

Teoria da Ligação Química em Metais e Semicondutores

- **Pode explicar**
 - **Brilho**
 - **Condutividade térmica e eléctrica.**
 - **Maleabilidade**
- **Estas propriedades estão relacionadas com a mobilidade electrónica**

Valentim Nunes, DEQA, IPT, 2007

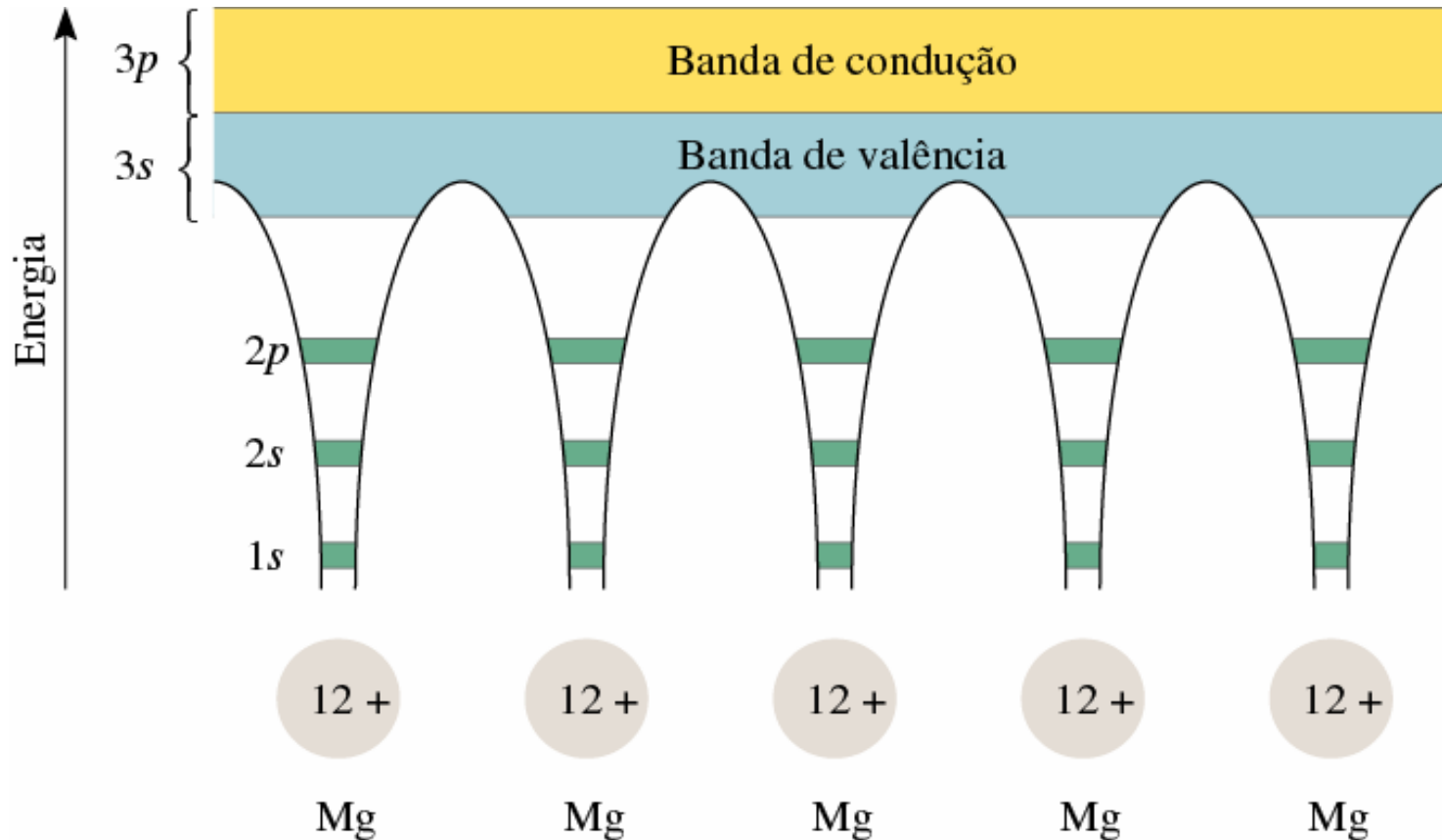
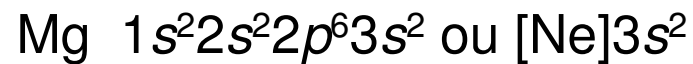
- **Condutividade eléctrica.**
 - **Metais** — condutividade diminui com a temperatura.
 - **Semicondutores** — aumenta com a Temperatura
 - **Isoladores** — condutividade muito baixa.

Teoria de Bandas

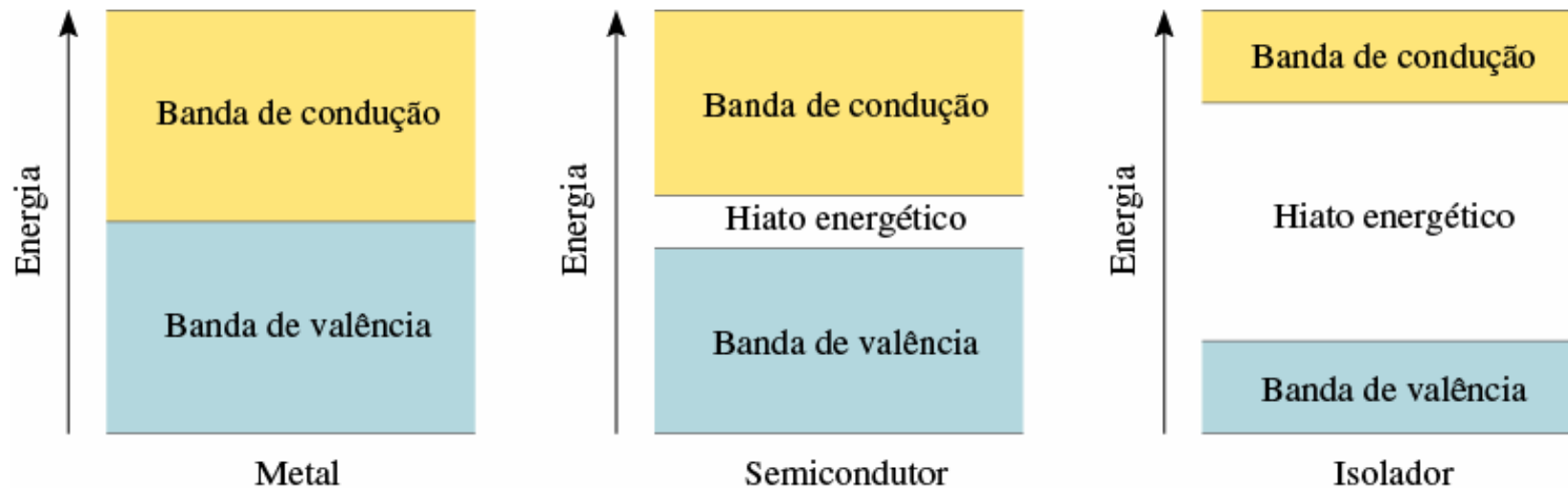
Ideia básica por trás da descrição da estrutura electrónica dos sólidos é que os electrões de valência doados pelos átomos estão espalhados por toda a estrutura.

$\sim 10^{23}$ átomos !

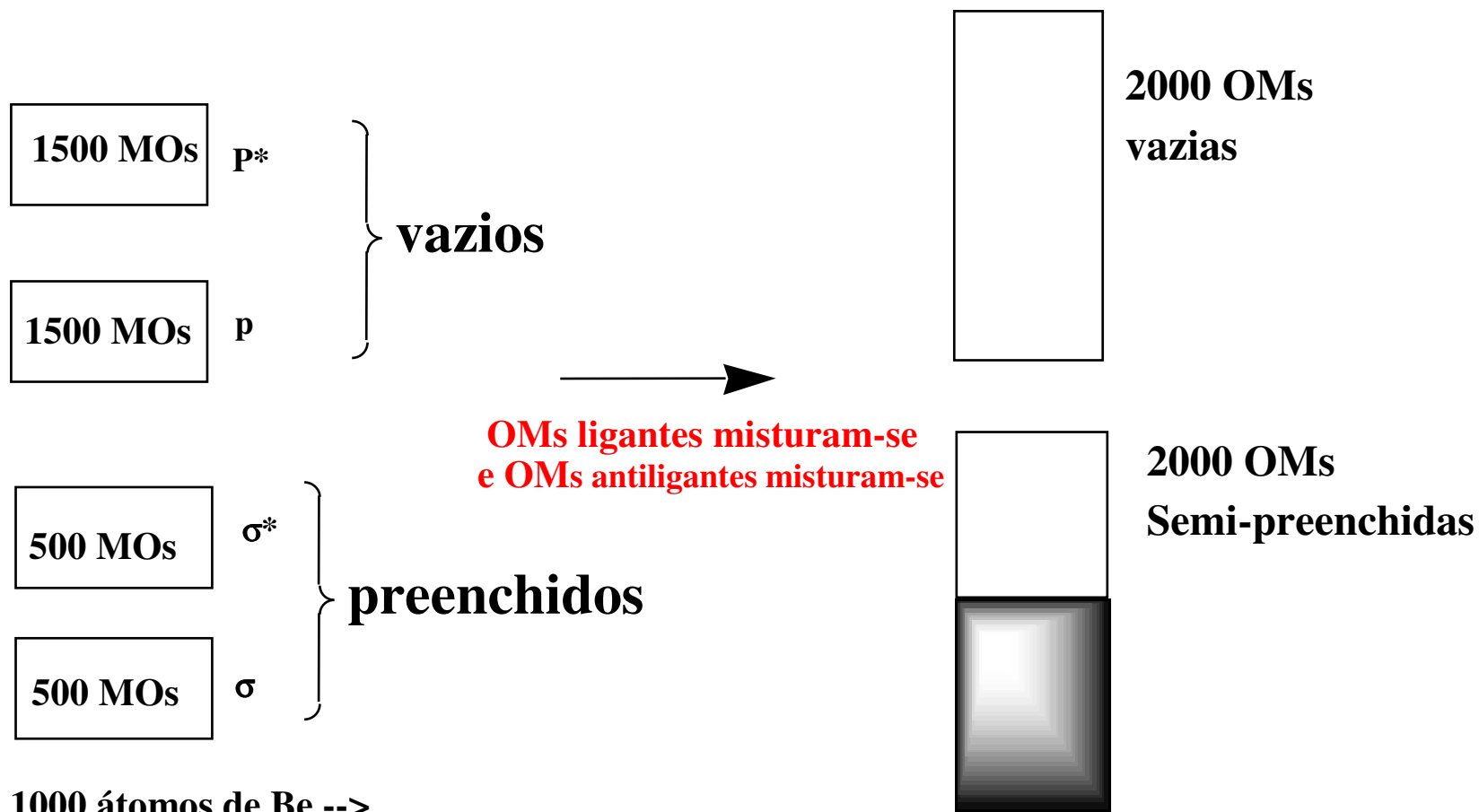
Teoria de bandas da condutividade — os electrões deslocalizados movem-se livremente através de bandas formadas pela sobreposição das orbitais moleculares.



Comparação dos hiatos energéticos entre a banda de valência e a banda de condução num metal, num semicondutor e num isolador



Berílio e OM



1000 átomos de Be -->
1000 OMs de orbitais s
e
3000 OMs de orbitais p
1000 pares de e-

Uma ligação por
átomo de Be

Alumínio e OM

Usar 1000 átomos de Al e obter 4000 OM

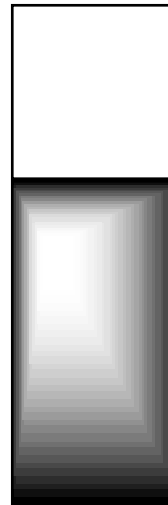


2000 OM

Temos 3000 e- ou 1500 pares

Isto preenche 3/4 dos níveis inferiores.

1.5 pares por átomo de Al



2000 OM

Isto resulta em $\frac{3}{2}$ ligações por átomo de Al

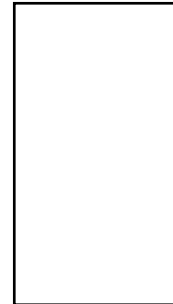
Silício e OM

Considerar 1000 átomos de Si

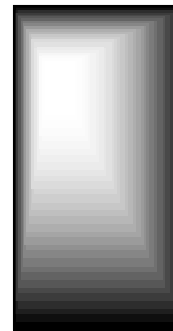
4000 e^- ou 2000 pares

2 pares por átomo de Si

Banda completamente preenchida



2000 OM

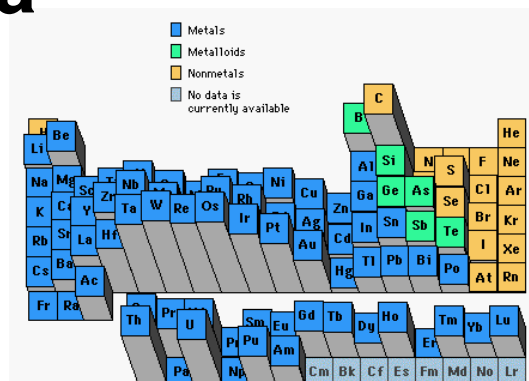


2000 OM

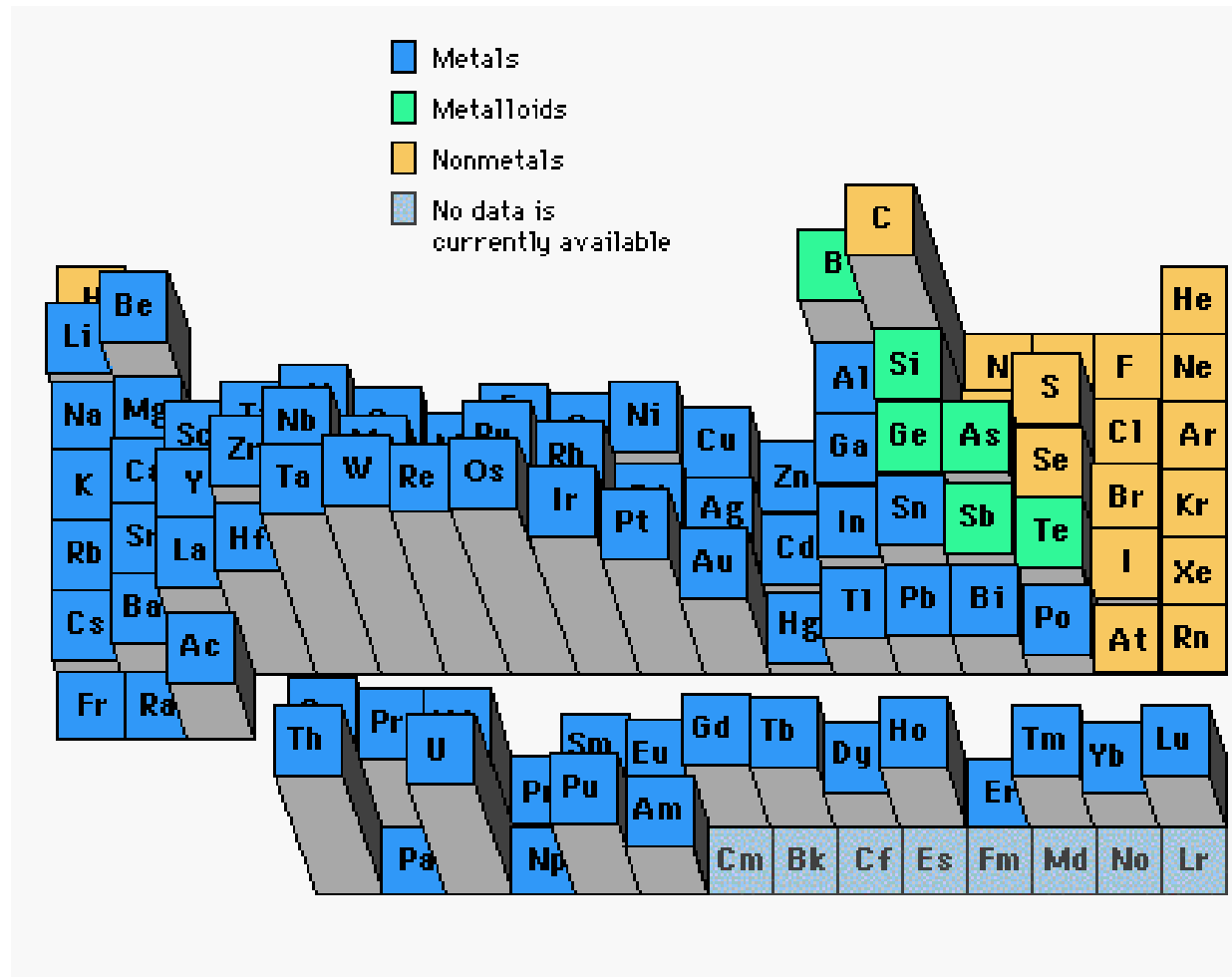
**Isto dá 2 ligações
por átomo de Si**

Entalpia de Vaporização

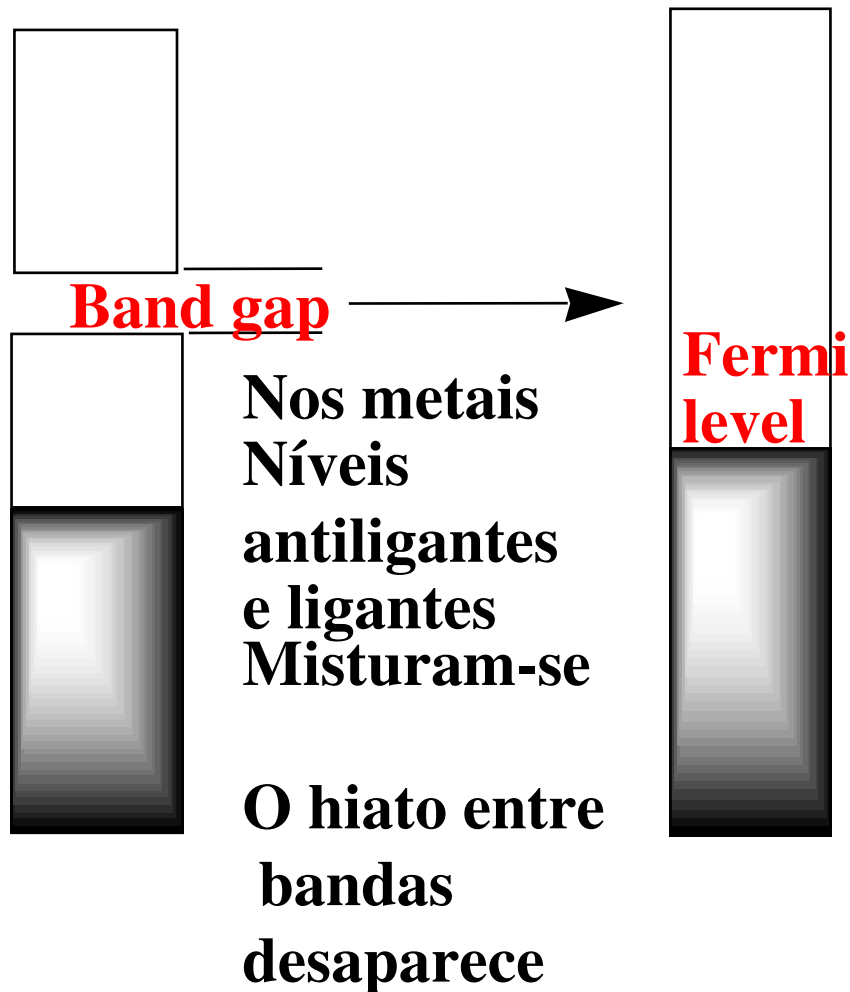
- ΔH de vaporização (ou atomização) é uma boa medida da ligação em sólidos.
- $M(s) \rightarrow M(g)$
- Variação de energia = ΔH_{vap}
- Valores de ΔH elevados para os metais de transição indicam a participação de orbitais d.



Entalpia de Vaporização

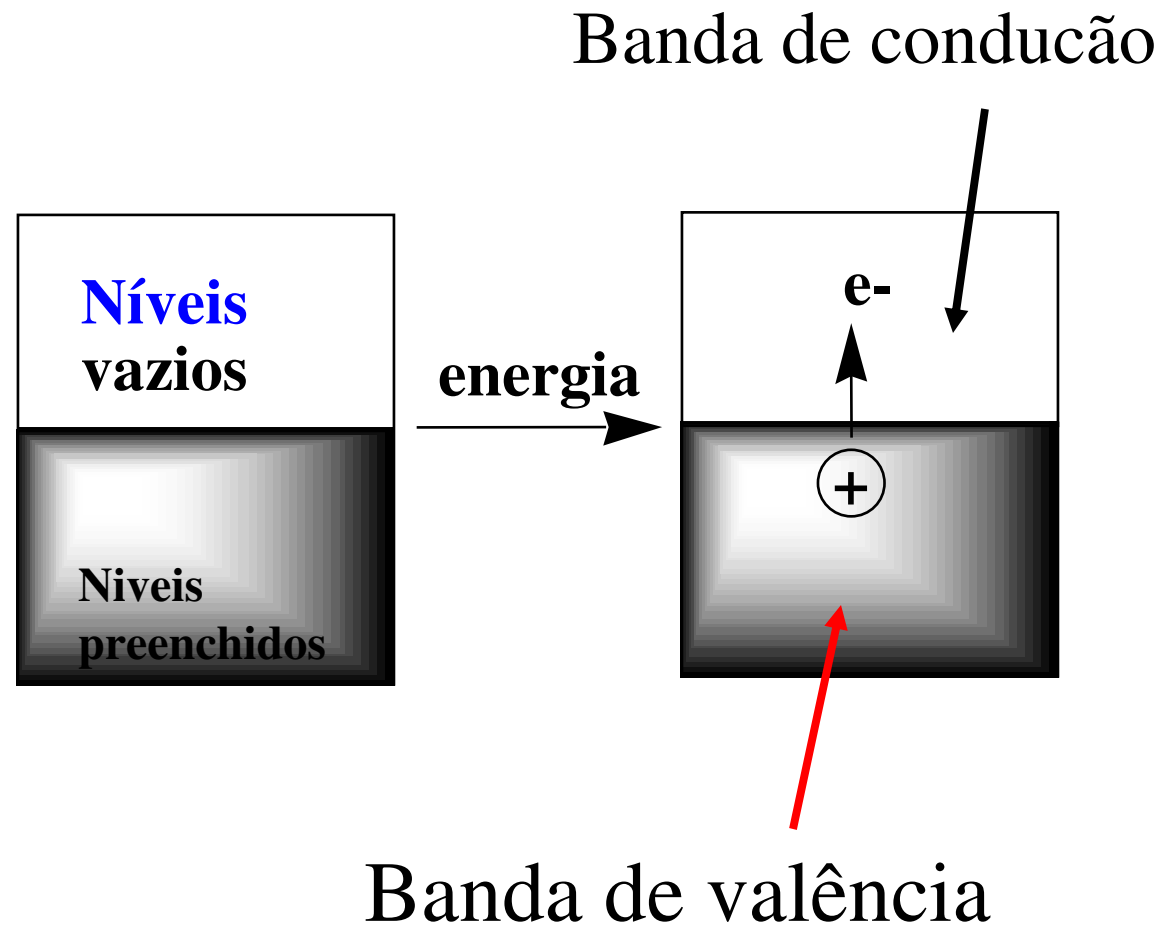


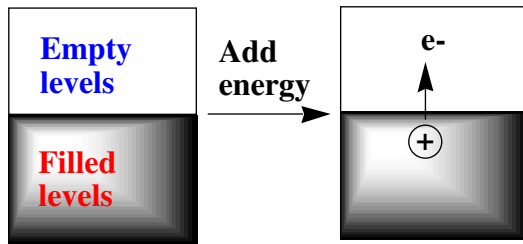
Nível de Fermi



- A HOMO a $T = 0$ é designado nível de Fermi.
- A Temp > 0 , electrões próximos do nível de Fermi podem ser promovidos para níveis vazios próximos.
- Estes e- promovidos são móveis e movem-se sob acção de um campo eléctrico.
- Esta promoção origina e- em níveis elevados e “buracos” nos níveis mais baixos.

Conductividade Eléctrica

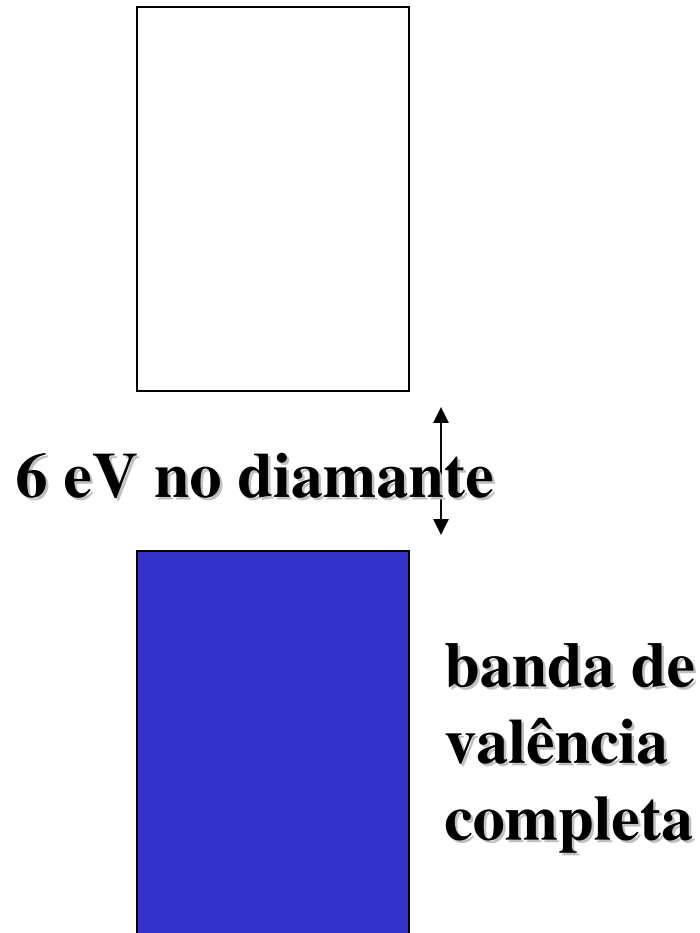




Condutividade Eléctrica

- Condutividade metálica **DECRESCER** com o aumento de T.
- Capacidade do e^- para se mover ao longo do sólido numa banda de condução depende da uniformidade do arranjo dos átomos.
- Um átomo vibrando vigorosamente na rede cristalina causa a ruptura das OM.
- Logo, maior T implica menor condutividade.

Isoladores



- Poucos e^- da banda de valência têm energia suficiente para se moverem para a banda de condução.

Semicondutores

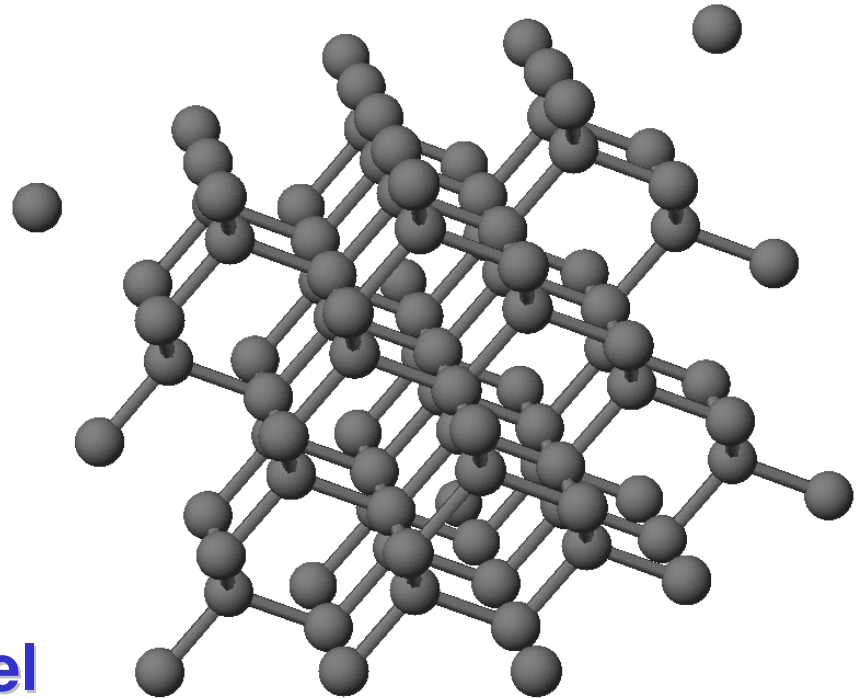
- **Elementos do Grupo 4A**

C (diamante) é um isolador

Si, Ge, e Sn cinza são semicondutores

- **Todos possuem a estrutura do diamante, que parece especialmente favorável ao comportamento de semicondutor.**

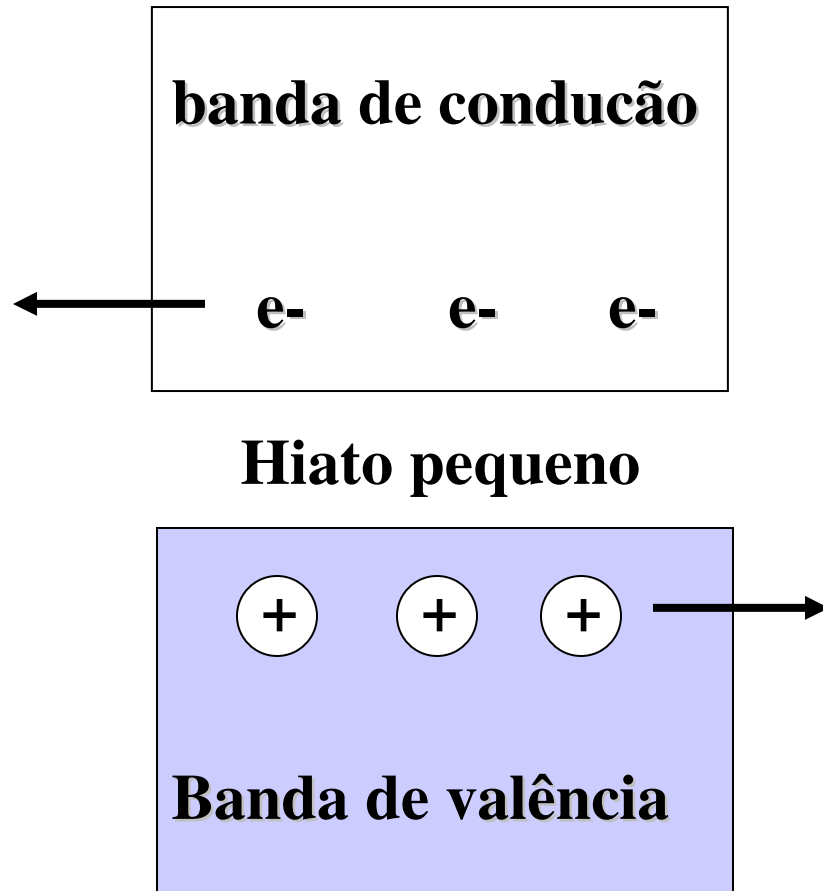
Sn branco e Pb são metais.



Teoria de Bandas & Semicondutores

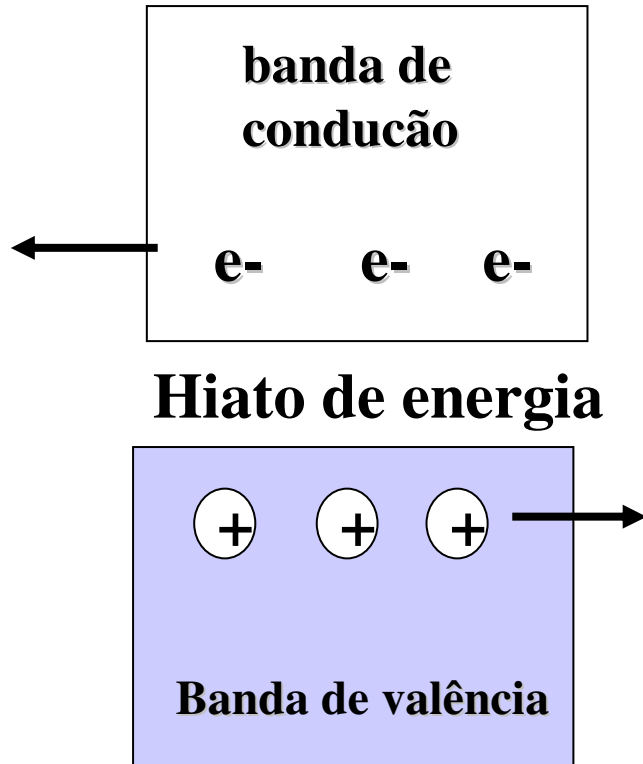
- **Semicondutores têm uma estrutura de bandas similar aos isoladores mas o hiato de energia é menor.**
- **Hiato = 0.5 a 3.0 eV**
- **Pelo menos alguns electrões têm energia térmica suficiente para serem promovidos para uma banda vazia.**

Teoria de Bandas & Semicondutores



- **Electrões podem ser promovidos termicamente.**
- **Quanto mais alta a temperatura mais electrões são promovidos.**

Semicondutores Intrínsecos



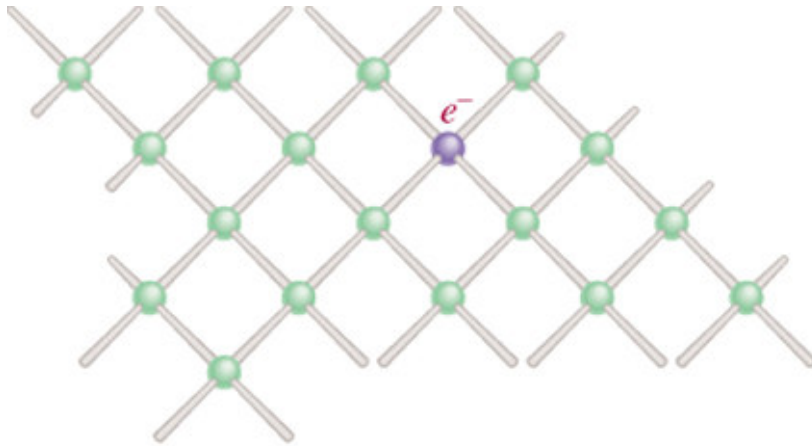
<u>Grupo 4A</u>	<u>Band gap (eV)</u>
C	6.0
Si	1.1
Ge	0.7
Sn (>13 °C)	0.1
Sn branco (<13 °C)	0
Chumbo	0

Semicondutores Extrínsecos

- Condutividade é controlada por **vestígios ($\sim 5 \times 10^{-6}$)** de dopantes como Ga (ou Al) ou As
- O átomo dopante toma o lugar de um átomo de Si.
- Átomo dopante tem menos um e- que o Si (= Ga ou B) ou mais um electrão que o Si (= As ou P).

Semicondutores

Si

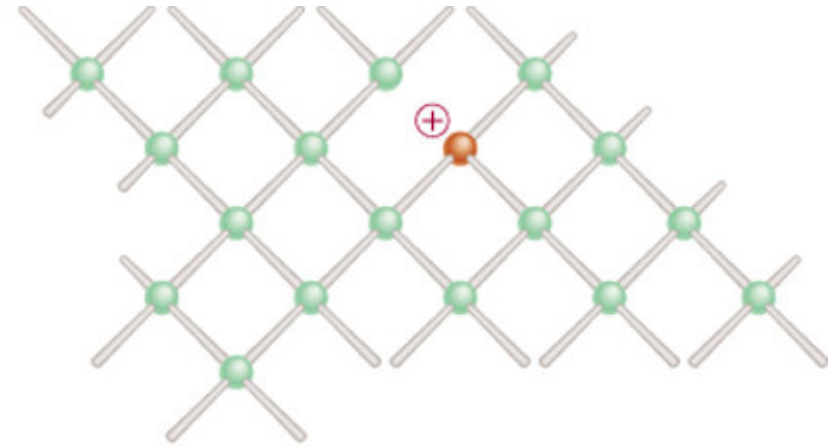


(a)

semicondutores do tipo n

impurezas doadoras

P

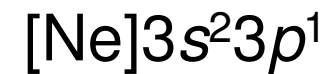


(b)

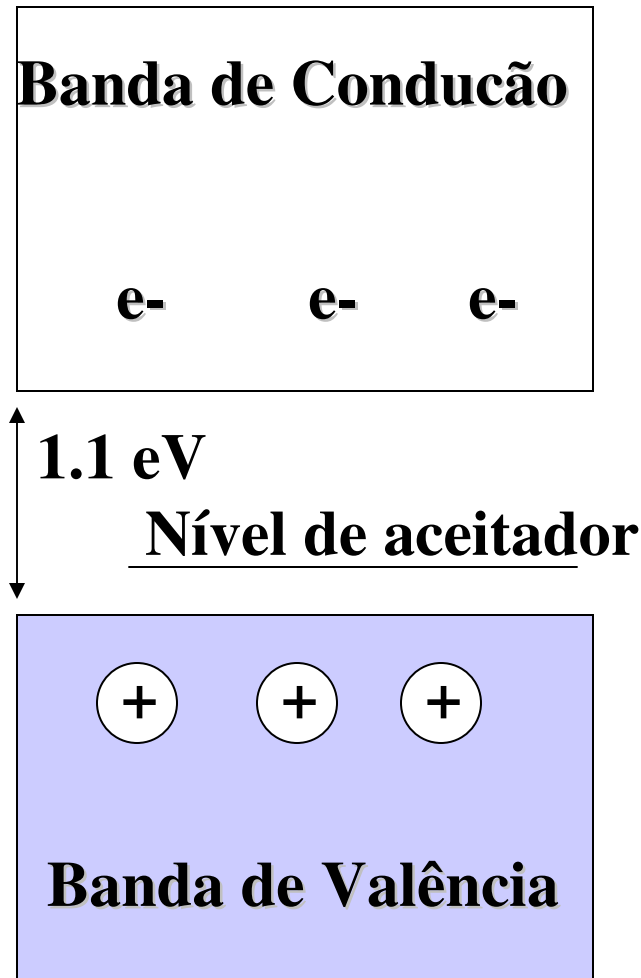
semicondutores do tipo p

impurezas aceitadoras

B



Semicondutor Tipo-p



- **Nível aceitador é superior ao nível de Fermi.**
- **Electrões são facilmente promovidos ao nível aceitador.**

Semicondutor Tipo-n



- **As — tem 5e- logo temos um e- extra.**
- **Electrões promovidos do nível dador para a banda de condução.**
- **Os electrões são portadores de carga.**

Semicondutores

- **Condutividade dos semicondutores extrínsecos pode ser controlada rigorosamente.**
- **semicondutores Intrínsecos são muito dependentes da T e de impurezas.**