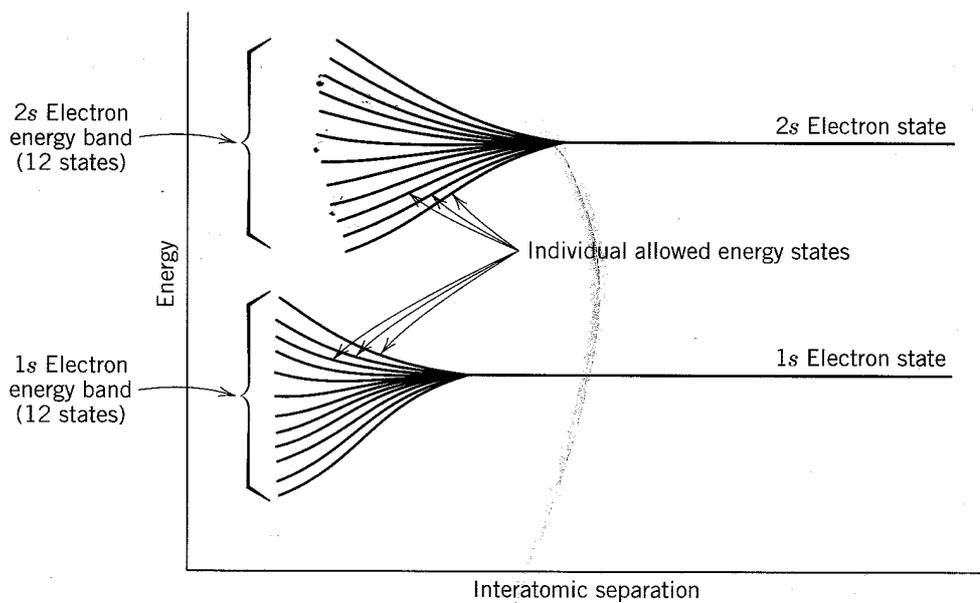


Figura 5.2 – Energia eletrônica versus separação interatômica para um conjunto de 12 átomos.

No espaçamento de equilíbrio, a formação de bandas não ocorre para níveis mais próximos ao núcleo, como ilustrado na figura 5.3. Nesta figura também podem ser observados os vazios entre bandas adjacentes, que normalmente não estão disponíveis para ocupação por elétrons.

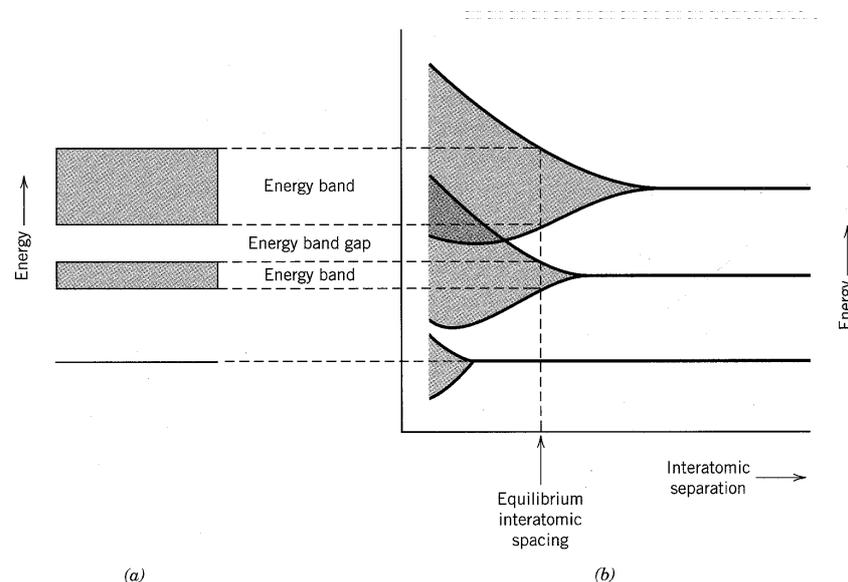


Figura 5.3 – (a) Representação da bandas de energia para espaçamento interatômico de equilíbrio. (b) Energia eletrônica versus separação de um conjunto de átomos.

Quatro estruturas diferentes de bandas eletrônicas são possíveis nos sólidos a 0K. Na primeira (Fig. 5.4.a) a camada mais externa é apenas parcialmente preenchida. A energia correspondente ao mais alto estado de energia ocupado a 0K é chamada de Energia de Fermi (E_f), conforme indicado. Este tipo de estrutura é típica de alguns metais, em particular daqueles que tem um único elétron de valência em *s*, como o cobre. Cada átomo de cobre tem um elétron no nível 4*s*, entretando, para um sólido formado por *N* átomos a banda 4*s* é capaz de acomodar 2*N* elétrons. Logo, só metade das posições disponíveis é ocupada.

Para o segundo tipo de estrutura, também encontrada nos metais, há uma sobreposição de uma banda vazia para uma banda ocupada. O magnésio tem esta estrutura. Cada átomo isolado de magnésio tem 2 elétrons no nível 3*s*. Entretando, quando um sólido é formado as bandas 3*s* e 3*p* se sobrepõem.

As duas estruturas finais são semelhantes; uma banda (de valência) é completamente preenchida e é separada de uma banda (de condução) vazia. Um espaço (banda proibida) separa as duas bandas. Elétrons não podem ficar neste espaço. A diferença entre as estruturas (c) e (d) está na largura da banda proibida, que é maior em materiais isolantes que nos semicondutores.

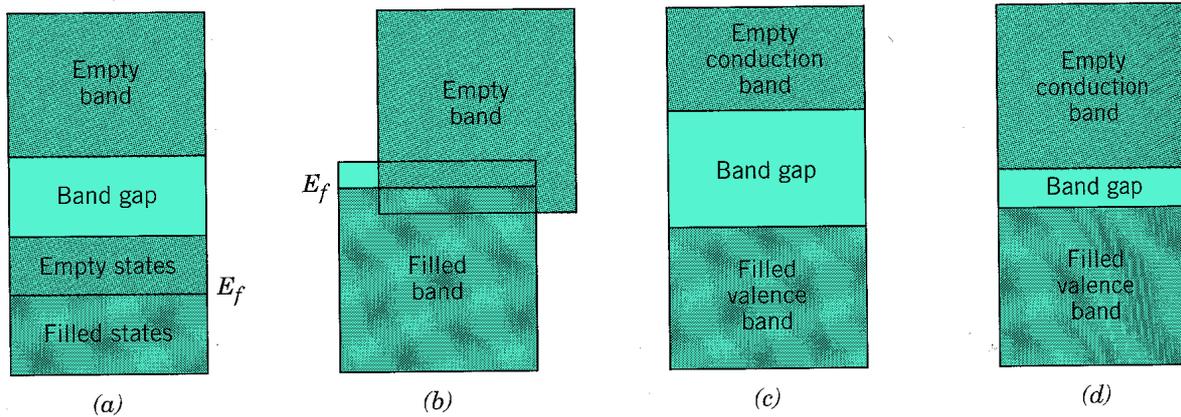


Figura 5.4 – Possíveis estruturas de bandas eletrônicas nos sólidos

5.3 – Condução em Termos de Bandas Eletrônicas

Somente elétrons com energia acima da de Fermi podem ser acelerados na presença de um campo elétrico. São esses elétrons, chamados livres, que participam do processo de condução. Outra carga eletrônica chamada *lacuna* ou *buraco*, participa do processo de condução em semicondutores. Buracos têm energia inferior a E_f e também participam do processo de condução.

Para um elétron se tornar livre ele precisa ser promovido para um dos níveis disponíveis com energia acima de E_f . Para os metais, que têm estruturas como em 5.4.a e 5.4.b, há estados energéticos disponíveis adjacentes ao mais alto estado preenchido E_f . Logo, pouca energia é requerida para promovê-los e a energia fornecida por um campo elétrico é suficiente para excitar um grande número de elétrons para o estado de condução.

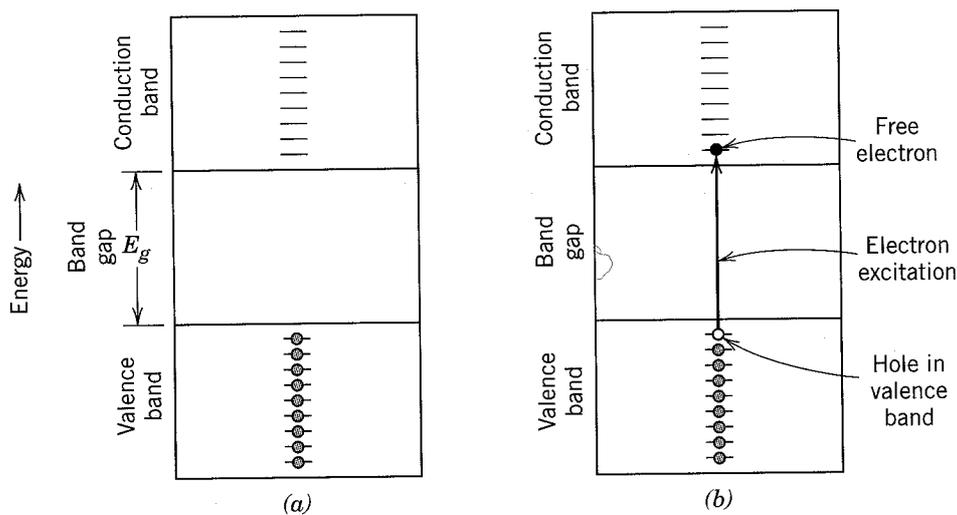


Figura 5.5 – Isolador ou Semicondutor. Elétron antes (a) e depois de ser excitado da camada de valência para a de condução.

Em isoladores e semicondutores os elétrons precisam receber uma maior energia para passar para a banda de condução (ver fig. 5.5). Esta energia é aproximadamente igual ao valor da banda proibida E_g e sua fonte pode ser elétrica, calor ou luz, por exemplo. O aumento de temperatura em semicondutores ou isoladores resulta em aumento da energia térmica disponível, o que diminui a resistividade dos mesmos.

Quando um campo elétrico é aplicado os elétrons livres experimentam uma aceleração em direção oposta a do campo, devido a sua carga negativa. Entretanto, devido a imperfeições nos cristais, presença de impurezas, vazios, etc.. o elétron neste movimento sofre várias mudanças de direção. Existe, contudo, um movimento líquido na direção oposta a do campo. A velocidade de deriva (v_d) é a velocidade média do elétron na direção imposta pelo campo e depende da mobilidade do elétron ($m^2/V.s$) e do campo aplicado (E).

$$v_d = m_e \cdot E \quad (5.1)$$

A condutividade da maioria dos materiais pode ser expressa por:

$$s = n \cdot |e| \cdot m_e \quad (5.2)$$

Onde n é o número de elétrons livres, $|e|$ é a carga absoluta do elétron ($1,6 \times 10^{-19}$ C) e m_e a mobilidade dos elétrons.

5.4 – Semicondução Intrínseca

A banda proibida nos semicondutores (fig. 5.4.d) a 0 K é geralmente menor que 2eV. Os dois elementos semicondutores são o silício e o germânio, que tem a largura da banda proibida em 1.1 e 0.7 eV e ambos apresentam ligações covalentes. Alguns compostos também apresentam características semicondutoras, tais como o GaAs (arseneto de gálio). A tabela 5.1 apresenta algumas características destes semicondutores à temperatura ambiente.

Tabela 5.1 – Características de Alguns Materiais Semicondutores à Temperatura Ambiente

Material	Banda Proibida (eV)	Condutividade ($\Omega.m$) ⁻¹	Mobilidade dos Elétrons ($m^2/V.s$)	Mobilidade das Lacunas ($m^2/V.s$)
Si	1.11	4×10^{-4}	0.14	0.05
Ge	0.67	2.2	0.38	0.18
GaAs	1.42	10^{-6}	0.85	0.45

Em semicondutores intrínsecos, para cada elétron excitado para a banda de condução fica uma lacuna em uma ligação covalente (Fig. 5.6): ou, no conceito de bandas, um estado é deixado livre, como mostrado na figura 5.5.b. Sob influência de um campo elétrico há um movimento do elétron livre e de elétrons de valência em direções contrárias. O movimento dos elétrons nas ligações covalentes pode ser visto como um movimento da lacuna. A lacuna tem a mesma carga de um elétron, mas de sinal contrário.

Uma vez que existem dois tipos de portadores de cargas carregados em um semicondutores intrínseco, a expressão da condutividade elétrica deve ser modificada para considerar a contribuição da corrente de lacunas.

$$s = n \cdot |e| \cdot m_e + p \cdot |e| \cdot m_h \tag{5.3}$$

Onde p é o número de lacunas por metro cúbico e m_h é a mobilidade da lacunas, que é sempre inferior a mobilidade dos elétrons nos semicondutores. Nos semicondutores intrínsecos a concentração da elétrons livres é sempre igual a concentração de lacunas.

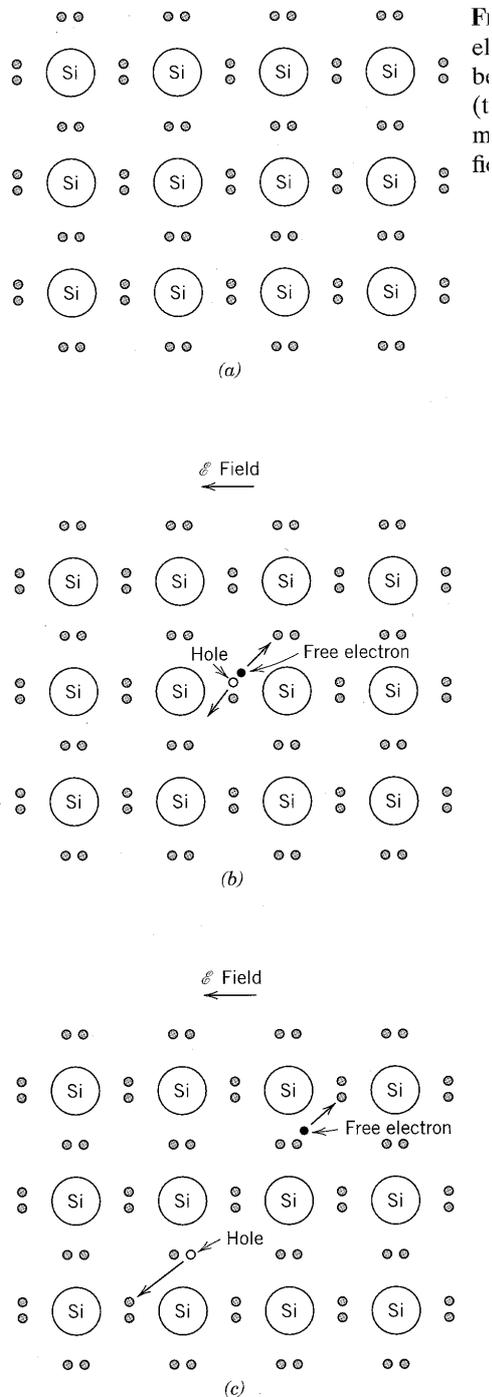


Fig 5.6 – Silício intrínseco. (a) antes da excitação (b) e (c) após excitação e subsequentes movimentos do elétron e da lacuna em resposta a campo elétrico externo.

Uma análise através da mecânica quântica pode demonstrar que as concentrações de elétrons e lacunas em equilíbrio em um dado semiconductor estão relacionadas de tal maneira que o produto das concentrações de elétrons e lacunas em equilíbrio é função apenas da temperatura e independe das concentrações de impurezas doadoras e aceitadoras, ou seja:

$$n.p = f(T) \quad (5.4)$$

Por convenção, para semicondutores intrínsecos, $n=p=n_i$ e a equação (5.4) pode ser reescrita como:

$$n.p = n_i^2(T) \quad (5.5)$$

Para temperatura de 300 K, estas concentrações n_i^2 valem $2.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-6}$ para o silício e $5.7 \times 10^{26} \text{ cm}^{-6}$ para o germânio.

5.5 – Semicondutores Extrínsecos

Em semicondutores extrínsecos seu comportamento é determinado por impurezas, as quais, mesmo em pequenas concentrações, introduzem excesso de elétrons ou lacunas. Por exemplo, uma concentração da impurezas da ordem de um átomo por 10^{12} é suficiente para tornar o silício extrínseco à temperatura ambiente.

5.5.1 – Semiconductor do tipo n

Para ilustrar como a semicondução extrínseca é alcançada, considere um semiconductor de silício, o qual tem quatro elétrons na camada de valência, todos participando de ligações covalentes com quatro átomos adjacentes de silício. Suponha que uma impureza com 5 elétrons na camada de valência (Fósforo, por exemplo) é propositalmente colocada em substituição a um átomo de silício (Fig. 5.7.a). Como somente quatro elétrons podem participar das ligações covalentes, um ficará fracamente ligado ao núcleo da impureza e será facilmente removido, tornando-se um elétron livre (Fig 5.7.b e 5.7.c).

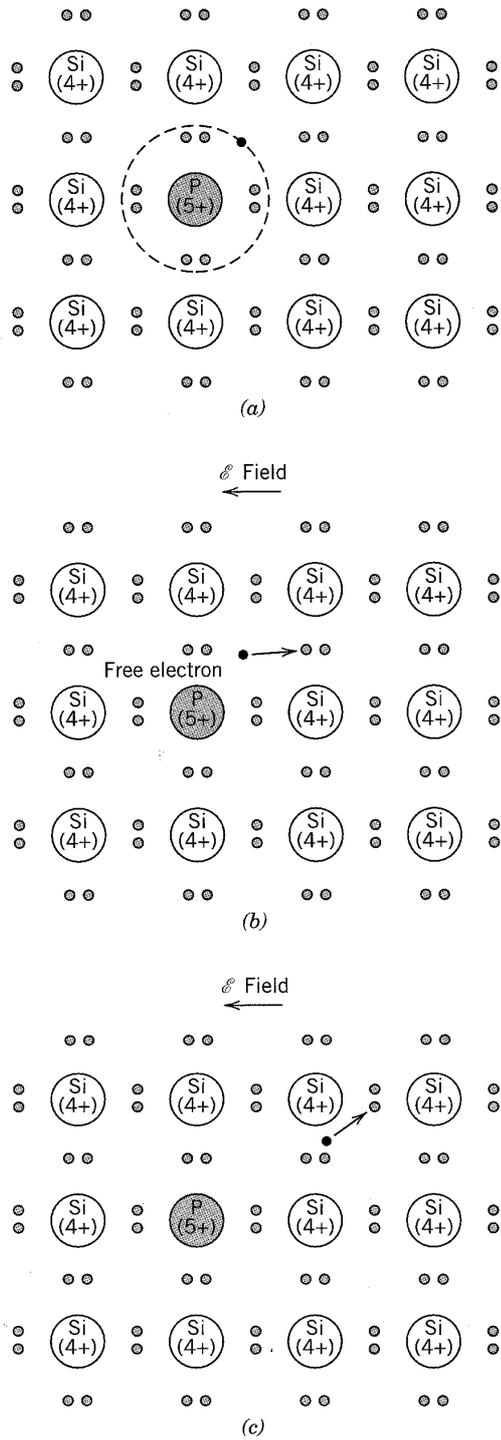


Figura 5.7 – Modelo de Semicondução Extrínseca. (a) uma impureza com 5 elétrons na camada de valência é introduzida substituindo um átomo de silício (b) um elétron se torna livre (c) elétron livre se movimenta de acordo com campo elétrico externo.

Na perspectiva das bandas de energia este elétron pode ser visto como um novo nível de energia, localizado dentro da banda proibida, logo abaixo da banda de condução. Portanto, a energia necessária para excitar este elétron é bem menor que a largura da banda proibida (ver Fig. 5.8).

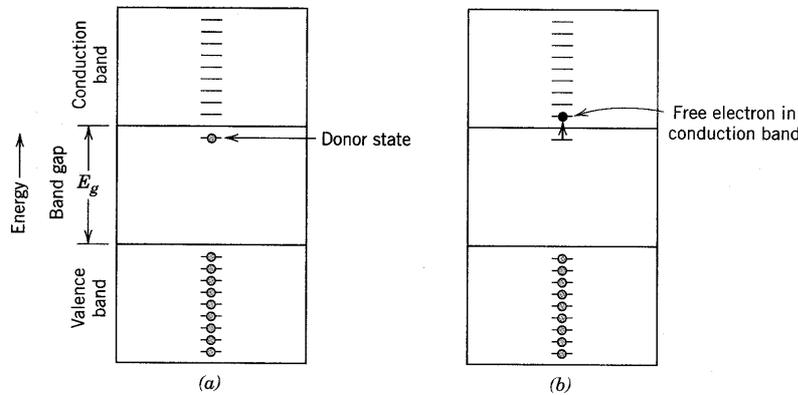


Figura 5.8 – Bandas de energia para elétron de impureza doadora.

Em um material deste tipo o número de elétrons livres (partículas carregadas negativamente) ultrapassa largamente o número de lacunas e a expressão para a condutividade pode ser aproximada por (5.2). Neste caso o material é dito ser do tipo n .

Considerando concentrações de impurezas doadoras (N_d) suficientemente altas, podemos fazer a seguinte aproximação quanto às concentrações de portadores de carga:

$$\begin{aligned} n &\cong N_d \\ p &\cong \frac{n_i^2}{N_d} \end{aligned} \quad (5.6)$$

5.5.1 – Semicondutor do tipo p

Por outro lado se uma impureza substitucional com três elétrons na camada de valência (alumínio ou boro, por exemplo) é colocada na rede cristalina do silício ou do germânio, haverá deficiência de um elétron para compor as ligações covalentes com os quatro átomos vizinhos. Desta forma, que pode ser observada na Figura 5.9, uma lacuna é gerada.

Uma impureza deste tipo é dita *aceitadora* e apenas um portador de carga, uma lacuna, é criada quando um átomo deste tipo de impureza é introduzido. Neste tipo de semicondutores o número de lacunas (partículas carregadas positivamente) excede largamente o número de elétrons e o semicondutores é dito ser do tipo p .

Para semicondutores do tipo p , o nível de Fermi é posicionado dentro da banda proibida, próximo da banda de valência (ver Fig. 5.10).

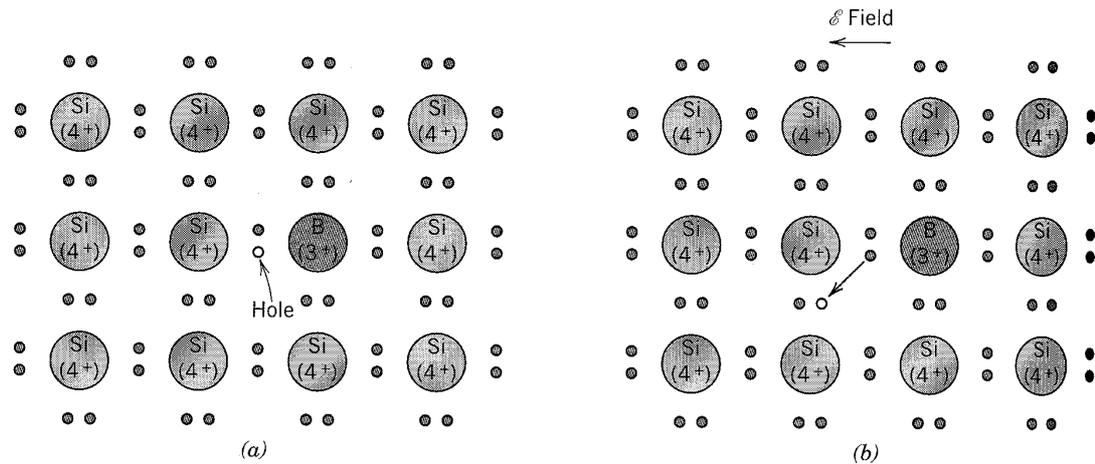


Figura 5.9 – Modelo de um semicondutores extrínseco do tipo p

Semicondutores extrínsecos, tanto do tipo *p* quanto do tipo *n*, são produzidos a partir de materiais que são inicialmente de pureza extremamente alta, normalmente com percentual de impurezas inferior a 10^{-7} %. Concentrações controladas de impurezas específicas (doadoras ou aceitadoras) são então adicionadas intencionalmente, através de várias técnicas. Tal processo é chamado de *dopagem*.

Em semicondutores extrínsecos, grande número de portadores de carga (tanto elétrons quanto lacunas) são criados à temperatura ambiente através da energia térmica disponível. Como consequência, relativamente altas condutividades são obtidas em semicondutores extrínsecos. A maioria dos dispositivos eletrônicos são projetados para uso em temperatura ambiente. Em casos práticos, as concentrações de impurezas são suficiente altas para fazermos uma aproximação de:

$$p \cong Na \tag{5.7}$$

$$n \cong \frac{ni^2}{Na}$$

Onde *Na* é a concentração de impurezas aceitadoras.

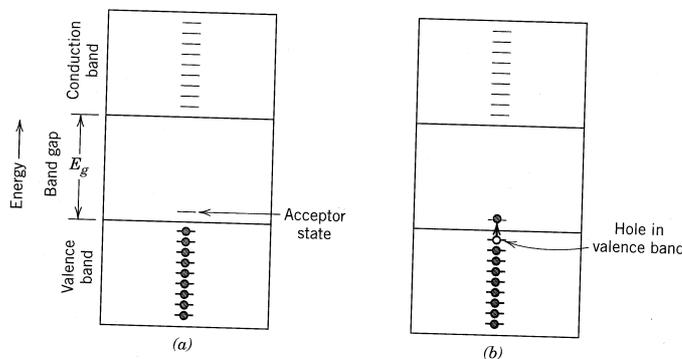


Fig. 5.10 – (a) Esquema de bandas de energia para uma impureza aceitadora. (b) Excitação de um elétron para o nível da impureza aceitadora, deixando um vazio na banda de valência.