

CAPÍTULO 15

MATERIAIS SEMICONDUTORES

Sumário

Objetivos deste capítulo	398
15.1 Introdução	398
15.2 Semicondutores intrínsecos - transporte de cargas elétricas na rede cristalina do Si, ou Ge, puros	400
15.3 Semicondutores extrínsecos	402
15.3.1 Semicondutores extrínsecos tipo n	402
15.3.2 Semicondutores extrínsecos tipo p	403
15.4 Conceito de lacuna ou vacância	406
15.5 Mecanismo de condução nos semicondutores	408
15.5.1 Mobilidade de carga em semicondutores.....	408
15.6 Materiais semicondutores	413
15.6.1 Estrutura cristalina.....	415
15.7 Variação da mobilidade com a temperatura.....	419
15.7.1 Efeito da temperatura na concentração dos portadores livres.....	421
15.7.2 Efeito da temperatura na condutividade de semicondutores	425
15.7.3 Efeito da temperatura na semicondução extrínseca tipo n	427
15.7.4 Efeito da temperatura na semicondução extrínseca tipo p	430
15.8 Técnicas de fabricação de semicondutores	433
15.9 Técnicas de dopagem	433
15.9.1 Durante o crescimento do cristal.....	433
15.9.2 Por liga	434
15.9.3 Por implantação iônica.....	434
15.9.4 Por difusão	434
15.10 Referência bibliográfica do capítulo	436
Exercícios.....	436

15 MATERIAIS SEMICONDUTORES

Objetivos deste capítulo

Finalizado o capítulo o aluno será capaz de:

- entender os mecanismos de condução em semicondutores;
- definir semicondutores intrínsecos e extrínsecos;
- interpretar a variação da mobilidade com a temperatura.

15.1 Introdução

Semicondutores são materiais para os quais a 0 K (zero Kelvin), a banda de valência, BV, está totalmente preenchida e a banda de condução, BC, totalmente vazia, funcionando nessa condição como isolantes. Porém, como o intervalo de energia proibido “gap” é estreito, da ordem de 1,1 eV para o silício e 0,72 eV para o germânio, a temperatura ambiente alguns elétrons podem ser excitados termicamente para a banda de condução deixando na banda de valência estados vacantes (lacunas), que se comportam como partículas positivas. Deste modo, cada excitação térmica que promove um elétron para a banda de condução forma dois portadores de carga: o elétron e a lacuna. Além de energia térmica para provocar esta excitação outros meios podem ser utilizados para bombardear-se o material, como o uso de radiação: luz, raios γ , elétrons, etc.

A condutividade dos semicondutores não é mais alta daquela dos condutores, (metais), entretanto, eles têm algumas características elétricas que os tornam especiais. As propriedades elétricas desses materiais são extremamente sensíveis à presença de impurezas, mesmo em muito pequenas concentrações. Os semicondutores intrínsecos são aqueles nos quais o comportamento elétrico está baseado na estrutura eletrônica inerente do material puro, mas quando as características elétricas são determinadas por átomos de impurezas, o semicondutor é extrínseco.

Observando a Tabela 15.1 é possível comparar algumas propriedades elétricas entre um condutor e um semicondutor e na Tabela 15.2 são mostradas propriedades de alguns semicondutores.

Tabela 15.1 - Algumas propriedades^a elétricas do cobre e do silício.

	Cobre	Silício
Tipo de condutor	Metal	Semicondutor
Densidade de portadores de cargas, n (m^{-3})	9×10^{24}	1×10^{16b}
Resistividade, ρ ($\Omega.m$)	2×10^{-8}	3×10^3
Coefficiente de temperatura da resistividade, α (K^{-1})	4×10^{-3}	-70×10^{-3}

^a Todos os valores à temperatura ambiente.

^b Inclui tanto elétrons como buracos.

Por definição, semicondutores são um caso particular de materiais isolantes, sendo a única diferença a magnitude da banda proibida de energia. Se for menor ou até da ordem de 3 eV é semicondutor, enquanto que se for maior é um isolante.

À temperatura de 0 K, tanto o semiconductor como o próprio isolante serão ambos isolantes. Eles não poderão conduzir corrente elétrica, pois em ambos os casos, as bandas de valência encontram-se totalmente preenchidas.

Aumentando-se a temperatura, acima de 0 K, de um material semiconductor, alguns poucos elétrons da banda de valência adquirem energia térmica e poderão pular dos seus estados da banda de valência para estados vazios da banda de condução, como mostrado no diagrama de bandas da Figura 15.1. Desta forma, passamos a uma condição em que os elétrons, tanto da banda de valência (banda não mais totalmente preenchida) como da banda de condução (apenas parcialmente preenchida), podem conduzir corrente elétrica. A condutividade será, no entanto bem reduzida, tendo em vista o número reduzido de elétrons na banda de condução, bem como uma banda de valência ainda quase preenchida.

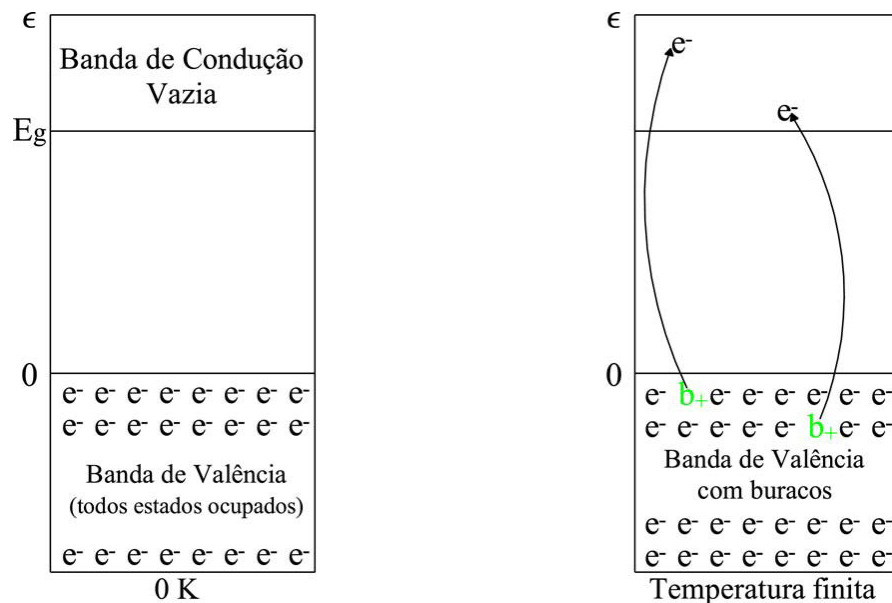


Figura 15.1 - Diagrama de bandas de um semiconductor intrínseco.

Uma fração útil dos elétrons de valência pode saltar a descontinuidade de energia. O elétron é um transportador negativo na banda de condução. O buraco eletrônico é um transportador positivo na banda de valência.

São exemplos de materiais classificados pelas respectivas larguras da banda proibida E_G [eV] a 300 K como semicondutores: Ge 0,66, Si 1,12, GaAs 1,42 e isolantes C (diamante), 5,47, SiO₂ 9,0 e Si₃O₄ 5,0. Na Tabela 15.2 são apresentadas as descontinuidade de energia em elementos semicondutores.

Nos semicondutor a resistividade se encontra entre os valores de 10⁻⁴ e 10⁻¹⁰ Ω.cm, e apresentam, pelo menos em certo trecho um coeficiente de temperatura¹ da resistividade com valor negativo e cujo valor pode ser reduzido sensivelmente pela presença de impurezas ou de defeitos na estrutura da matéria.

$$^1 \rho = \rho_0 (1 + \alpha (T - T_0) + \dots$$

onde $\rho_{0^\circ\text{C}}$ é a resistividade elétrica a 0°C, α_T o coeficiente de temperatura da resistividade, °C⁻¹ e T a temperatura do metal, °C.

Tabela 15.2 - Descontinuidade de energia em elementos semicondutores.

Elemento	Descontinuidade de energia, E_g		A 20 °C	
	(10^{-18} J)	(eV)	Fração de elétrons de valência com energia $> E_g$	Condutividade e, σ ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$)
C (diamante)	0,96	~6	$\sim 1/30 \times 10^{21}$	$< 10^{-16}$
Si	0,176	1,1	$\sim 1/10^{13}$	5×10^{-4}
Ge	0,112	0,7	$\sim 1/10^{10}$	2
Sn (cinzento)	0,016	0,1	$\sim 1/5000$	10^6

Deve-se relacionar aqui, principalmente a intensidade de ligação química com o valor de energia da largura da banda proibida. Note-se o alto valor, 6 eV, para o diamante (alto ponto de fusão, altamente covalente) e o valor já quase irrisório para o estanho, 0,1 eV (apresenta baixo ponto de fusão, ligação já praticamente metálica). Conseqüentemente, deve se observar as conseqüências para a condutividade elétrica a temperatura ambiente.

Os elementos químicos que apresentam semicondutividade são os elementos do Grupo IV da tabela periódica, eles possuem a mesma estrutura cristalina, número de coordenação igual a 4, e cada par vizinho de átomos compartilha um par de elétrons (Figura 15.2).

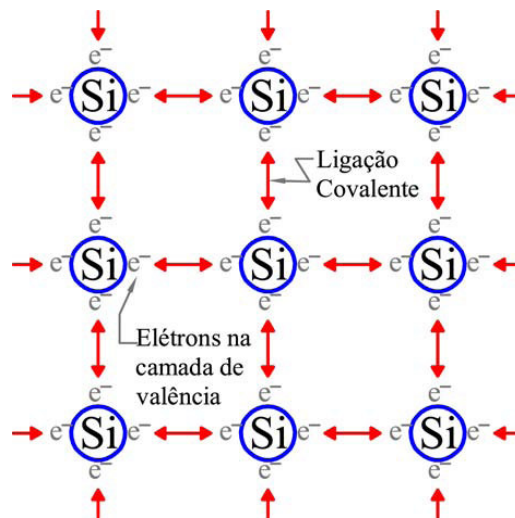


Figura 15.2 - Representação bidimensional de alguns átomos no cristal de silício.

15.2 Semicondutores intrínsecos - transporte de cargas elétricas na rede cristalina do Si, ou Ge, puros

Nos semicondutor as ligações são predominantemente covalentes, e em conseqüência altamente direcionais. Os elétrons estão localizados entre os átomos ao longo da direção da ligação, sendo impossível se moverem através do cristal, a menos que exista energia térmica suficiente para separá-los do seu estado ligado.

A ruptura de uma ligação de valência entre dois átomos vizinhos da Figura 15.2 libera um elétron, o que corresponde no modelo de bandas, à transferência de um elétron da BV para a BC. A lacuna ou buraco deixado na ligação rompida na BV também pode contribuir para a condução da seguinte maneira: um elétron mais profundo (mais interno) de uma ligação vizinha da BV pode mover-se para aqueles

níveis vagos pode saltar para essa lacuna, o que é equivalente à transferência de carga positiva em sentido contrario ao deslocamento de elétron. Assim na condução elétrica num semiconductor como o silício ou o germânio puros, tanto os elétrons como os buracos atuam como transportadores de carga, movendo-se num campo elétrico aplicado. Os elétrons de condução têm carga negativa e são atraídos para o terminal positivo de um circuito elétrico. Os buracos, por seu turno, comportam-se como cargas positivas e são atraídos pelo terminal negativo de um circuito elétrico. Um buraco tem uma carga positiva igual em módulo à carga do elétron. Na Figura 15.3 pode visualizar-se o movimento de um "buraco" num campo elétrico, E , aplicado.

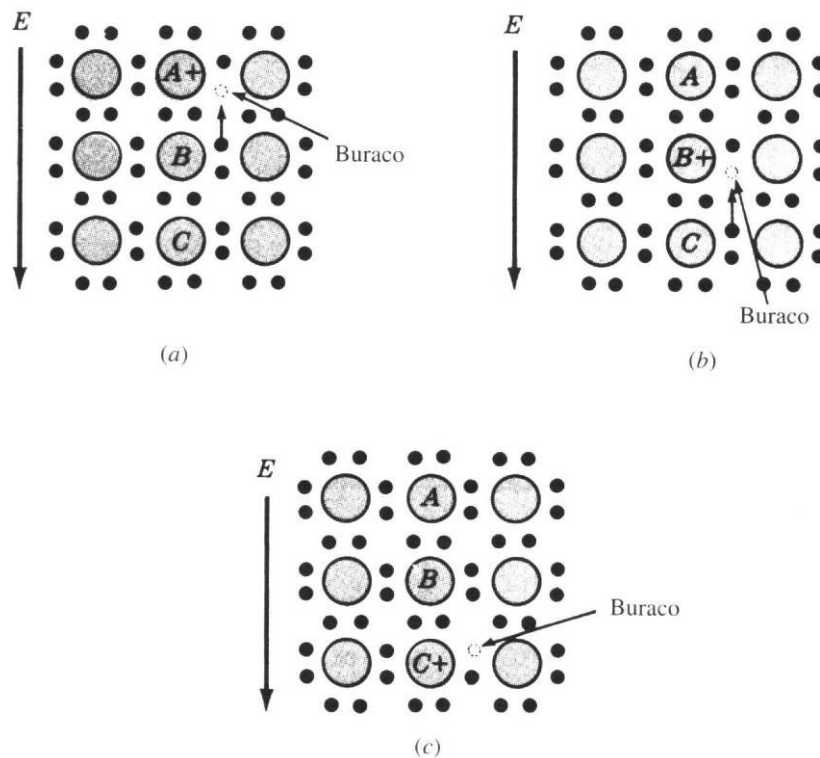


Figura 15.3 - (a) Quando se aplica um E na direção e sentido indicados exerce-se uma força nos elétrons de valência do átomo B, e um dos elétrons associados ao átomo B liberta-se do seu orbital ligante e move-se para o buraco no orbital ligante do átomo A (ao qual falta um elétron de valência). (b) O buraco está agora no átomo B, e move-se, de fato, de $A \rightarrow B$ no sentido do campo aplicado. (c) Por um mecanismo semelhante, o buraco é transportado do átomo B para o átomo C por um elétron que se desloca de $C \rightarrow B$. O resultado global deste processo é que há transporte de um elétron de $C \rightarrow A$, isto é, no sentido oposto ao E aplicado, enquanto o buraco é transportado de $A \rightarrow C$, no sentido do E aplicado.

Em resumo: durante a condução elétrica num semiconductor puro como o Si, os elétrons negativamente carregados movem-se no sentido oposto ao do campo aplicado (sentido convencional da corrente) em direção ao terminal positivo, e os buracos carregados positivamente movem-se no sentido do campo aplicado, para o terminal negativo.

Na Figura 15.4 pode observar-se uma representação esquemática da semicondução intrínseca do germânio.

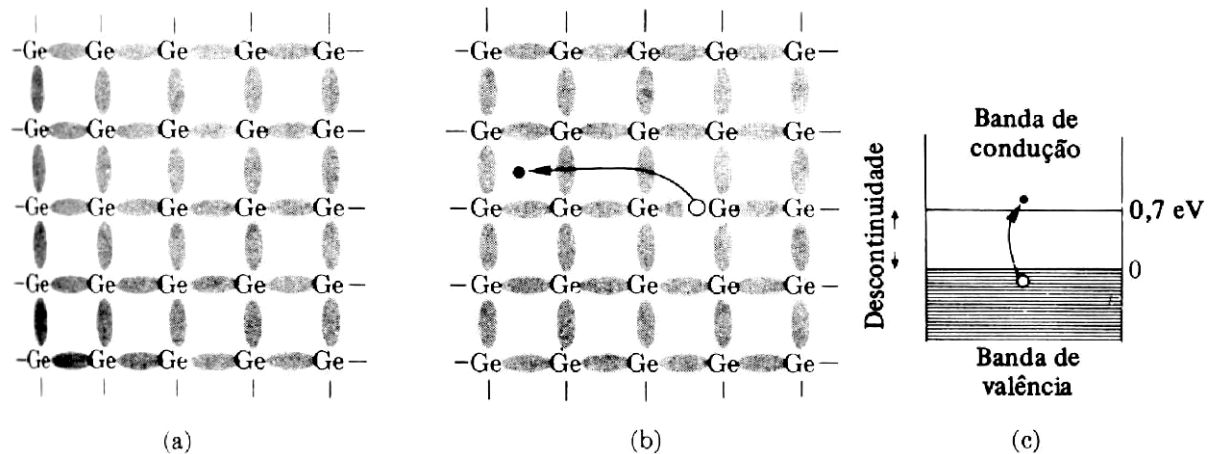


Figura 15.4 - Semicondutor intrínseco (germânio). (a) Representação esquemática mostrando elétrons em suas ligações covalentes (e suas bandas de valência) a 0K. (b) Par elétron-buraco eletrônico a $T > 0$ K. (c) Descontinuidade de energia, através da qual um elétron (●) deve ser elevado à banda de condução. Para cada elétron de condução há um buraco eletrônico (O) produzido entre os elétrons de valência.

15.3 Semicondutores extrínsecos

Normalmente, amostras de Si e Ge apresentam condutividades, σ , muito mais elevadas daquelas citadas anteriormente. Isto ocorre porque os semicondutores têm σ extremamente sensíveis à presença de impurezas. Duas amostras de um mesmo material semicondutor, com graus de impurezas diferentes entre porcentagens tão mínimas que nem possam ser detectadas por análise química convencional, podem apresentar condutividades centenas de vezes diferentes entre si. Por este motivo, a tecnologia de semicondutores é muito crítica no que se refere à medida e ao controle das concentrações de impurezas. No processo de dopagem, os semicondutores são produzidos a partir de materiais que, inicialmente, possuem pureza extremamente elevada, contendo geralmente teores totais de impurezas da ordem de $10^{-7}\%$, ou seja, para cada 10^9 átomos do material está presente, de maneira não proposital, um átomo de impureza [1].

15.3.1 Semicondutores extrínsecos tipo n

Considere por exemplo, uma amostra de Si contendo um átomo de arsênio, As. O arsênio tem cinco elétrons de valência enquanto que o silício tem quatro. Na Figura 15.5a, o elétron extra está presente independentemente dos pares de elétrons que servem como ligação entre átomos vizinhos. Este elétron excluído da ligação, uma vez que a estrutura está saturada quimicamente, é atraído pela região positivamente carregada do átomo de impureza, permanecendo numa órbita própria. Este elétron possui energia de ligação muito menor que a dos elétrons instalados nas órbitas de valência podendo ser facilmente excitado por energia térmica para a BC. Estas impurezas são chamadas doadoras. Este elétron pode transportar uma carga no sentido do eletrodo positivo (Figura 15.5b).

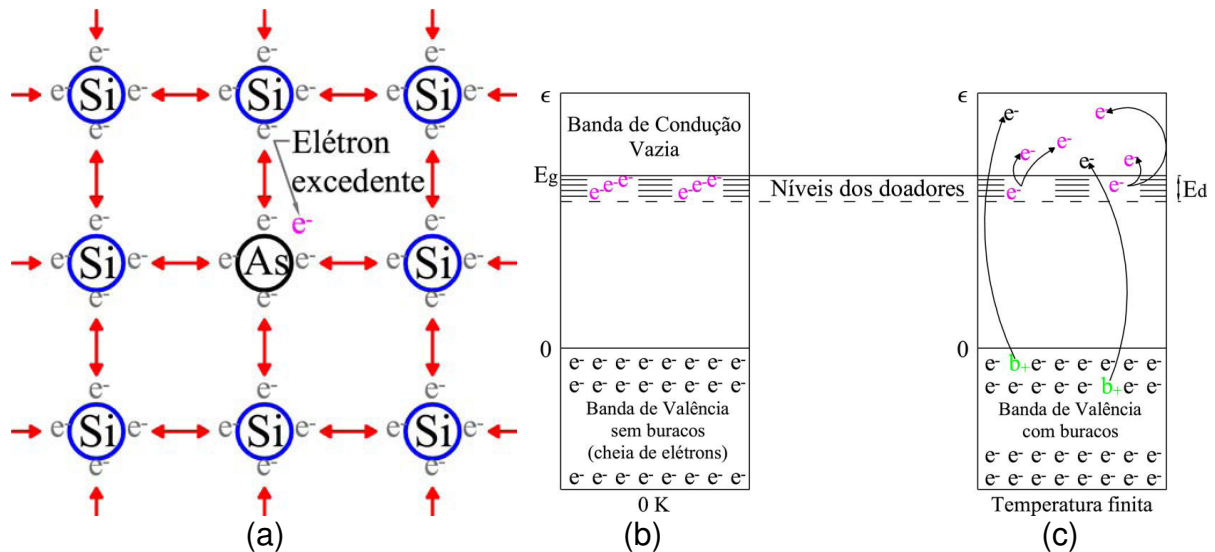


Figura 15.5 - (a) Representação bidimensional do cristal de Si dopado com As. (b) e (c) Diagrama de bandas de um semiconductor tipo n, mostrando o nível doador.

Alternativamente na Figura 15.5c os elétrons extra – o que não podem residir na banda de valência totalmente preenchida – ficam localizados proximalmente ao topo da descontinuidade de energia. Desta posição – denominada nível doador E_d – os elétrons extra podem ser ativado facilmente a fim de alcançar a banda de condução. O nível doador está situado a certa distância energética abaixo da banda de condução. Desta forma, é necessária uma quantidade de energia pequena, $E_g - E_d$, para transferir o elétron do seu nível orbital para a banda de condução. Conseqüentemente, Átomos do Grupo V (N, P, As e Sb) podem fornecer transportadores de carga negativos, ou tipo n, a semicondutores. Semicondutores deste tipo têm centenas de vezes mais elétrons na banda de condução provenientes das impurezas que elétrons dos átomos hospedeiros oriundos da banda de valência. Neste caso, sua condutividade se deve mais à presença de impurezas que ao processo intrínseco de ativação térmica.

Como há uma predominância de elétrons em relação às lacunas, diz-se que os portadores majoritários são negativos. Por outro lado, no momento que o material tipo n é ativado termicamente, o elétron que não está efetivamente participando da ligação covalente se liberta, o átomo de impureza fica com carga positiva (ionizado). Com o cristal contendo íons, teremos assim, elétrons livres e íons participando da condução.

Quando aplicamos uma tensão num cristal do tipo n, os elétrons livres presentes no estado vão permitir o fluxo de elétrons – corrente elétrica. Os íons não podem mover-se pois estão presos ao cristal, mas eventualmente pode ocorrer que um dos elétrons venha ocupar sua posição inicial no átomo de impureza – anulando o íon positivo. O efeito que aparece, é de os íons estarem se deslocando dentro da estrutura cristalina no sentido oposto ao do fluxo de elétrons. Esse deslocamento de íons na realidade é imperceptível. Lembre-se que as impurezas são adicionadas na proporção 1:10 a 20 milhões de átomos de Ge ou Si.

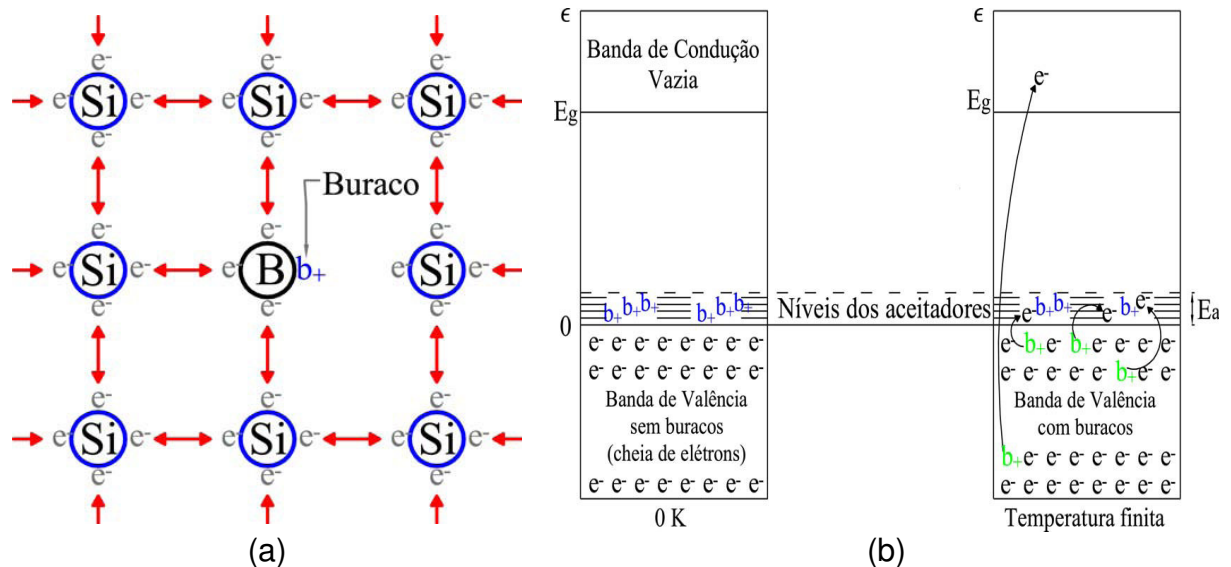
15.3.2 Semicondutores extrínsecos tipo p

Os elementos do Grupo III (B, Al, Ga e In) têm somente três elétrons de valência. Quando tais elementos são adicionados ao Si como impurezas, resultam

buracos eletrônicos. Como ilustrado nas Figuras 15.6a uma das ligações covalentes do Si com um átomo de boro ficará com falta de um elétron. Essa ausência de um elétron também se comporta como uma lacuna, porém, neste caso, essa lacuna não se encontra na banda de valência já que um elétron dessa banda precisa receber uma certa energia para ocupar esse estado (o átomo de Boro rejeita um quarto elétron nas suas vizinhanças). Deste modo, as lacunas provenientes das impurezas ocupam um nível de energia acima da banda de valência, na banda proibida, chamado nível receptor, Er. Essa lacuna atua como carga positiva, atraindo qualquer elétron que esteja perto, para completar sua ligação.

Essas impurezas são chamadas receptoras. Por outro lado o elétron de Si ou Ge que não forma ligação covalente com a impureza, estará preso ao núcleo apenas pela atração iônica, e com uma pequena quantidade de energia térmica poderá se libertar e circular pela estrutura. Sempre que um elétron se liberta, deixará uma lacuna, na banda de valência que poderá participar do processo de condução na presença de um campo. Usamos de novo o modelo de bandas esquematizado acima nas Figuras 15.6b e 15.6c.

Notamos que a diferença de energia para os elétrons se moverem da banda de valência ao nível receptor, Er, é muito menor que a descontinuidade de energia total. Portanto, os elétrons são mais efetivamente ativados no âmbito das posições receptoras do que no âmbito da banda de condução. Os buracos eletrônicos que permanecem na banda de valência são aproveitáveis como transportadores positivos para semicondução tipo-p.



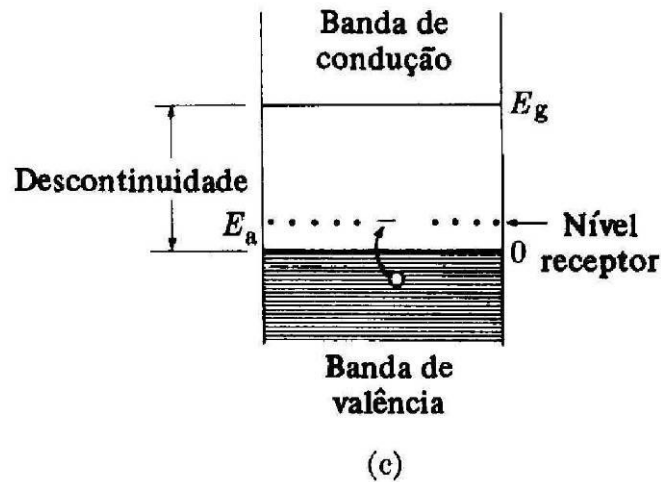


Figura 15.6 - (a) Representação bidimensional do cristal de Si dopado com B. (b) Diagrama das bandas de energia para semicondutores extrínsecos do tipo p. Sob temperatura finita, elétrons da banda de valência são excitados para os buracos nos níveis aceitadores e cada elétron excitado gera um respectivo buraco na banda de valência. Adicionalmente, elétrons da banda de valência são excitados para a banda de condução e também deixam seus respectivos buracos. Assim os buracos na banda de valência estão em maior número do que os elétrons na banda de condução. (c) O nível de energia receptor, E_r .

Na Figura 15.6c é mostrada a localização do nível de energia receptor, E_r , o qual está um pouco acima do fundo da descontinuidade de energia.

Materiais com impurezas desse tipo, e que, possuem muito mais lacunas provenientes das impurezas, que lacunas causadas pela ativação de elétrons que saltaram à região de energia proibida, são semicondutores extrínsecos tipo-p. Neste caso, onde existe uma predominância de lacunas na banda de valência sobre os elétrons de banda de condução, diz-se que os portadores majoritários são positivos e a impureza é denominada receptora.

Na Tabela 15.3 são apresenta alguns elementos utilizados como impurezas (dopantes) no Si.

Tabela 15.3 - Propriedades de dois semicondutores de silício dopados.

Material original	Silício	Silício
Dopante	Fósforo	Alumínio
Tipo de dopante	Doador	Receptor
Valência do dopante	5 (= 4 + 1)	3 (= 4 - 1)
Tipo de semicondutor	Tipo n	Tipo p
Lacuna de energia do dopante	45 meV	57 meV
Portadores majoritários	Elétrons	Buracos
Portadores minoritários	Buracos	Elétrons
Carga do íon dopante	+ e	- e

A concentração de impurezas em semicondutores intrínsecos é normalmente, menor que 1 ppm. Os extrínsecos contem de 100 a 1000 ppm. A Tabela 15.4 mostra os elementos usados como impurezas e suas energias de ionização (eV). As impurezas da Tabela 15.4 são as mais utilizadas por produzirem níveis energéticos

suficientemente próximos da banda de condução e de valência, respectivamente produzindo concentrações de portadores significativas à temperatura ambiente.

Tabela 15.4 - Elementos usados como impurezas e suas energias de ionização (eV).

	Tipo	Ge	Si
B	P	0,0104	0,045
Al	P	0,0102	0,057
Ga	P	0,0108	0,065
In	P	0,0112	0,160
P	N	0,0120	0,044
As	N	0,0127	0,049
Sb	N	0,0096	0,039

Metais de transição como o Fe, Ni, Co, Cu, quando agregados ao Ge e Si produzem níveis profundos distantes das bordas das bandas. Imperfeições nos cristais podem originar níveis de energia na banda proibida, mas esses níveis funcionam normalmente como armadilhas (traps), aprisionando os portadores, elétrons ou lacunas, e assim abaixam a condutividade.

Lembre-se que o processo intrínseco está sempre presente nos semicondutores. Nos tipos n e p, à temperatura ambiente, este processo é superado pela ação de doadores e receptores da produção de portadores livres para efeito de condutividade. Devemos lembrar que esses processos são dinâmicos. Em um tipo n, os doadores de elétrons estão continuamente sendo ativados fornecendo elétrons para a banda de condução. Outros elétrons, com intensidade menor estão sendo ativados, oriundos da banda de valência. Todos esses elétrons na BC, por sua vez, são continuamente recombinados, tanto com doadores já ionizados por ativação anterior quanto com lacunas na BV. Cada um desses processos tem seu equilíbrio separado, correspondendo a uma dada temperatura a uma população estatisticamente estável de elétrons na banda de condução e lacunas na banda de valência.

Num semicondutor intrínseco, o número de lacunas é igual ao número de elétrons livres. Enquanto a agitação térmica continua produzindo novos pares, elétron-lacuna, outros pares desaparecem, resultado da recombinação. Quando a temperatura aumenta, mais elétrons ganham energia para saltar para a banda de condução liberando-se das ligações iônicas ou covalentes, um igual número de lacunas é deixado na banda de valência, os elétrons da banda de condução perdem energia por meio de colisões e voltam à banda de valência onde se recombinam com as lacunas.

Uma condição de equilíbrio é atingida onde a taxa de geração e recombinação de pares elétron-lacuna são iguais. Este processo dinâmico permite a existência de um número médio de elétrons e lacunas em um semicondutor para $T > 0$ K, sendo que esse número médio depende da temperatura e do material.

15.4 Conceito de lacuna ou vacância

Lacunas referem-se a estados da banda de valência vazios, não preenchidos por elétrons. Elas são também chamadas por buracos ou “holes” em Inglês. Veremos que a lacuna pode ser tratada como uma partícula de carga positiva, e que

esta sua característica deve-se ao comportamento estranho dos demais elétrons da banda de valência onde se encontra a lacuna. Na realidade a lacuna não existe como partícula ou como entidade isolada, mas ela é uma consequência do movimento de elétrons num potencial periódico. Assim, a lacuna livre não existe. Não é possível criar um canhão de lacunas como existe para elétrons. Lacunas resultam de um artifício matemático. Quando um elétron adquire energia suficiente para passar da banda de valência para a banda de condução, ele deixa atrás de si um estado vacante no topo da banda de valência (novamente devemos lembrar que isto significa que um elétron foi arrancado de uma ligação, e a falta desse elétron produz esse estado vacante). Esta lacuna pode ser ocupada por um elétron de um estado próximo (ou seja, o elétron de uma ligação vizinha), já que pouca energia é requerida para essa transição. Dessa maneira, tudo se passa como se a lacuna se movesse dentro do cristal na banda de valência do mesmo modo como o elétron na banda de condução. Na verdade, muitos elétrons são envolvidos no movimento de uma única lacuna, porém, ao invés de considerarmos o comportamento dos elétrons consideraremos o da lacuna.

As lacunas comportam-se como as partículas com carga igual em magnitude a do elétron, porém, de sinal oposto. Sob a ação de um campo elétrico, elas movem-se na direção oposta àquela dos elétrons. O mecanismo qualitativo pelo qual a lacuna contribui para a condutividade é o seguinte: quando uma ligação é incompleta (tal que existe uma lacuna) é relativamente fácil de ser preenchida por um elétron de valência que deixa uma ligação covalente de um átomo vizinho, este elétron ao sair da ligação covalente, deixa outra lacuna. Esta lacuna, nesta nova posição, pode agora ser preenchida por um elétron oriundo de outra ligação covalente, e a lacuna se moverá na direção oposta ao movimento do elétron. Assim, efetivamente, a lacuna se move na direção oposta à direção do elétron. Temos assim, um mecanismo de condução de eletricidade que não envolve elétrons livres. Este fenômeno é ilustrado no esquema da Figura 15.7 onde um círculo com um ponto representa uma ligação completa e um círculo vazio designa uma lacuna. Na Figura 15.7a ilustra-se uma fileira de 9 íons, com uma ligação quebrada, ou lacuna, no sexto íon.

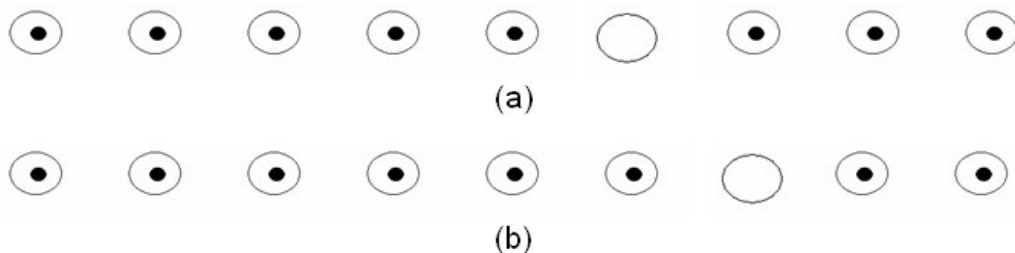


Figura 15.7 - Mecanismo pelo qual uma lacuna contribui para a condutividade.

Um elétron a partir do 7º íon se move para a lacuna do 6º íon, resultando na configuração (Figura 15.7b) temos a impressão que a lacuna moveu-se para a direita em (Figura 15.7b). Esta explanação mostra que o movimento da lacuna no sentido indicado significa o transporte de carga negativa em igual distância, mas em sentido oposto ao transporte de carga positiva. Portanto, para o fluxo de portadores, a lacuna comporta-se como uma carga positiva, igual em magnitude à da carga do elétron. Podemos então considerar, que as lacunas são entidades físicas cujo movimento constitui uma corrente elétrica.

As propriedades das lacunas podem ser resumidas:

- a) Comportam-se como partículas de igual carga àquela do elétron, porém de sinal oposto;
- b) Sob a ação de um campo E, se movem a favor do campo elétrico (direção oposta a dos elétrons);
- c) Existem só no topo da banda de valência, enquanto que os elétrons se movem em sentido contrário com energia no pé da banda de condução.

Entretanto, não devemos esquecer que, fisicamente, somente os elétrons se movem na direção oposta ao campo. Um grupo deles, livres, e outro grupo, preso pelas ligações químicas, saltando de lacuna em lacuna disponível. Temos assim, dois processos de condução distintos, e como veremos, isto resultará em mobilidade diferentes para cada um deles.

15.5 Mecanismo de condução nos semicondutores

Consideremos um semicondutor com uma certa população de elétrons na banda de condução. Essa população depende, logicamente, da impureza existente no material e da temperatura. Esses elétrons ocupam os níveis mais baixos da banda de condução, sujeito às condições restritivas de que não mais de dois elétrons podem ocupar o mesmo nível simultaneamente. Tal restrição na realidade não tem sentido prático, como analisaremos a seguir. Suponhamos que essa população de elétrons seja de 10^{22} elétrons/m³. Eles se encontram nos estados permitidos de energia localizados numa faixa de aproximadamente 0,04 eV ($3/2 kT$ a 300 K) de energia a partir do extremo inferior da banda. Porém, nessa faixa de energia, existem níveis suficientes para acomodar 10^4 vezes esse número de elétrons. Deste modo, os elétrons presentes na banda de condução tem um número muito grande de níveis desocupados para os quais podem se transferir, quando suas energias forem modificadas por um campo elétrico aplicado. Muito raramente a ação de um elétron ficará limitada pela presença dos demais.

O mesmo raciocínio é válido para a população de lacunas na banda de valência do material. Entretanto, nesse caso a faixa de energia ocupada é medida no sentido descendente, iniciando no topo da banda de valência e terminando em torno de 0,04 eV abaixo desse topo.

Podemos, então, considerar esses elétrons e essas lacunas como praticamente livres no material. São esses portadores os responsáveis pelo transporte de corrente no semicondutor quando sujeito a um campo elétrico, e portanto, que determinam a condutividade do material a uma dada temperatura.

15.5.1 Mobilidade de carga em semicondutores

Um semicondutor tem transportadores de carga negativos e positivos. Os elétrons que saltam para a banda de condução são transportadores do tipo negativo e a condutividade, σ , que eles produzem depende de sua mobilidade μ_n através da BC do semicondutor. Os buracos (lacunas) eletrônicos que são formados na banda de valência são transportadores do tipo positivo. A condutividade por eles produzida depende da sua mobilidade μ_p através da BV do semicondutor. Para um condutor deduzimos que

$$\rho = \frac{m_e v_{med}}{ne^2 \lambda} \quad \text{ou} \quad \sigma = \frac{ne \cdot e \tau}{m_e} \quad (14.30)$$

Sendo τ o tempo de colisão (a média dos tempos entre duas colisões sucessivas), λ o percurso livre médio (distância média que um elétron percorre entre duas colisões sucessivas). Assim para um condutor:

$$v_d = \frac{e\varepsilon}{m_e} \tau \quad (14.28)$$

$$\mu_d = \frac{e\tau}{m_e} \therefore \mu_d = \frac{v_d}{\varepsilon} \quad (14.33)$$

$$\sigma = n_n \cdot e \cdot \mu_n \quad (15.1)$$

A mobilidade de deslocamento sendo a relação entre a velocidade de deslocamento por unidade de campo elétrico como estudado no Capítulo 14. Esta grandeza fornece uma medida da maior ou menor facilidade com que o elétron pode deslocar-se através de um dado material e depende da T e do tipo de impureza presente nesse material (depende da natureza do processo de espalhamento). Para um semiconductor:

$$\sigma = n_n \cdot q \cdot \mu_n + n_l \cdot q \cdot \mu_l \quad (15.2)$$

onde n_e e n_l são, respectivamente, as concentrações de elétrons na banda de condução e de lacunas na banda de valência, μ_e e μ_l são as mobilidades dos elétrons e das lacunas, respectivamente. Em semicondutores intrínsecos $n_e = n_l$ e teremos:

$$\sigma = n_e \cdot e(\mu_e + \mu_l) \quad (15.3)$$

Do mesmo modo que para os condutores, o valor da mobilidade é influenciado (μ_e e μ_l) depende da estrutura e pureza do material e também pela temperatura.

Podemos obter, também, as mobilidades pelas expressões:

$$\mu_e = \frac{\tau_e e}{m_e^*} \quad e \quad \mu_l = \frac{\tau_l e}{m_l^*} \quad (15.4)$$

onde τ_e e τ_l são os tempos de relaxação dos elétrons e das lacunas e m_e^* e m_l^* suas respectivas massas efetivas. As lacunas são de fato elétrons no topo da banda de valência, cuja massa efetiva é negativa e de módulo menor que a massa real do elétron. Por outro lado, elétrons no extremo inferior da banda de condução possuem massa efetiva positiva e menor que a massa real do elétron. Geralmente temos que $|m_l^*| > |m_e^*|$. Além disso, elétrons e lacunas podem sofrer diferentes números de espalhamentos, levando a diferentes tempos de relaxação, e conseqüentemente a diferentes mobilidades.

Define-se a massa efetiva pela seguinte relação:

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)^{-1} \quad (15.5)$$

Tanto a velocidade como a massa efetiva, m_e^* , dependem das curvas $E(k)$ que descrevem a estrutura de bandas. Essa Equação 15.5 fornece o efeito das forças internas, exercidas pelos íons da rede sobre o elétron, e estão contidas no valor da massa efetiva e que pode ter valores bem diferentes da m_e sujeito a força externa.

Podemos concluir que a condução através dos elétrons, de uma banda de valência quase cheia de um cristal, é equivalente à condução através de partículas fictícias, correspondendo aos estados desocupados e de massa efetiva negativa (m^*), chamadas lacunas, as quais se comportam como se fossem partículas de carga e massa de sinais positivos. Uma analogia à corrente elétrica por lacunas é o caso de uma bolha caminhando na água. A bolha é uma ausência de água, sendo que seu deslocamento corresponde na verdade ao movimento de água em sentido oposto. Embora seja a lacuna uma partícula fictícia que não existe na realidade, um engenheiro pode adotá-la como sendo uma partícula real para efeitos práticos, de uso na análise de dispositivos.

Quando um campo elétrico de intensidade ε é aplicado um semicondutor, surge uma densidade de corrente dada por:

$$J = \sigma \varepsilon = e(\mu_e N_e + \mu_l N_l) \varepsilon \quad (15.6)$$

Em alguns casos, quando a densidade de portadores livres é predominantemente de um só tipo, ou quando a mobilidade de um deles é muito maior que a do outro, podemos desprezar a contribuição de um dos portadores na densidade de corrente.

Tanto o elétron quanto a lacuna (buraco) transportam a mesma unidade de carga básica ($1,6 \times 10^{-19}$ C). Num semicondutor intrínseco há uma formação de pares elétrons de condução e de buracos eletrônicos, temos $n_n = n_p$. Já para os semicondutores extrínsecos $n_n \neq n_p$, σ é proporcional à concentração de elétrons livres, n . Para um bom condutor, n é muito grande (10^{28} e/cm³); para um isolante, n é muito pequeno ($\sim 10^7$) e para um semicondutor, situa-se entre esses dois valores. Os elétrons de valência em um semicondutor não estão livres para se deslocarem como se estivessem em um metal, mas encontram-se capturados em uma ligação entre dois íons adjacentes.

A Tabela 15.5 apresenta as propriedades de alguns semicondutores (intrínsecos e extrínsecos).

Tabela 15.5 - Propriedades de semicondutores comuns (20°C).

Material	Descontinuidade e de energia, E_g		Mobilidades ($m^2/V.s$)		Condutividade intrínseca ($\Omega^{-1}.m^{-1}$)	Parâmetro celular, a (nm)
	(10^{-18} J)	(eV)	Elétron, μ_n	Buraco, μ_p		
Elementos						
C (diamante)	0,96	~6	0,17	0,12	$< 10^{-6}$	0,357
Silício	0,176	1,1	0,19	0,0425	5×10^{-4}	0,543
Germânio	0,016	0,7	0,36	0,23	2	0,566
Estanho (cinzento)	0,016	0,1	0,20	0,10	10^6	0,649
Compostos						
AlSb	0,26	1,6	0,02	-	-	0,613
GaP	0,37	2,3	0,019	0,012	-	0,545
GaAs	0,22	1,4	0,88	0,04	10^{-6}	0,565
GaSb	0,11	0,7	0,60	0,08	-	0,612
InP	0,21	1,3	0,47	0,015	500	0,587
InAs	0,058	0,36	2,26	0,026	10^4	0,604
InSb	0,029	0,18	8,2	0,17	-	0,648
ZnS	0,59	3,7	0,014	0,0005	-	-
SiC (hex)	0,48	3	0,01	0,002	-	-

Obs.: Ânions, com elétrons extras, são do tipo-negativo e cátions, com deficiência em elétrons, são do tipo-positivo.

Da Tabela 15.5 podemos tirar duas conclusões:

- A magnitude da descontinuidade de energia geralmente decresce quando nos deslocamos das posições mais altas para as mais baixas na tabela periódica (C \rightarrow Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn), ou (GaP \rightarrow GaAs \rightarrow GaSb), ou (AlSb \rightarrow GaSb \rightarrow InSb).
- A mobilidade dos elétrons em um dado semiconductor é muito maior que a mobilidade de buracos (lacunas) eletrônicos no mesmo semiconductor. Isto será importante quando se considera o uso de semicondutores do tipo “n” em contraste com os do tipo “p”.

Para concluir sobre semicondutores intrínsecos, o processo de transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução por energia térmica, se repete continuamente, sempre que o cristal esteja a $T > 0$ K. O equilíbrio resultante entre o processo térmico de formação de pares elétron - lacuna e o processo natural de recombinação, leva a uma concentração média desses portadores, a qual determina-se a condutividade elétrica intrínseca desses materiais naquela temperatura. Um aumento de temperatura leva à elevação dessa concentração média e a um aumento da condutividade por um comportamento inverso aos condutores.

A Tabela 15.6 fornece como dado complementar os valores dos portadores de carga por unidade de volume.

Tabela 15.6 - Propriedades elétricas de compostos semicondutores à temperatura de 300 K.

Grupo	Material	E _g (eV)	μ _n [m ² /(V.s)]	μ _p [m ² /(V.s)]	Parâmetro de rede	n _i transportadores/m ³
14	Si	1,10	0,135	0,048	5,4307	1,50x10 ¹⁶
	Ge	0,67	0,390	0,190	5,257	2,4x10 ¹⁹
13-15	GaP	2,25	0,030	0,015	5,450	
	GaAs	1,47	0,720	0,020	5,653	1,4x10 ¹²
	GaSb	0,68	0,500	0,100	6,096	
	InP	1,27	0,460	0,010	5,869	
	InAs	0,36	3,300	0,045	6,058	
	InSb	0,17	8,000	0,045	6,479	1,35x10 ²²
12-16	ZnSe	2,67	0,053	0,002	5,669	
	ZnTe	2,26	0,053	0,090	6,104	
	CdSe	2,59	0,034	0,002	5,820	
	CdTe	1,50	0,070	0,007	6,481	

Exemplo 1: Para o silício intrínseco à temperatura ambiente, a condutividade intrínseca é $4 \times 10^{-4} (\Omega \text{ m})^{-1}$, a mobilidade dos elétrons e lacunas é 0,14 e 0,048 m²/Vs, respectivamente. Calcule a concentração de elétrons e lacunas a temperatura ambiente.

$$n_n = n_p \quad \sigma = n |e| (\mu_e + \mu_h)$$

$$n = \frac{\sigma}{|e| (\mu_e + \mu_h)}$$

$$n = \frac{4 \times 10^{-4}}{(1,6 \times 10^{-19} \text{ C})(0,14+0,048 \text{ m}^2/\text{Vs})}$$

$$n = 1,33 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$$

Exemplo 2: O P é adicionado ao silício de alta pureza para dar uma concentração de 10^{23} e/m^3 de portadores de carga à temperatura ambiente. (a) Este material é tipo n ou tipo p? (b) Calcule a condutividade a temperatura ambiente assumindo que a mobilidade de μ_e e μ_h é a mesma que para o material intrínseco.

- (a) Todos esses 10^{23} são elétrons $> 10^{16}$ intrínsecos
 (b) $\sigma = n |e| \mu = (10^{23} \text{ m}^{-3})(0,14 \text{ m}^2/\text{Vs})(1,6 \times 10^{-19} \text{ C}) = 2240 (\Omega \text{ m})^{-1}$

Voltando a Tabela 15.6 devemos destacar aqui a grande mobilidade eletrônica e de buracos no GaAs comparada com os outros compostos e os elementos puros Si e Ge. Sabemos que isto é intrínseco à estrutura de bandas do GaAs, a qual permite a existência de elétrons de condução com massa efetiva pequena (ver o artigo “Gallium Arsenide Transistors”, por W. R. Frensley, em Scientific American, p. 68, August, 1987, v. 257, n. 2). Mais notável ainda é a mobilidade dos elétrons no InAs e InSb. Estas grandes mobilidades resultam em elevada condutividade elétrica.

15.6 Materiais semicondutores

Será útil lembrarmos a região da tabela periódica que envolve os materiais elementares ou compostos, semicondutores. A Tabela 15.7 abaixo mostra os grupos II, III, IV, V e VI em termos de valência, ou número de elétrons externos.

Tabela 15.7 - Elementos formadores dos compostos semicondutores: grupo, símbolo, nome e número atômico.

II B (12)	III A(13)	IV A(14)	V A(15)	VI A(16)
	B Boro 5	C Carbono 6	N Nitrogênio 7	O Oxigênio 8
	Al Alumínio 13	Si silício 14	P Fósforo 15	S Enxofre 16
Zn Zinco 30	Ga Gálio 31	Ge germânio 32	As Arsênio 33	Se Selênio 34
Cd Cádmio 48	In Índio 49	Sn Estanho 50	Sb Antimônio 51	Te Telúrio 52
Hg Mercúrio 80	Tl Tálio 81	Pb Chumbo 82	Bi Bismuto 83	Po Polônio 84

Nos compostos puros, semicondutores, o número médio de elétrons de valência por átomo deve ser quatro (como para o Si e o Ge puros). Assim, combina-se Ga (III) com As (V) ou Cd (II) com Te (VI).

Há numerosos compostos de diferentes elementos que são semicondutores. Um dos tipos principais de compostos semicondutores são os compostos MX, em que M é um elemento mais eletropositivo e X um elemento mais eletronegativo. Dentre os compostos MX, os grupos mais importantes são os compostos 13-15 e 12-16, formados por elementos adjacentes ao grupo 14 da tabela periódica (Figura 15.8). Os compostos semicondutores 13-15 consistem num elemento M do grupo 13, como Al, Ga e In, combinado com elementos X do grupo 15, como P, As e Sb. Os compostos 12-16 consistem num elemento M do grupo 12, como Zn, Cd e Hg, combinado com elementos X do grupo 16, como S, Se e Te.

	12	13	14	15	16
		13 Al	14 Si	15 P	16 S
30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	
48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	
80 Hg					

Figura 15.8 - Parte da tabela periódica que contém os elementos usados na formação de compostos semicondutores 13-15 e 12-16 do tipo MX.

Observando a Tabela 15.6 podemos analisar algumas tendências observando-se essa tabela:

- O aumento da massa de um composto dentro de uma família, que ocorre descendo ao longo das colunas da tabela periódica, provoca a diminuição do hiato de banda de energia, o aumento da mobilidade dos elétrons (exceções GaAs e GaSb) e o aumento do parâmetro de rede. Os elétrons dos átomos maiores e mais pesados têm, em geral, maior liberdade de movimento e estão menos fortemente ligados aos respectivos núcleos, tendo por isso tendência a ter menores hiatos de banda e maiores mobilidades dos elétrons.
- Se percorrermos a tabela periódica desde os elementos do grupo 14 até aos materiais 13-15 e 12-16, o aumento progressivo do caráter iônico faz com que aumentem os hiatos de energia e diminua a mobilidade dos elétrons. O aumento da ligação iônica provoca uma ligação mais forte dos elétrons aos respectivos centros iônicos positivos; por isso, os compostos 12-16 têm hiatos de banda maiores do que os compostos 13-15. O arseneto de gálio é o mais importante dos compostos semicondutores e é utilizado em muitos dispositivos eletrônicos. O GaAs tem sido usado desde há muito tempo para componentes de circuitos de micro-ondas. Hoje em dia, muitos circuitos integrados digitais são feitos de GaAs. Infelizmente, a maior limitação da tecnologia GaAs é que o rendimento de circuitos integrados complexos é muito menor do que com o silício, devido sobretudo ao fato de o GaAs conter mais defeitos no material de base do que o silício. Não obstante, a utilização de GaAs está aumentando e há muita investigação em curso nesta área.

Exemplo 3: (a) Calcule a velocidade de arraste dos elétrons no germânio à temperatura ambiente e quando a magnitude do campo elétrico é de 1000 V/m. (b) Sob essas circunstâncias, quanto tempo um elétron leva para se deslocar transversalmente através de uma distância de 25 mm de cristal?

(a) Com o uso da tabela 15.6, a mobilidade do elétron para o germânio é de $0,38\text{m}^2 / \text{V} - \text{s}$

$$v_d = \mu_e E = (0,38\text{m}^2 / \text{V} - \text{s})(1000\text{V} / \text{m}) = 380\text{m} / \text{s}$$

$$(b) t = \frac{S}{Vd} = \frac{25 \times 10^{-3}}{380} = 6,58 \times 10^{-5} \text{ s}$$

15.6.1 Estrutura cristalina

Os elementos químicos puros mais usados como semicondutores em dispositivos eletrônicos são o Si e o Ge, do grupo IV, apresentam estrutura cúbica cristalina do diamante que consiste em uma repetição tridimensional de uma célula primitiva que é um tetraedro. Devido a característica covalente da ligação química, o poliedro de ligação (de coordenação) é tetraédrico. A Figura 15.9 mostra este arranjo atômico.

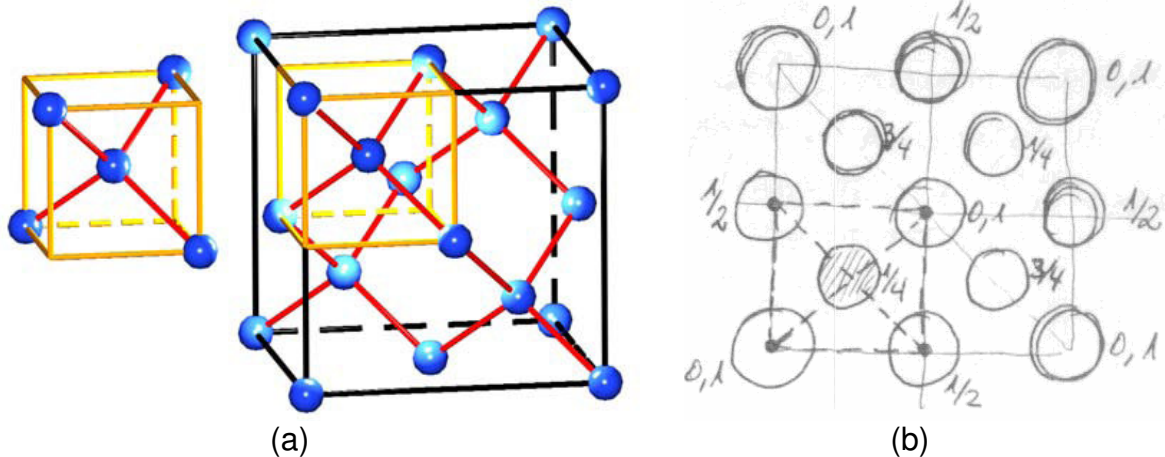


Figura 15.9 - Estrutura cúbica do diamante na qual se cristaliza o Si e o Ge. Em (a) visão explodida, em perspectiva, destacando a coordenação tetraédrica do átomo. Em (b) esquematiza-se a projeção de todos os átomos sobre o plano da base na qual os números indicam as alturas dos átomos relativamente a altura do cubo.

Alguns compostos covalentes do grupo IV são semicondutores e outros isolantes. O carbeto de silício, SiC, acima de 500 °C é um semicondutor intrínseco, quando puro. A adição de Al o converte em tipo-p e o N o torna tipo-n. O SiC apresenta uma estrutura cristalina cúbica similar aquela do diamante.

Os compostos formados entre os elementos dos grupos III e V como o GaAs, apresentam estrutura cristalina cúbica como o sulfeto de zinco, ZnS (esfalerita). Esta estrutura é similar aquela do diamante, sendo que o Zn entra no lugar dos quatro carbonos interiores, ou seja, ocupando assim a metade dos lugares intersticiais tetraedrais com relação à rede do S. A Figura 15.10 mostra em projeção e em perspectiva esta estrutura.

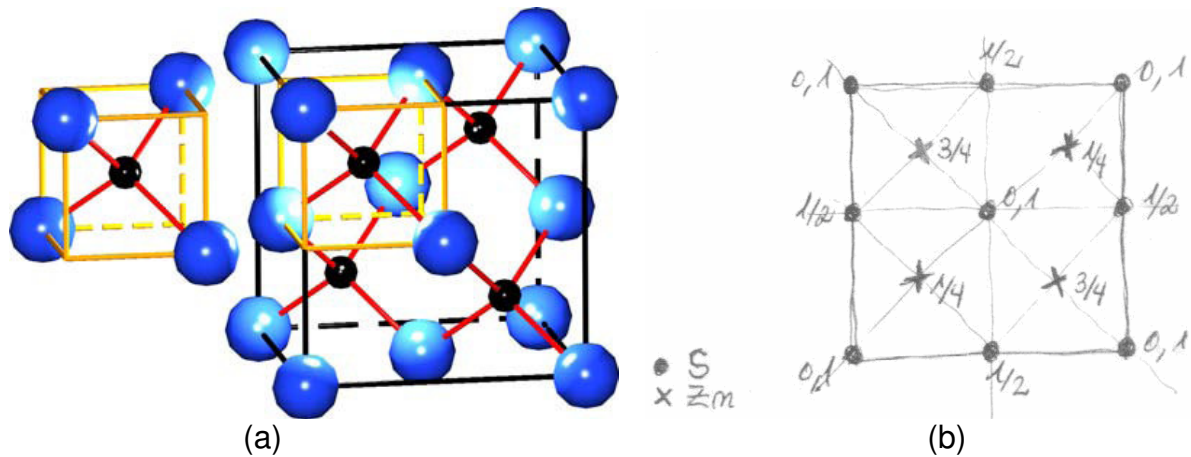


Figura 15.10 - Estrutura cristalina da blenda de zinco ZnS (cúbico): (a) perspectiva, (b) projeção sobre o plano de base. Para o GaAs os átomos de gálio correspondem as esferas maiores (arsênio as menores). A estrutura é similar aquela do diamante.

A Tabela 15.8 a seguir mostra alguns compostos e elementos de estruturas semelhantes e que apresentam características também semelhantes, além de que os compostos apresentam intervalos de energia proibida maiores do que os semicondutores elementares.

Tabela 15.8 - Comparação entre os compostos II-V e os semicondutores elementares do ponto de vista estrutural.

	Si	AIP	Ge	GaAs	Sn (cinza)	InSb
Parâmetro de rede (Å)	5,42	5,42	5,62	5,63	6,46	6,48
Distância interatômica (Å)	2,42	2,34	2,44	2,44	2,80	2,80
Largura da banda proibida (eV)	1,1	3,0	0,72	1,34	0,08	0,11

A vantagem das bandas proibidas largas é que a condução intrínseca (a qual torna inútil a aplicação do semicondutor) é deslocada para temperaturas mais elevadas. Por exemplo, o Ge se torna intrínseco a 100 °C, o Si a 200 °C, os compostos de AIP e AsGa exigem temperaturas ainda maiores. Outro aspecto importante é que se deseja operar os semicondutores sempre na região do patamar da densidade de portadores, pois assim os dispositivos se tornam estáveis com relação à temperatura. Intervalos de energia proibida estendem a região do patamar para temperaturas mais elevadas.

A adição de Ge ao GaAs pode gerar tanto um semicondutor tipo-p como tipo-n, dependendo se o Ge substitui o As (V por IV) ou se substitui o Ga (III por IV), respectivamente. Assim, a dopagem de compostos torna mais flexível à obtenção de tipos diferentes.

Outros compostos formados por elementos dos grupos II e VI podem gerar isoladores assim como semicondutores. Os exemplos mais comuns são: CdS ($E_g = 2,45$ eV), CdSe ($E_g = 1,8$ eV) e CdTe ($E_g = 1,45$ eV). O CdTe apresenta a estrutura

crystalina da esfalerita (ZnS, cúbico), a qual já vimos antes. O CdS e o CdSe se cristalizam com a estrutura da wurtzita (ZnS, hexagonal). Nesta estrutura, o enxofre ocupa os pontos de uma rede hexagonal compacta e o zinco ocupa a metade dos lugares tetraedrais (coordenação 4), ou seja, ocupa, por exemplo, apenas os tetraedros virados para cima. A Figura 15.11 a seguir mostra em projeção sobre o plano basal as respectivas posições atômicas.

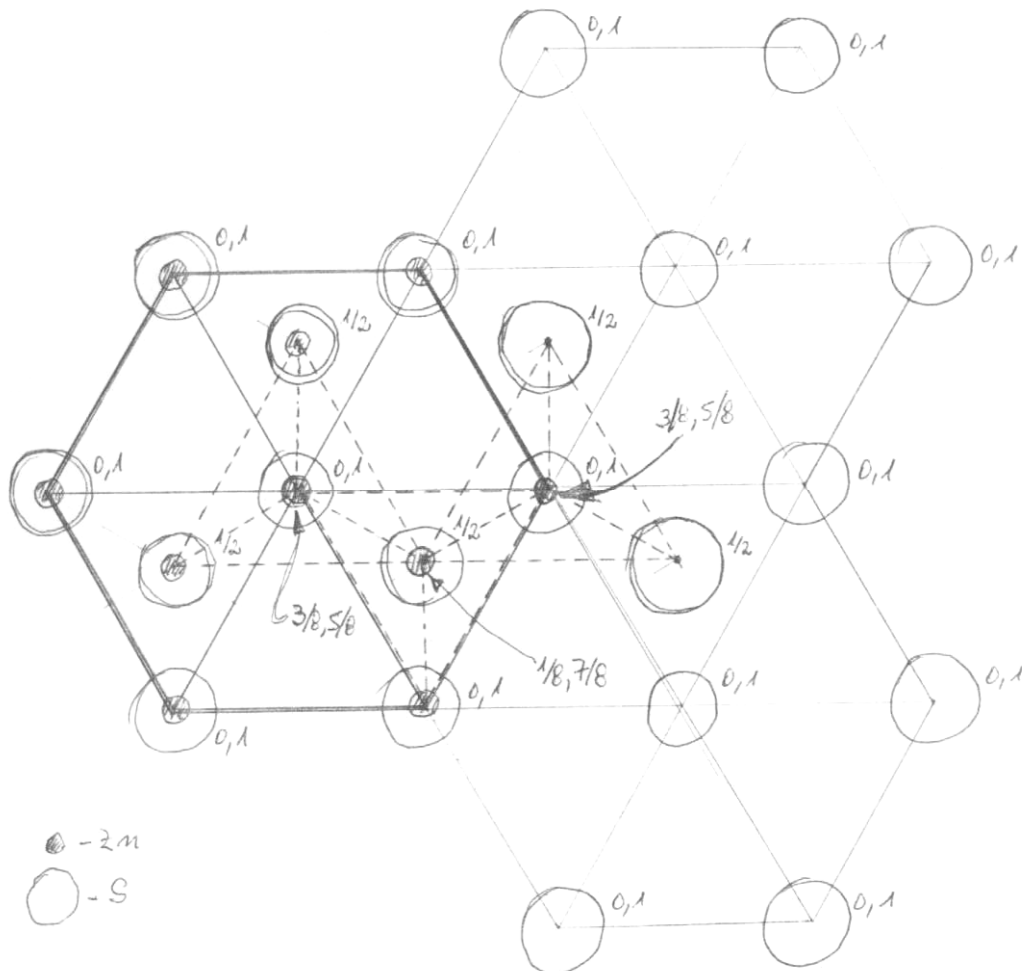


Figura 15.11 - Estrutura da wurtzita, ZnS (hexagonal).

Numa célula existe associado: $\frac{12}{6} + \frac{2}{2} + \frac{3}{1} = 6$ pontos da rede $\Rightarrow 6 - S$;

$\frac{8}{1} + \frac{12}{3} = 12$ lugares intersticiais tetraedrais dos quais 6 são orientados para cima e 6 para baixo. Portanto, o Zn pode ocupar, por exemplo, todos os tetraedros orientados para cima $\Rightarrow 6 - Zn$. Ou seja, nas arestas verticais, na altura $\frac{5}{8} \Rightarrow 2 Zn$, no eixo do prisma, na altura $\frac{5}{8} \Rightarrow 1 Zn$ e nos vértices de três triângulos, na altura $\frac{1}{8} \Rightarrow 3 Zn$, num total de 6 Zn.

No CdS, a largura da banda proibida corresponde a uma frequência típica da região do visível no espectro eletromagnético

($2,45\text{eV} = h \cdot \nu \Rightarrow \nu = 5,91 \times 10^{14} \text{ Hz} \Rightarrow \lambda = 5074 \text{ \AA} \Leftrightarrow$ região do verde). Assim este semiconductor tem aplicações importantes e úteis com relação à medição de luz, por exemplo, já que fóton com esse valor de energia podem provocar a transição de elétrons da banda de valência para a de condução.

Em geral, compostos IV-VI, principalmente envolvendo S, Se e Te com o Pb são úteis como detectores de infravermelho já que os intervalos de energia proibida são, respectivamente, de: 0,37, 0,27 e 0,33 eV.

Muitos óxidos apresentam características semicondutoras. Um bom exemplo é o ZnO com banda proibida de 3,3 eV. A adição de Zn, por aquecimento em vapor de zinco, cria excesso de zinco intersticial na rede do oxigênio, que é facilmente ionizável, injetando elétrons na banda de condução e portanto tornando-o tipo-n.

Uma analogia a isto, de tipo-p, é o caso do óxido cuproso, Cu_2O . A extração de um íon de Cu arrasta consigo um elétron da banda de valência (neutralidade) e a ligação insaturada de oxigênio funciona como um nível receptor.

Assim, estes são dois exemplos de semicondutores cujo excesso de um dos portadores é conseguido por pequenos desvios da estequiometria. Pode-se denominar como no caso do óxido de zinco, como um semiconductor de excesso (Zn_{1+x}O) e no caso do óxido cuproso, de semicondutores de déficit (Cu_{2-x}O). Abaixo são mostrados os correspondentes esquemas de energia.

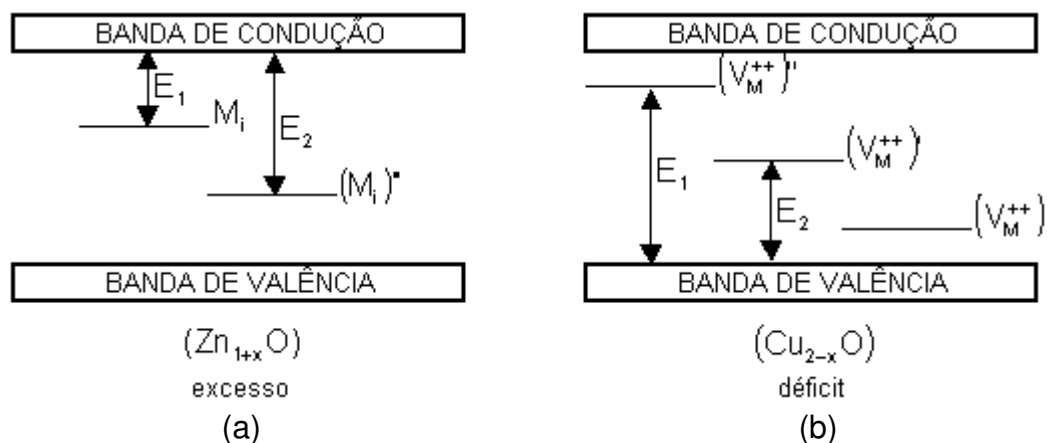


Figura 15.12 - Esquemas de energia (a) óxido de zinco e (b) óxido cuproso.

Simbologia: M_i – intersticial metálico; M_i^+ - intersticial ionizado positivamente; $(M_i^+)^{\bullet}$ - intersticial com falta de elétron associado; V_M – valência de metal; $(V_M^+)^{\bullet}$ - valência de íon metálico com um elétron associado.

No caso de óxidos de metal de transição, o problema é mais complicado devido aos níveis d semipreenchidos. Em princípio, os óxidos destes metais deveriam ser isolantes, já que a banda 2p do oxigênio se torna preenchida pela transferência de elétrons do elemento metálico. Assim em princípio ter-se-ia bandas cheias e vazias, caracterizando um isolante. Sabe-se, porém que nos metais de transição as bandas 3d e 4s se superpõem e isto causa efeitos importantes.

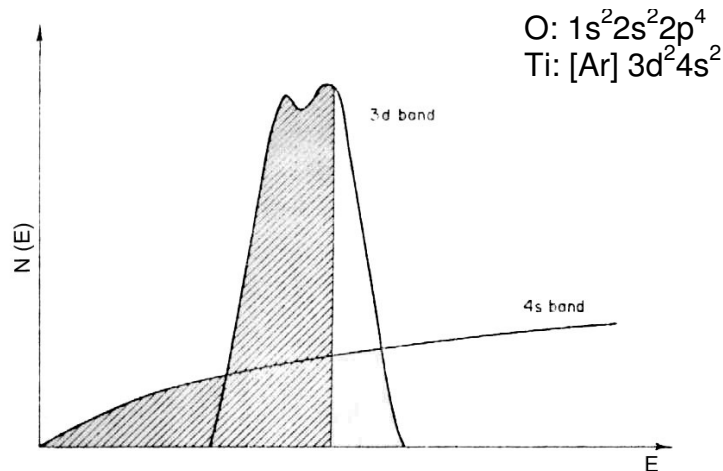


Figura 15.13 – Superposição de bandas 3d e 4s no óxido de titânio

Assim, vejamos o caso dos óxidos de titânio da Figura 15.13. O TiO apresenta características de propriedade metálica, porque aqui o Ti apresenta valência +2 e assim os dois elétrons 3d são transferidos para a banda 2p do oxigênio. Assim, embora a banda 3d do Ti esteja vazia, esta se superpõe com a 4s do Ti. Já no TiO₂, a valência do Ti é +4, o que na transferência da ligação iônica, o Ti doa todos os elétrons 3d e 4s para a banda 2p do oxigênio. Agora temos a banda 2p do oxigênio totalmente cheia e a banda superposta 3d-4s do Ti totalmente vazia, o que o torna um isolante. Desvios na estequiometria ideal podem produzir buracos na banda 2p do oxigênio, ou elétrons de condução na banda 3d do Ti, convertendo o TiO₂ num semiconductor extrínseco.

Para concluir, observa-se características semicondutoras em hidrocarbonetos aromáticos, tal como no antraceno (C₆H₄:Cl:C₆H₂) e alguns polímeros de cadeia longa. Neste caso é necessário que as moléculas atuem umas sobre as outras provocando a formação de bandas. As larguras de banda proibida dos semicondutores orgânicos alcançam valores de até alguns poucos elétron-Volts. Em alguns casos a condutibilidade é quase metálica e as mobilidades bastante pequenas.

Exemplo 4: Sabe-se que um semiconductor do tipo n possui uma concentração eletrônica de $3 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$. Se a velocidade de arraste do elétron é de 100 m/s em um campo elétrico de 500 V/m, calcule a condutividade do material.

$$\mu_e = \frac{v_d}{E} = \frac{100}{500} = 0,2 \text{ m}^2 / \text{V} - \text{s}$$

$$\sigma = n |e| \mu_e = (3 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}) (1,602 \times 10^{-19} \text{ C}) (0,20 \text{ m}^2 / \text{V} - \text{s}) = 0,096 (\Omega - \text{m})^{-1}$$

15.7 Variação da mobilidade com a temperatura

As mobilidades dos portadores nos semicondutores são influenciadas principalmente pelas impurezas e pela temperatura. Impurezas ionizadas assim como fônons alteram a periodicidade da rede e, deste modo, funcionam como centro de espalhamento para os portadores. Um aumento de temperatura ocasiona um número maior de espalhamento dos portadores pelos fônons e, conseqüentemente, uma diminuição da mobilidade. Em baixas temperaturas, a vibração da rede (fônons) não é suficientemente intensa para influenciar

significativamente no deslocamento dos portadores, e a principal causa limitadora da mobilidade são os átomos das impurezas existentes no material. Esse efeito é tanto mais pronunciado quanto menor for a temperatura, visto que a probabilidade de ocorrer espalhamento pelas impurezas ionizadas é tanto maior quanto menor for a velocidade do portador espalhado. Deste modo, o aumento da concentração de impurezas leva a uma diminuição na mobilidade a baixas temperaturas. A Figura 15.14 mostra a dependência da mobilidade com a temperatura para três amostras: uma pura e duas com diferentes concentrações de impurezas.

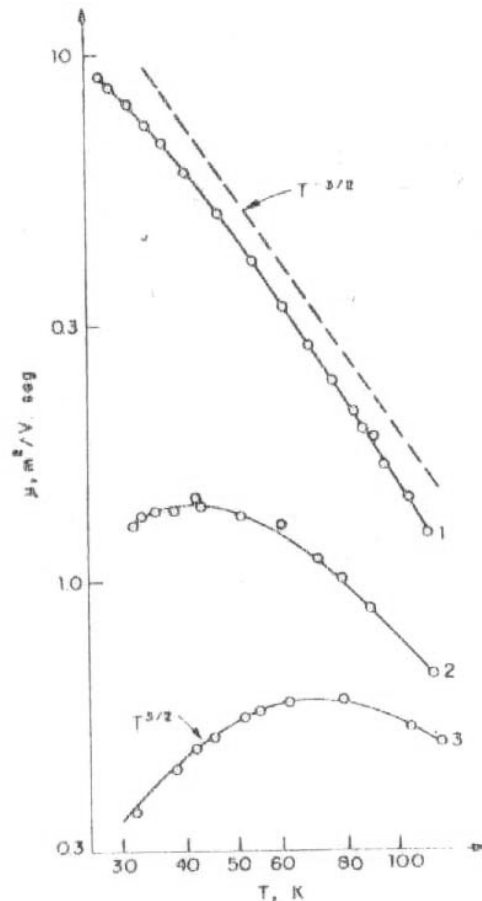


Figura 15.14 - Mobilidade dos portadores em função da temperatura. A amostra 1 é pura (intrínseca) $\mu \propto T^{-3/2}$, não se observando espalhamento pelas impurezas. As amostras 2 e 3 não são puras, sendo que a 3 possui uma concentração maior de impurezas.

Pode-se observar que, a baixas temperaturas predomina o termo $T^{3/2}$, cujas responsáveis são as impurezas. A altas temperaturas, a mobilidade varia com $T^{-3/2}$, devido aos espalhamentos causados pelos fônons. Para semicondutores intrínsecos, ou muito puros, esse termo predomina em qualquer temperatura.

A resistividade total dos semicondutores pode ser obtida pela expressão:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{e(\mu_e n_e + \mu_i n_i)} \quad (15.4)$$

Essa resistividade total é a soma da resistividade por fônons e por impurezas, tal como para os condutores (regra de Matthiessen).

15.7.1 Efeito da temperatura na concentração dos portadores livres

Pode-se observar que a condutividade (ou resistividade) de um semiconductor depende tanto das mobilidades dos portadores como da concentração destes. Esta concentração, por sua vez, é também dependente da temperatura, já que os elétrons são excitados termicamente para a banda de condução ou níveis de impurezas. Com auxílio do conceito de nível de Fermi, pode-se obter uma descrição quantitativa dessa dependência.

A Figura 15.15 mostra a concentração de portadores em função do inverso da temperatura absoluta para três semicondutores intrínsecos hipotéticos com larguras da banda proibida de 0,5, 1,0 e 2,0 eV. O eixo das coordenadas está representado em escala logarítmica.

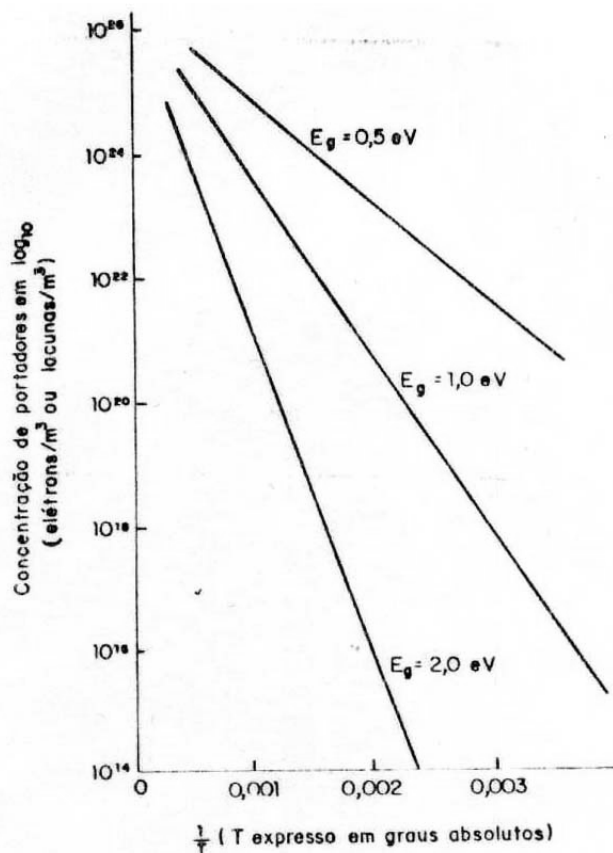


Figura 15.15 - Variação da concentração de portadores livres por metro cúbico em função do inverso da temperatura absoluta, para três valores de E_g .

A variação da condutividade com a temperatura para um semiconductor intrínseco, nos casos onde μ_e e μ_i se modificam lentamente com a temperatura, deve ter um desenvolvimento semelhante ao da Figura 15.15. Essa variação, obtida de dados experimentais reais, é mostrada na Figura 15.16 para alguns semicondutores intrínsecos. A mesma figura mostra também os resultados obtidos para um metal (condutor), no caso a platina.

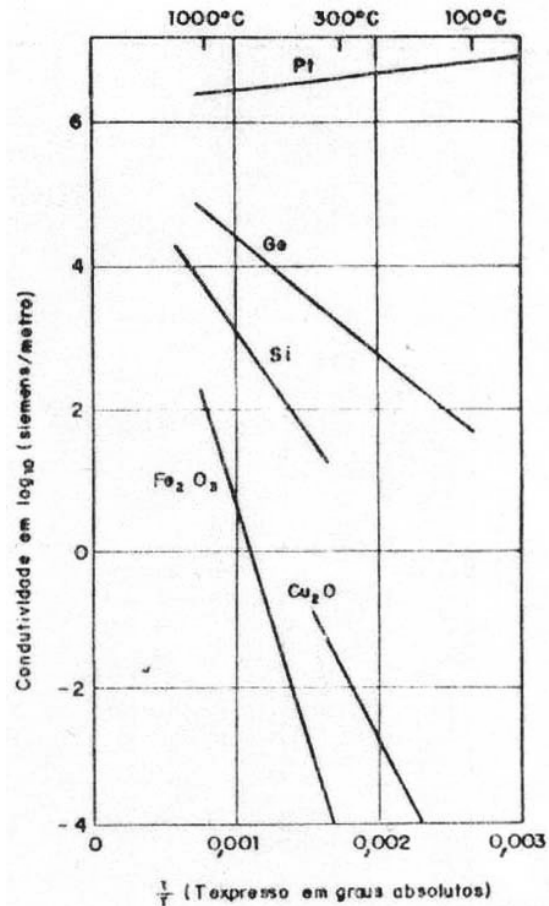


Figura 15.16 - Variação da condutividade com o inverso da temperatura absoluta, para alguns semicondutores intrínsecos.

É importante observar que no intervalo de temperatura onde a condutividade do metal decresce por um fator 2, a condutividade do silício cresce de 10^3 , a do Cu_2O de 10^4 e a do Fe_2O_3 de 10^6 . Este resultado mostra claramente como a condutividade dos semicondutores é muitas vezes mais sensível à temperatura que a dos metais.

A aplicação da estatística de Fermi para o cálculo da concentração de portadores em semicondutores tipo n e p exige uma análise mais complicada porque a posição do nível de Fermi no diagrama de bandas de energia é dependente da temperatura. Consideremos, por exemplo, o diagrama de bandas de um material tipo n, como mostra a Figura 15.17.

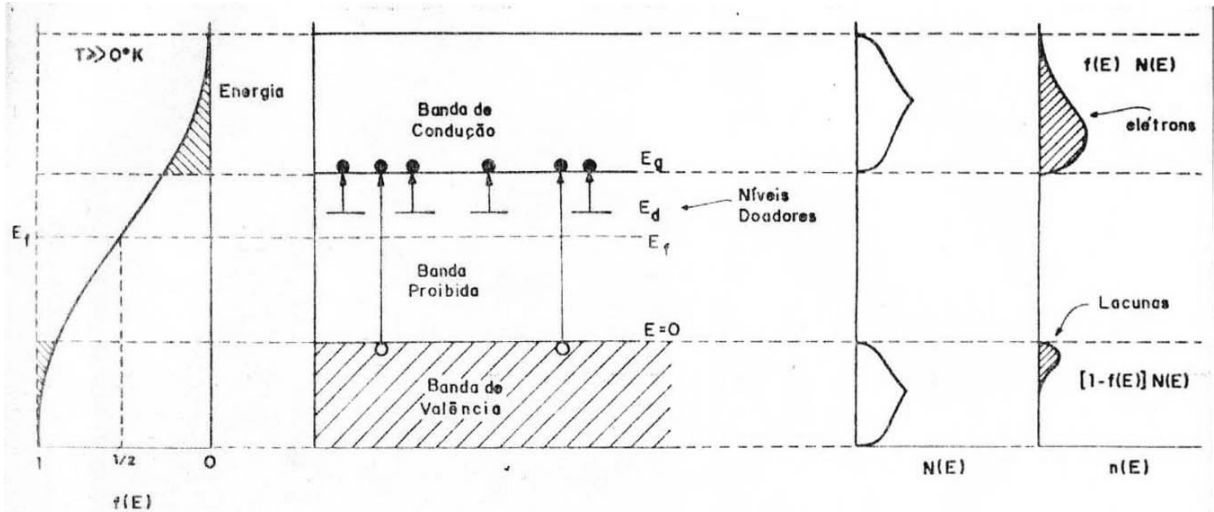


Figura 15.17 - Em um semiconductor tipo-n, a zero Kelvin, o nível de Fermi se encontra no centro da região entre os níveis doadores e o extremo inferior da banda de condução. Com o aumento da temperatura, ele se desloca em direção ao centro da banda proibida.

Para se ter uma idéia da dependência do nível de Fermi com a temperatura, observamos a Figura 15.18. Nela consideramos seis temperaturas, a partir do 0 K, onde ocorrem processos comuns a todos os semicondutores tipo-n.

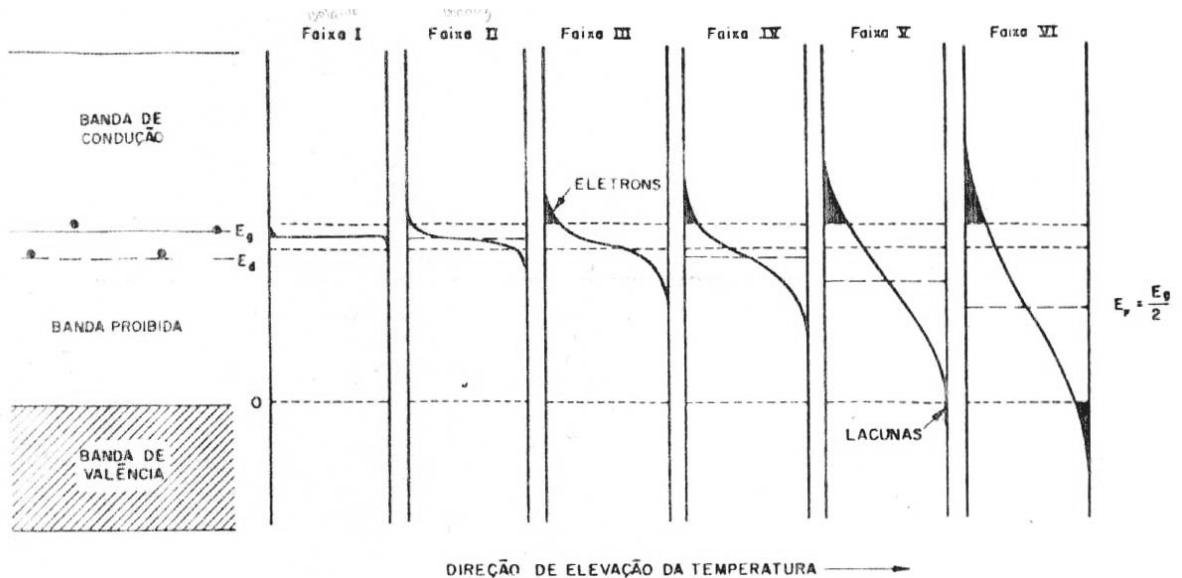


Figura 15.18 - Em semicondutores tipo-n, quando a temperatura se eleva a partir do 0 K, o nível de Fermi se desloca em direção ao centro da banda proibida. Quando a temperatura é suficientemente alta o material torna-se intrínseco ($E_F = \frac{E_g}{2}$).

- Com a temperatura próxima do zero absoluto, o nível de Fermi se encontra na região central do intervalo entre os níveis doadores e o extremo inferior da banda de condução. O material quase não tem portadores livres, se comportando como isolante.
- A uma temperatura $T_1 > 0$ K, a função de Fermi se amplia de modo a se sobrepor aos níveis inferiores da banda de condução. Elétrons são excitados

dos níveis doadores para a banda de condução. A condutividade do material se eleva e o nível de Fermi se desloca em direção a E_d .

- À temperatura $T_2 > T_1$, metade dos níveis doadores estão ionizados (vazios). Pela própria definição, o nível de Fermi a esta temperatura coincide com o nível dos doadores ($E_F = E_D$).
- A temperatura é suficientemente elevada, de modo a ionizar todos os doadores e o nível de Fermi está abaixo dos níveis doadores. Quando E_F está $3kT$ abaixo de E_d , os doadores já estão ionizados em mais de 95%. Dependendo do grau de concentração das impurezas doadoras, nesta temperatura a condutividade de material pode ser razoavelmente alta.
- Com o aumento da temperatura, o nível de Fermi continua a se deslocar e a função de Fermi se alarga, até que seu limite inferior começa a penetrar significativamente nos níveis superiores da banda de valência. Quando isso ocorre, os elétrons dessa banda começam a ser ativados para a banda de condução, com conseqüente produção de lacunas.
- Elevando-se ainda mais a temperatura, cada vez mais elétrons são ativados através da banda proibida, aumentando a concentração de elétrons na banda de condução e de lacunas na banda de valência. A uma temperatura suficientemente elevada, quando o número de elétrons ativados a partir da banda de valência é muito superior àqueles fornecidos pelos doadores, o material torna-se intrínseco.

A concentração de elétrons em função do inverso da temperatura é mostrada na Figura 15.19, para um semiconductor hipotético do tipo-n tendo $E_g = 2,0$ eV, $E_d = 1,8$ eV e $N_d = 10^{20}$ doadores/ m^3 (concentração de impurezas doadoras).

Na Figura 15.19 estão indicadas as temperaturas de I a VI, já discutidas, e pode-se observar três regiões principais, identificadas por dominado por impurezas, de transição e intrínseca. Pode-se observar que na região de transição a concentração de elétrons praticamente permanece constante e igual a ND_d . A Figura 15.19 mostra como a extensão e a disposição dessas três regiões dependem da concentração de impurezas existente no semiconductor. Quando essa concentração é elevada, a região dominado por impurezas se alonga, a região de transição diminui em extensão e o início do comportamento intrínseco é deslocado para temperaturas mais elevadas.

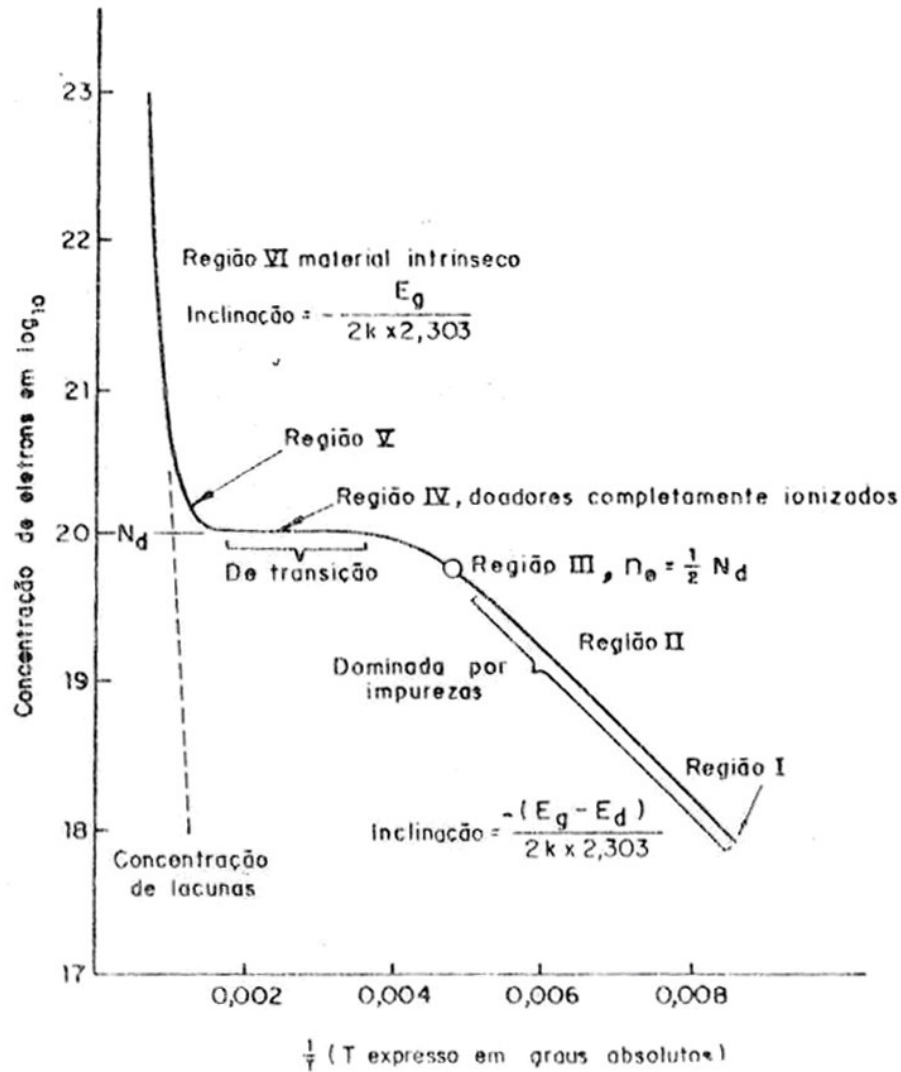


Figura 15.19 - Variação da concentração de elétrons na banda de condução para um semicondutor tipo-n, com $E_g = 2,0$ eV, $E_d = 1,8$ eV e $N_d = 10^{20}$ doadores/m³.

15.7.2 Efeito da temperatura na condutividade de semicondutores

Vimos que a condutividade dos condutores metálicos diminui com o aumento da temperatura (Figura 15.20), contrariamente nos semicondutores, esta incrementa. A causa dessa tendência já foi explicada no item acima pela dependência do número de portadores com a forma da função de Fermi Dirac.

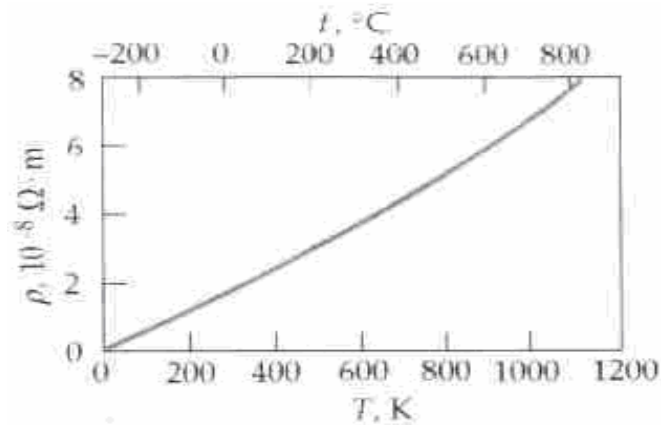


Figura 13.20 - Gráfico da resistividade ρ do cobre versus temperatura.

A natureza precisa de condutividade dos semicondutores ser uma função de T , $\sigma = \sigma(T)$ se deriva de que a produção de portadores é um processo termicamente ativado, para este mecanismo a densidade de portadores se incrementa exponencialmente com a temperatura, isto é,

$$n \propto e^{\frac{-E_g}{2kT}} \quad (15.6)$$

Aqui E_g é a separação entre as bandas e T a temperatura absoluta. Este mecanismo representa outro fenômeno no qual a rapidez do processo apresenta comportamento de Arrhenius. Observe o fator de 2 no expoente da Equação 15.6, ele surge pelo fato que cada promoção térmica produz um par elétron-lacuna. Já a condutividade para um semicondutor foi dada na Equação 15.4.

$$\sigma = n_n \cdot q \cdot \mu_n + n_l \cdot q \cdot \mu_l \quad (15.4)$$

Assim $\sigma(T)$ está determinada por n e μ_n e μ_l . Da mesma forma que para os condutores, a mobilidade diminui com o aumento de T , mas o crescimento exponencial de n domina a dependência geral com a T o qual permite escrever,

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_g}{2kT}} \quad (15.7)$$

σ_0 é a constante pré-exponencial do tipo associado às equações de Arrhenius. Fazendo o \ln em ambos os lados da Equação acima:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_g}{2kT} \quad (15.8)$$

Segundo essa Equação, obtemos uma linha reta de $\ln \sigma$ vs T^{-1} com inclinação $-\frac{E_g}{2k}$ (ver Figura 15.21).

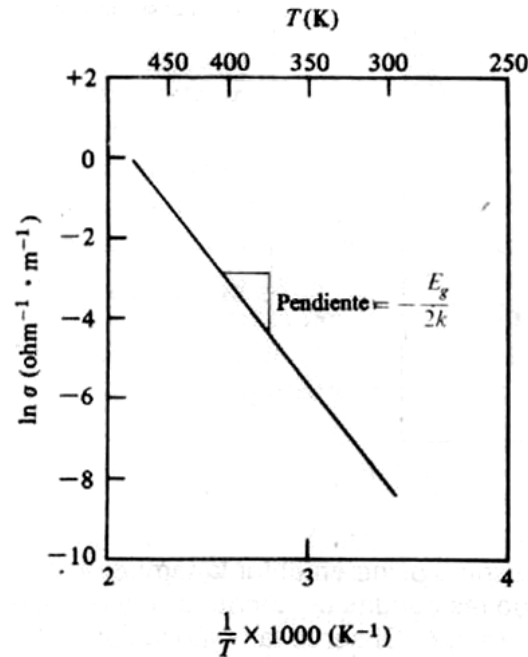


Figura 15.21 - Gráfico de Arrhenius dos dados de condutividade elétrica para o silício.

Exercício 1: Calcule a condutividade do germânio a 200 °C com os dados da Tabela 15.5.

15.7.3 Efeito da temperatura na semicondução extrínseca tipo n

Como discutido acima, há duas possibilidades de semicondução extrínseca, tipo n e tipo p. Na Figura 15.22a é mostrada uma pequena porção da tabela periódica em torno do silício para a produção de silício extrínseco. Na Figura 15.23 é mostrado o diagrama de níveis destacando-se a localização do nível doador, E_d , no caso do semiconductor tipo n. A comparação da função de Fermi, $f(e)$, com a estrutura da banda de energia para um semiconductor tipo n é dada na figura 15.24. A barreira de energia que deve superar-se para formar um elétron de condução ($E_g - E_d$) é substancialmente menor daquela do semiconductor intrínseco. Já que os portadores majoritários são elétrons a condutividade pode expressa como:

$$\sigma = nq\mu_e \quad (15.9)$$

Aqui n é o número de elétrons devido ao dopante dos átomos do grupo VA, por exemplo. A semicondução extrínseca tipo n é outro processo termicamente ativado e pode expressar-se segundo a Equação:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-(E_g - E_d)/kT} \quad (15.10)$$

Não há um fator de 2 no expoente porque neste caso a ativação térmica produz um único portador de carga.

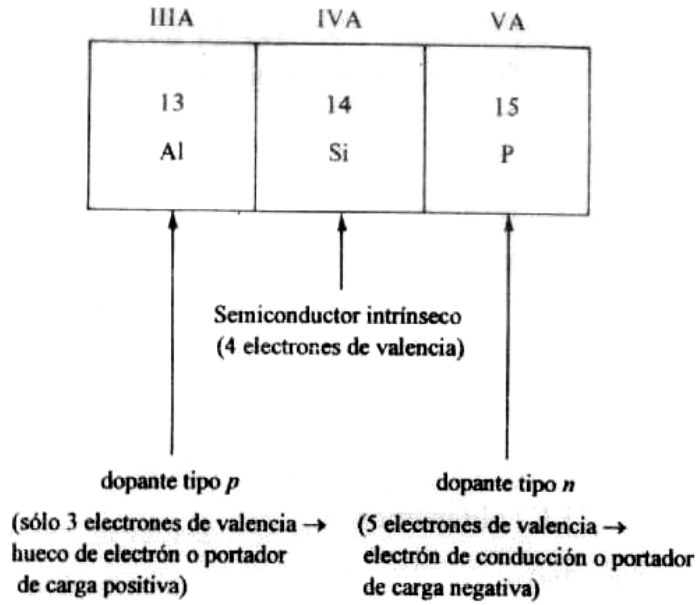


Figura 15.22 - Uma pequena seção da tabela periódica. O silício do grupo IVA, é um semiconductor intrínseco. Ao adicionar uma pequena quantidade de fósforo do grupo VA surgem elétrons extras. O fósforo é um dopante tipo n. Da mesma forma, o alumínio é um dopante tipo p por ter uma deficiência de elétrons de valência.

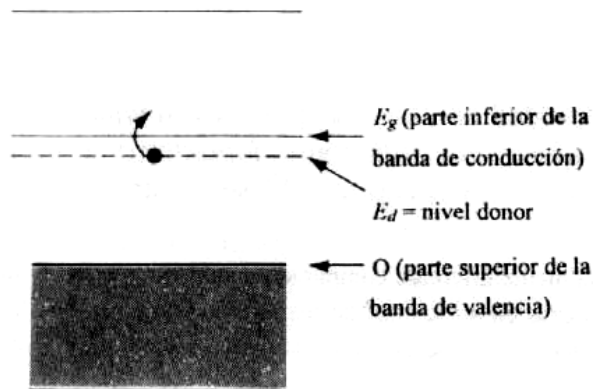


Figura 15.23 - Estrutura da banda de energia de um semiconductor tipo n.

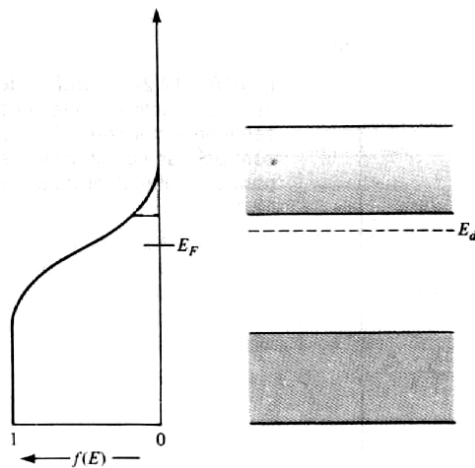


Figura 15.24 - Comparação da função de Fermi, $f(e)$, com a estrutura da banda de energia para um semiconductor tipo n.

Aplicando o \ln à Equação 15.10 tem-se o gráfico de Arrhenius da Figura 15.25. Entretanto a faixa de temperatura da semicondução extrínseca tipo n é limitada, isso pode ser comprovado observando a Figura 15.26. Os elétrons de condução proporcionados pelos átomos do grupo VA são mais fáceis de serem produzidos termicamente do que os elétrons de condução a partir do processo intrínseco. Entretanto o número de elétrons extrínsecos pode não ser maior que o número de átomos dopantes (1 elétron por átomo). Como resultado o gráfico de Arrhenius da Figura 15.26 tem um limite superior que corresponde a Temperatura na qual todos os elétrons extrínsecos já foram promovidos para a banda de condução.

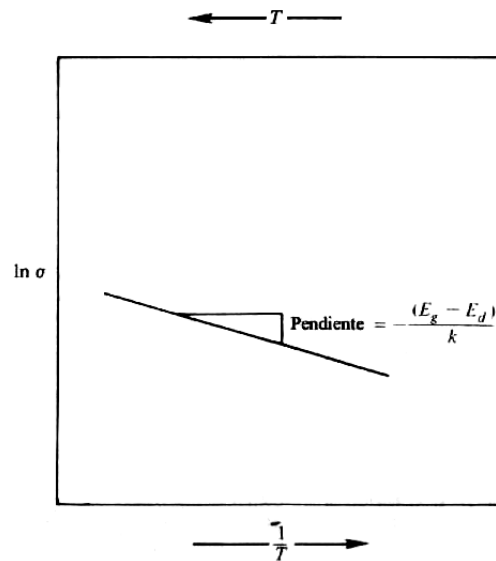


Figura 15.25 - Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica para um semicondutor tipo n.

Assim o processo apresenta um limite superior de temperatura para o processo extrínseco, até atingir a “faixa de esgotamento”. O mesmo é ilustrado na fig. 15.26. A baixas temperaturas (valores grande de $1/T$) domina o comportamento extrínseco. A faixa de esgotamento é uma região quase horizontal na qual o número de portadores de carga é fixo (igual ao número de átomos dopantes). Conforme continua elevando-se a temperatura, a condutividade devida ao material intrínseco (silício puro), chega a ser muito maior que a devida aos portadores de carga extrínsecos (Figura 15.26). A faixa de esgotamento é um conceito útil para os engenheiros que desejam minimizar a necessidade de compensação de temperatura em circuitos elétricos. Esta faixa de condutividade é quase constante com a temperatura.

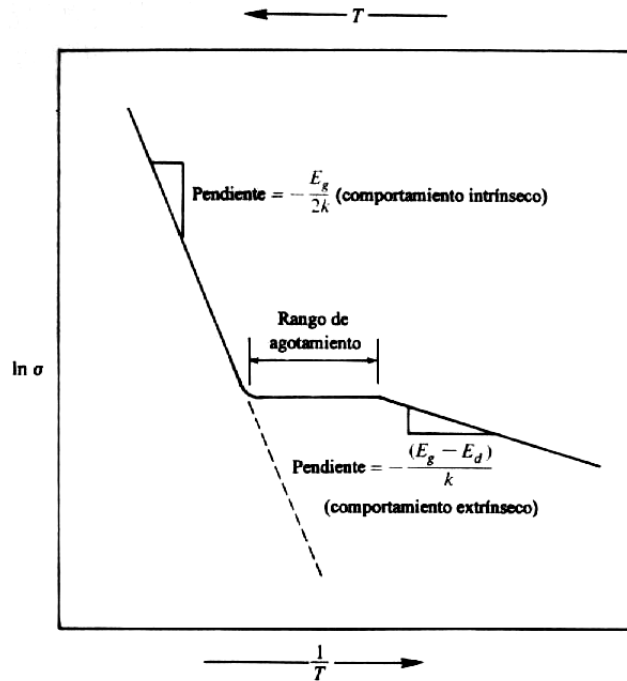


Figura 15.26 - Gráfico de Arrhenius para a condutividade elétrica para um semicondutor tipo n, numa faixa de temperatura superior aquela da Figura 15.25.

15.7.4 Efeito da temperatura na condução extrínseca tipo p

Quando um átomo do grupo IIIA (por exemplo, o Al) se combina em solução sólida com o silício, tem apenas três elétrons de valência, um a menos do que o necessário para se ligar aos quatro átomos de silício adjacentes. A Figura 15.27 mostra o resultado para a estrutura de banda de energia do silício em um nível acceptor próximo da banda de valência. Um elétron da banda de valência do silício pode ser facilmente promovido a este nível gerando um vacância de elétron (um portador de carga positiva). Assim como no material tipo n, a barreira de energia para formar um portador de carga (E_a) é muito menor que no material intrínseco (E_g). A posição relativa da função de Fermi se desloca para abaixo (Figura 15.28). A equação de condutividade adequada é

$$\sigma = nq\mu_h \quad (15.11)$$

onde n é a densidade das lacunas de elétrons.

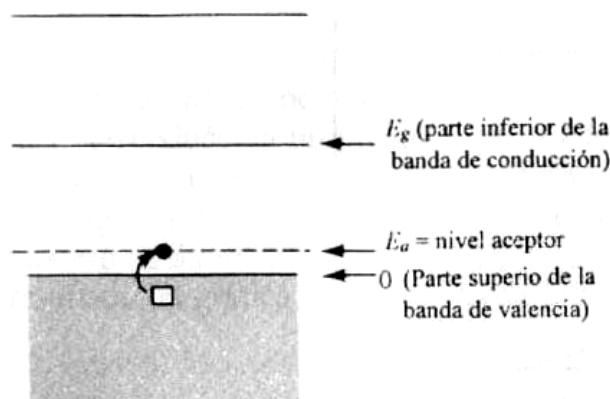


Figura 15.27 - Estrutura da banda de energia de um semicondutor tipo p.

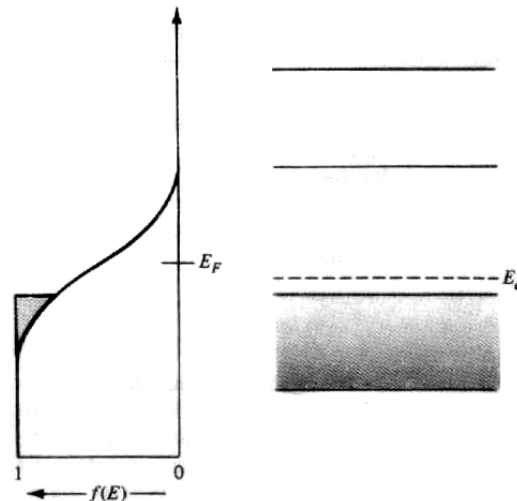


Figura 15.28 - Comparação da função de Fermi com a estrutura da banda de energia para um semiconductor tipo p.

A equação de Arrhenius para os semicondutores tipo p é

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT} \quad (15.12)$$

onde os termos da Equação 15.10 se aplicam novamente e E_a se define na Figura 15.27. Igual como na Equação 15.10, não há um fator 2 no expoente devido a que se participa um só portador de carga (positiva). A Figura 15.29 mostra o gráfico de Arrhenius de $\ln \sigma$ versus $1/T$ para um material tipo p. Isto é totalmente similar a Figura 15.26 para os semicondutores tipo n. Essa porção na condutividade entre as regiões extrínseca e intrínseca é chamada faixa de saturação para o comportamento tipo p no lugar da faixa de esgotamento. A saturação se apresenta quando todos os níveis aceptadores (igual ao número de átomos do grupo IIIA) tenham sido ocupados com elétrons.

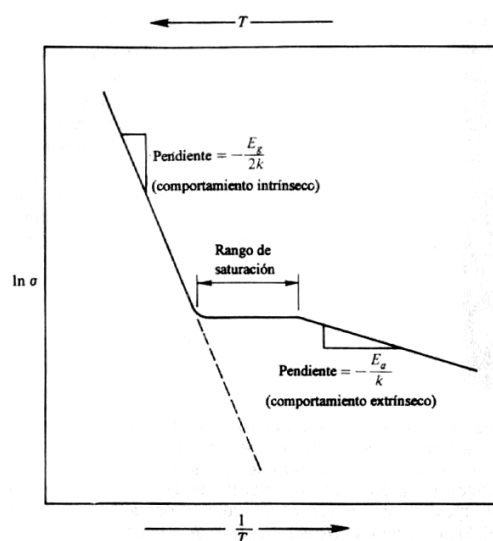


Figura 15.29 - Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica para um semiconductor tipo p.

Da semelhança entre as Figuras 15.26 e 15.29 surge uma pergunta óbvia quanto a como se sabe se um determinado semicondutor é do tipo n ou do tipo p. Essa diferenciação pode fazer-se convenientemente com um experimento clássico que se conhece como uma medida de efeito Hall e que é ilustrada na Figura 15.30. Esta é uma manifestação da relação íntima entre o comportamento elétrico e magnético. Em particular, um campo magnético aplicado em ângulo reto em relação ao fluxo de corrente causa uma deflexão lateral dos portadores de carga e uma tensão subsequente é gerada através do semicondutor. Para os portadores de carga negativa (por exemplo, elétrons em metais ou semicondutores tipo n), a tensão Hall (V_H) é positiva (Figura 15.30a). Para portadores de carga negativa (por exemplo, vacâncias de elétrons em um semicondutor tipo p), a tensão Hall é negativa (Figura 15.30b). A tensão Hall é dada por

$$V_H = \frac{R_H I H}{t} \quad (15.13)$$

onde R_H é o coeficiente de Hall (indicativo da magnitude e sinal do efeito Hall), I é a corrente, H a intensidade do campo magnético, e t é a espessura da amostra.

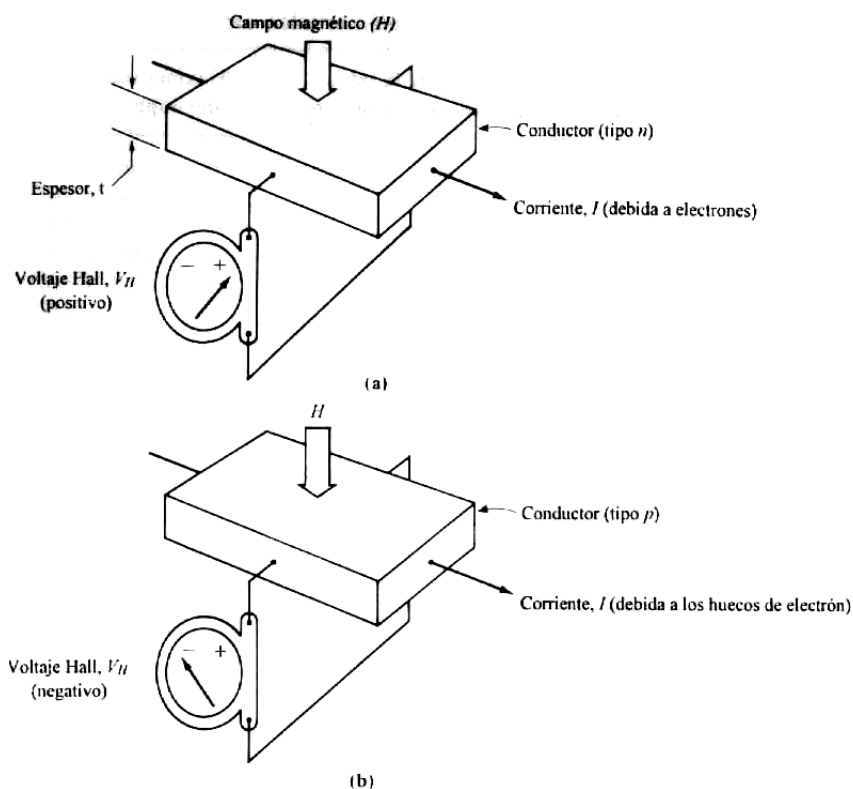


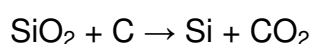
Figura 15.30 - A aplicação de um campo magnético (com intensidade de campo H), perpendicular a corrente I causa uma deflexão lateral dos portadores de carga e uma voltagem resultante V_H . Este fenômeno é conhecido como efeito Hall. Para (a) um semicondutor tipo n, a voltagem Hall é positiva; para um semicondutor tipo p, a voltagem Hall é negativa.

Aqui é conveniente fazer uma observação final sobre a comparação entre semicondutores e metais. A composição e os efeitos da temperatura para os semicondutores são opostos a dos metais. Para os metais, pequenas adições de

impurezas diminuem a condutividade. De modo similar, o incremento de temperatura diminui a condutividade. Ambos os efeitos se deveram às reduções de mobilidade de elétrons como resultado das reduções na ordem cristalina. Vimos que para semicondutores, as impurezas apropriadas e o incremento de temperatura aumentam a condutividade. Ambos os efeitos são descritos mediante o modelo de banda de energia e o comportamento de Arrhenius.

15.8 Técnicas de fabricação de semicondutores

O silício comercial é obtido a partir da sílica de alta pureza em fornos de arco elétrico reduzindo o óxido com eletrodos de carbono numa temperatura superior a 1900 °C:



O silício produzido por este processo é denominado metalúrgico apresentando um grau de pureza superior a 99%. Para a construção de dispositivos semicondutores é necessário um silício de maior pureza, silício ultra puro, que pode ser obtido por métodos físicos e químicos.

O Brasil é um país rico em minérios, e um dos mais abundantes é o minério do silício, porém no país não existem empresas especializadas no seu tratamento, como o seu crescimento e os processos de preparação de lâminas de silício para a indústria de semicondutores. A maior parte da tecnologia utilizada para a fabricação de semicondutores, se não toda ela, é de origem estrangeira. Eles compram o minério de silício do Brasil e depois revendem os semicondutores prontos. Algumas dessas empresas já possuem filiais instaladas no Brasil.

Estes materiais podem ser crescidos por diversas técnicas. As mais famosas são a técnica de crescimento epitaxial por feixes moleculares (MBE) e a técnica de crescimento epitaxial por metalorgânicos na fase gasosa (MOVPE).

Uma das grandes vantagens dos semicondutores é o fato de sua condutividade poder variar fortemente com as condições externas. Isto faz destes materiais excelentes detectores de luz, pressão e temperatura. Talvez o dispositivo semiconductor mais famoso seja o transistor, pois é a base no mundo atual e pode ser encontrado dentro de brinquedos, celulares, liquidificadores e computadores.

15.9 Técnicas de dopagem

A dopagem pode ser feita em quatro situações, a saber:

- durante o crescimento do cristal;
- por liga;
- por difusão;
- por implantação iônica.

Vejamos alguns comentários sobre cada um dos processos indicados.

15.9.1 Durante o crescimento do cristal

O material de base sofre um aquecimento até se transformar em massa cristalina fundente, estado em que se efetua o acréscimo do material de dopagem.

Durante esse processo térmico, o nosso cristal vai “crescendo”, posicionando-se os átomos da dopagem na cadeia cristalina que se forma.

15.9.2 Por liga

O material de base é levado à fusão conjuntamente com o de acréscimo, formando-se assim uma liga. Após essa formação e esfriamento, os dois materiais estão agregados entre si. A Figura 15.31 apresenta o caso de um transistor de germânio (Ge) ao qual foram acrescentadas partículas de índio (In).

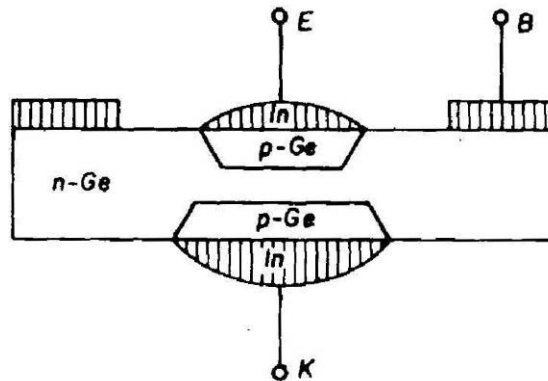


Figura 15.31 - Semicondutores obtidos por liga.

15.9.3 Por implantação iônica

Átomos eletricamente carregados (com íons) de material dopante em estado gasoso são “acelerados” por um campo elétrico e “injetados” na cadeia cristalina do semiconductor. O método da implantação iônica (Figura 15.32) é o mais preciso e o mais sofisticado entre os mencionados, permitindo um ótimo controle tanto de posicionamento quanto de concentração da dopagem feita.

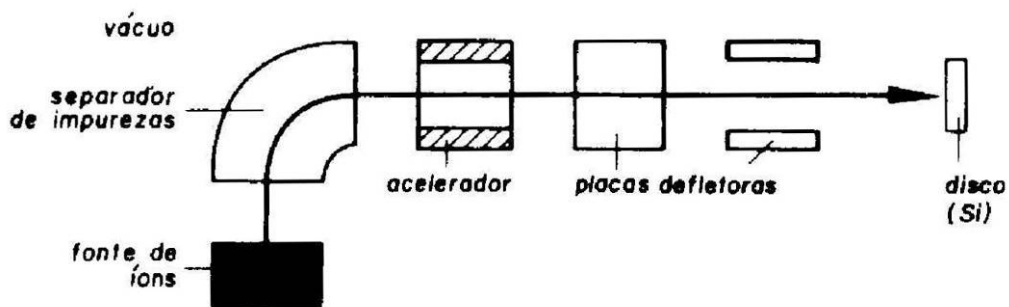


Figura 15.32 - Representação do processo de implantação iônica.

15.9.4 Por difusão

Nesse processo, vários discos do metal tetravalente básico (por exemplo, o silício) são elevados a temperaturas da ordem de 1000 °C e, nessas condições, colocados na presença de metais em estado gasoso (por exemplo, boro). Os átomos do metal em estado gasoso se difundem no cristal sólido. Sendo o material sólido do tipo n, cria-se, assim, uma zona n. Sua representação é feita na Figura 15.33.



Figura 15.33 - Representação do processo de difusão.

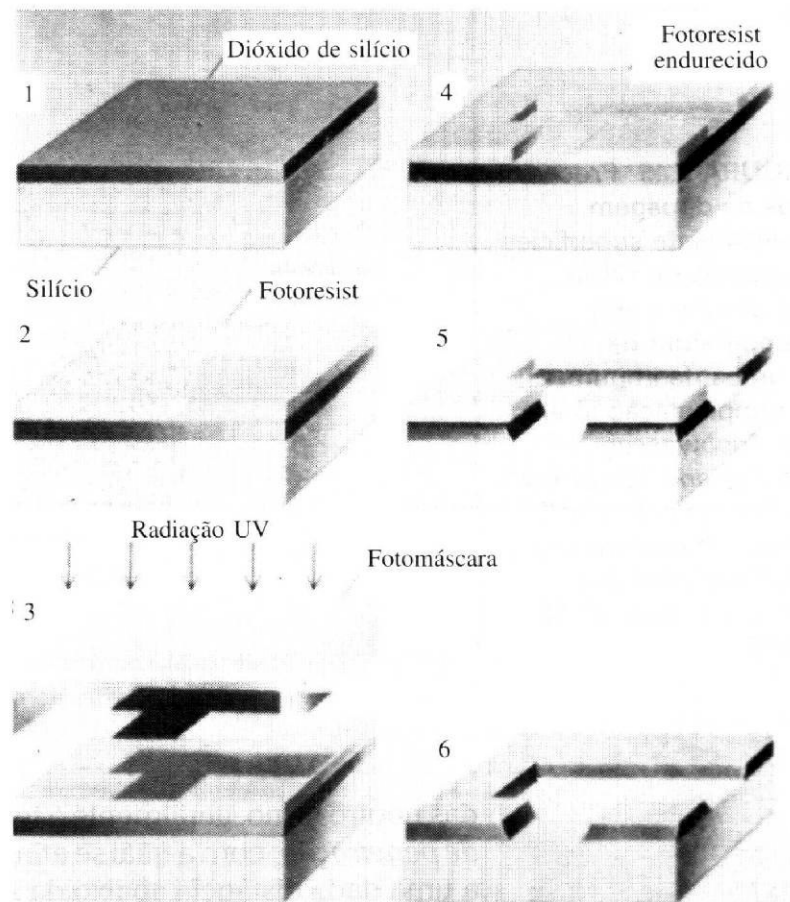


Figura 15.34 - Passos do processo fotolitográfico. Por meio deste processo é possível transferir um traçado macroscópico feito numa fotomáscara para uma camada de material num circuito. A Figura mostra a impressão por ataque químico de um traçado numa camada de óxido de silício na superfície de uma bolacha de silício. A bolacha oxidada (1) é, em primeiro lugar, revestida com uma camada de material sensível à luz, designado por fotore resist (2); depois, é exposta à luz UV através da fotomáscara (3). A exposição torna a fotomáscara insolúvel num líquido revelador, obtendo-se deste modo um traçado de fotore resist nos locais onde a máscara é transparente (4). A seguir, a bolacha é imersa numa solução de ácido fluorídrico, que ataca seletivamente o dióxido de silício, deixando inalterado o desenho de fotore resist e o substrato de silício (5). No final, o desenho de fotore resist é removido por meio de outro ataque químico (6).

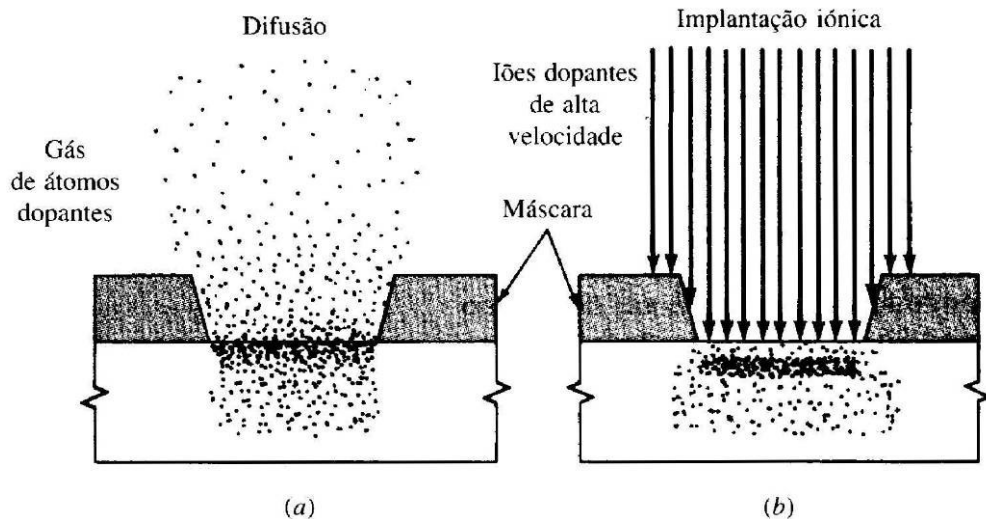


Figura 15.35 - Processos de dopagem seletiva de superfícies expostas de Si. (a) difusão à alta temperatura de átomos de impurezas; (b) implantação iônica.

15.10 Referência bibliográfica do capítulo

CALLISTER, W. D. Jr. **Materials science engineering**: an introduction. J. Wiley & Sons, 1997.

MILLMAN, J.; HALKIAS, C. C. **Eletrônica**: dispositivos e circuitos. São Paulo: McGraw-Hill, 1981. V. 1.

RUNYUN, W. R.; WATELSKI, S. B.; HARPER, C. A. **Handbook of materials and processes for electronics**. New York: McGraw-Hill, 1970.

VAN VLACK, L. H. **Princípio de ciência dos materiais**. Edgar Blucher.

WULFF, J.; MOFFAT, W. G.; HAYDEN, W. **Structure and properties of materials**. J. Wiley & Sons, 1965. V. 3.

Exercícios

- 1.) a) Aproximadamente em que posição está a energia de Fermi de um semiconductor intrínseco? b) Aproximadamente em que posição está a energia de Fermi para um semiconductor do tipo n? c) Faça um gráfico esquemático da energia de Fermi versus temperatura para um semiconductor do tipo n até a temperatura em que se torna intrínseca. Anotar também nesse gráfico esquemático o que corresponde ao topo da banda de valência e ao fundo da banda de condução.
- 2.) Um semiconductor extrínseco pode se tornar intrínseco simplesmente pelo aumento da temperatura?

- 3.) Porque é muito mais difícil produzir Silício intrínseco a temperatura ambiente do que o germânio?
- 4.) Sabendo que a 300 K a condutividade intrínseca do Si é de $1,6 \times 10^{-3} \text{ (ohm)}^{-1}$, determinar a concentração de portadores por m^3 nesse material a essa temperatura. (considerar $\mu_e = 0,13 \text{ m}^2/\text{vs}$ e $\mu_p = 0,048 \text{ m}^2/\text{vs}$).
- 5.) O silício é o material semiconductor base usado para quase todos os circuitos integrados modernos. Entretanto o silício tem algumas limitações, quais são:
- 6.) Escreva e compare as propriedades e aplicações (adicione também as aplicações potenciais) do semiconductor de silício e de arsenato de gálio.
- 7.) Especifique o tipo de impureza e concentração necessárias para produzir um semiconductor tipo-p que apresente resistividade elétrica a temperatura ambiente igual a $1/50 \text{ ohm.m}$. Use a mobilidade elétrica de buracos e elétrons, e assuma que as impurezas aceitadoras estão saturadas.
- 8.) Um semiconductor extrínseco pode ser tornar intrínseco apenas pelo aumento da temperatura? Explique.
- 9.) Desenhe um diagrama de bandas par o silício no caso do problema 10, assumindo que o nível de energia receptor se encontra a $0,01 \text{ eV}$.
- 10.)a) Com suas próprias palavras, explique como as impurezas doadoras nos semicondutores dão origem a elétrons livres em números superiores àqueles que são gerados pelas excitações banda de valência – banda de condução. b) Explique também como as impurezas receptoras dão origem a buracos em números superiores aos que são gerados pelas excitações banda de valência – banda de condução.
- 11.)a) Explique por que nenhum buraco é gerado pela excitação eletrônica envolvendo um átomo de impureza doador. b) Explique por que nenhum elétron livre é gerado pela excitação eletrônica envolvendo um átomo de impureza receptor.
- 12.) Como um dos seguintes elementos irá atuar, como um doador ou receptor, quando adicionado ao material semiconductor indicado? Considere que os elementos de impurezas são substitucionais.
- 13.)a) Aproximadamente em que posição está a energia de Fermi de um semiconductor intrínseco? b) Aproximadamente em que posição está a energia de Fermi para um semiconductor do tipo n? c) Faça um gráfico esquemático da energia de Fermi versus temperatura para um semiconductor do tipo n até a temperatura em que se torna intrínseca. Anotar também nesse gráfico esquemático o que corresponde ao topo da banda de valência e ao fundo da banda de condução.
- 14.)a) A condutividade elétrica à temperatura ambiente de uma amostra de silício é $500 \text{ (}\Omega\text{-m)}^{-1}$. A concentração do elétron é $2,0 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$. Usando a mobilidade do elétron e do buraco para o silício, estime a concentração no buraco. b) Com base

nos resultados do item a, a amostra é intrínseca, extrínseca do tipo n ou extrínseca do tipo p? Por quê?

15.) Usando os dados da tabela 19.2, compute a mobilidade do elétron e do buraco e as concentrações de elétrons e de buracos para o InSb intrínseco à temperatura ambiente.

16.) O germânio ao qual foram adicionados $5 \times 10^{22} m^{-3}$ átomos de Sb é um semiconductor extrínseco à temperatura ambiente, e virtualmente todos os átomos de Sb podem ser considerados como estando ionizados (isto é, existe um portador de carga para cada átomo de Sb). a) Esse material é do tipo *n* ou do tipo *p*? b) Calcule a condutividade elétrica desse material, considerando para os elétrons e para os buracos mobilidades de 0,1 e 0,05 $m^2/V-s$, respectivamente.

17.) As seguintes características elétricas foram determinadas para os fosfetos de índio (InP) intrínseco e extrínseco do tipo p à temperatura ambiente:

	$\sigma(\Omega-m)^{-1}$	$n(m^{-3})$	$P(m^{-3})$
Intrínseco	$2,5 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{13}$	$3,0 \times 10^{13}$
Extrínseco (tipo n)	$3,6 \times 10^{-5}$	$4,5 \times 10^{14}$	$2,0 \times 10^{12}$

Calcule as mobilidades dos elétrons e dos buracos.

18.) Usando os dados fornecidos na Tabela 19.2, estime a temperatura na qual a condutividade elétrica do GaAs intrínseco é de $4 \times 10^{-4} (\Omega-m)^{-1}$.

19.) As condutividades elétricas intrínsecas de um semiconductor a 20 e 100 °C (293 e 373K) são de 1 e 500 $(\Omega-m)^{-1}$, respectivamente. Determine a energia aproximada para o espaçamento entre bandas para esse material.

20.) Abaixo estão tabuladas as condutividades elétricas intrínsecas de um semiconductor a duas temperaturas diferentes.

T (K)	$\sigma (\Omega-m)^{-1}$
450	0,12
550	2,25

Determine a energia do espaçamento entre bandas (em eV) para esse material. Estime a condutividade elétrica a 300K.

21.) De que maneira a adição de impurezas pode alterar a condutividade elétrica de um material semiconductor?

22.) Usando os dados fornecidos na Tabela 19.2. calcule as concentrações de elétrons e de buracos para o InSb intrínseco à temperatura ambiente.

23.) O germânio ao qual foram adicionados $5 \times 10^{22} m^{-3}$ átomos de Sb é um semiconductor extrínseco à temperatura ambiente, e virtualmente todos os átomos de Sb podem ser considerados como estando ionizados (isto é, existe um portador de carga para cada átomo de Sb). (a) Esse material é do tipo *n* ou do tipo *p*? (b) Calcule a condutividade elétrica desse material, considerando para os elétrons e para os buracos mobilidades de 0,1 e 0,05 $m^2/V-s$, respectivamente.

24.) As seguintes características elétricas foram determinadas para os fosfetos de índio (InP) intrínseco e extrínseco do tipo p à temperatura ambiente:

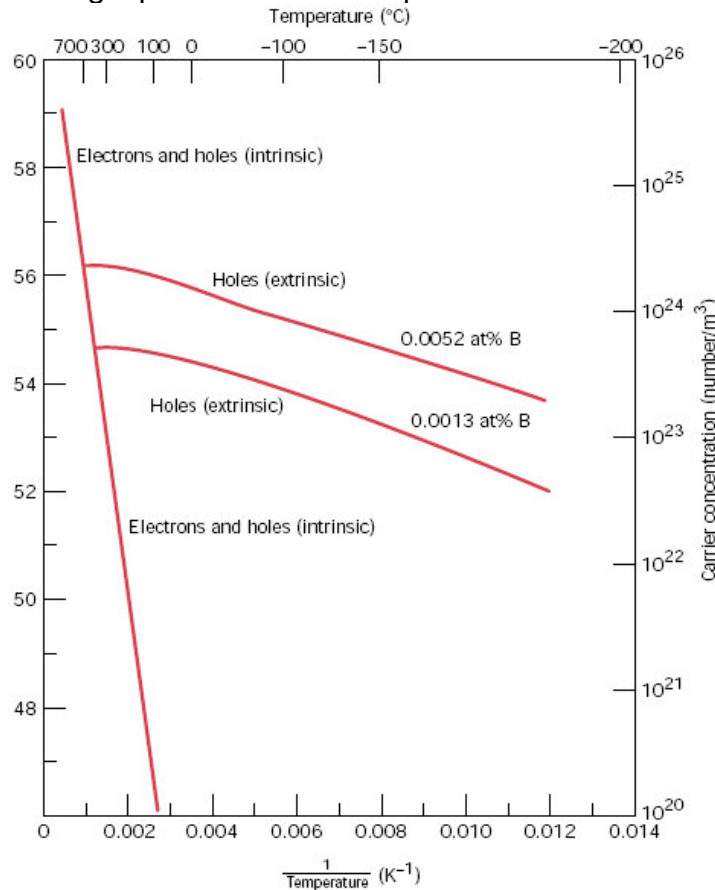
	$\sigma(\Omega\text{-m})^{-1}$	$n(\text{m}^{-3})$	$P(\text{m}^{-3})$
Intrínseco	$2,5 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{13}$	$3,0 \times 10^{13}$
Extrínseco (tipo n)	$3,6 \times 10^{-5}$	$4,5 \times 10^{14}$	$2,0 \times 10^{12}$

Calcule as mobilidades dos elétrons e dos buracos.

25.) Para semicondutores intrínsecos, a concentração de elétrons e de lacunas dependem da temperatura através da equação:

$$n, p \propto \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right), \text{ ou usando logaritmos naturais } \rightarrow \ln n, \ln p \propto -\frac{E_g}{2kT}$$

Assim, um gráfico de $\ln n$ (ou $\ln p$) intrínseco versus $1/T$ (K), deve ser linear e ter uma inclinação de $-E_g/2k$. Usando essa informação e a figura 19.16, determine a largura do gap de energia para o silício. Compare esse valor com o da tabela 19.2



26.) Defina os seguintes termos, como eles pertencem a materiais semicondutores: intrínseco, extrínseco, composto, elementar, e dê um exemplo de cada.

27.) É possível para materiais semicondutores combinados exibirem um comportamento intrínseco? Explique.

28.) Para cada um dos seguintes pares de semicondutores decida qual terá a menor largura do gap de energia E_g , e cite a razão para sua escolha: (a) ZnS and

CdSe, (b) Si and C (diamante), (c) Al_2O_3 and ZnTe, (d) InSb and ZnSe, and (e) GaAs and AlP.

29.) (a) Com suas palavras, explique como impurezas doadoras em um semicondutor dão origem a elétrons livres em exceção das geradas por condução da banda de valência – banda excitação. (b) Também explique como um as purezas receptoras dão origem a lacunas com exceção das de valência – banda de condução e banda de excitação.

30.) (a) Explique porque nenhuma lacuna é gerada pela excitação de um elétron envolvendo uma impureza de um átomo doador. (b) Explique porque nenhum elétron livre é gerado pela excitação de um elétron envolvendo uma impureza de um átomo receptor.

31.) Cada um dos elementos seguintes agirá como um doador ou um receptor quando adicionado ao material semicondutor indicado? Assuma que os elementos de impureza são substitucionais.

Impureza	Semicondutor
N	Si
B	Ge
Zn	GaAs
S	InSb
In	CdS
As	ZnTe

32.) (a) Para quais posições aproximadamente está a energia de Fermi para um semicondutor intrínseco? (b) Para qual posição está a energia de Fermi para um semicondutor tipo-n? (c) Plote a Energia de Fermi vs Temperatura para um semicondutor tipo-n o qual se tornara intrínseco.

33.) a) A condutividade elétrica de uma amostra de silício a temperatura ambiente é $10^3 (\Omega \cdot m)^{-1}$. A concentração de Lacunas é da ordem de $1,0 \times 10^{23} m^{-3}$. Usando a mobilidade de elétrons e de lacunas para o silício da tabela 19.2, ache a concentração de elétrons. (b) Com base nos resultados obtidos em (a), essa amostra de silício é do tipo intrínseco, tipo-n extrínseco, ou tipo-p extrínseco? Por quê?

34.) Usando as informações da tabela 19.2, determine a concentração de elétrons e de lacunas para um semicondutor intrínseco (InSb) a temperatura ambiente.

35.) É adicionado 1 átomo de Sb para cada $5 \times 10^{22} m^{-3}$ átomos de germânio na temperatura ambiente e virtualmente todos os átomos de Sb podem ser considerados ionizados a) Este material é tipo-n ou tipo-p? b) Calcule a condutividade elétrica desse material, assumindo a mobilidade dos elétrons e das lacunas de 0.1 e 0.05 m^2/Vs , respectivamente.

36.) As seguintes propriedades elétricas foram determinadas para ambos intrínseco e tipo-p fosfato de índio (InP) extrínseco para temperatura ambiente

	$\sigma(\Omega - m)^{-1}$	$n(m^{-3})$	$p(m^{-3})$
Intrinseco	$2,5 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{13}$	$3,0 \times 10^{13}$
Extrinseco (tipo-n)	$3,6 \times 10^{-5}$	$4,5 \times 10^{14}$	$2,0 \times 10^{12}$

Calcule as mobilidades dos elétrons e dos buracos.

37.) Compare a dependência em relação à temperatura para a condutividade nos metais e nos semicondutores intrínsecos. Explique sucintamente a diferença de comportamento.

38.) Usando os dados fornecidos na Tabela 19.2, estime a condutividade elétrica do GaAs intrínseco a 150 °C (423K).

39.) Explique sucintamente a presença do fator 2 no denominador do segundo termo no lado direito da equação de condutividade em função da temperatura para semicondutor intrínseco.

40.) O germânio ao qual foram adicionados $5 \times 10^{22} m^{-3}$ átomos de Sb é um semicondutor extrínseco à temperatura ambiente, e virtualmente todos os átomos de Sb podem ser considerados como estando ionizados (isto é, existe um portador de carga para cada átomo de Sb). (a) Esse material é do tipo n ou do tipo p ? (b) Calcule a condutividade elétrica desse material, considerando para os elétrons e para os buracos mobilidades de 0,1 e 0,05 $m^2/V-s$, respectivamente.

PHYSICAL CONSTANTS, CONVERSIONS, AND USEFUL COMBINATIONS

Physical Constants

Avogadro constant	$N_A = 6.022 \times 10^{23}$ particles/mole
Boltzmann constant	$k = 8.617 \times 10^{-5}$ eV/K = 1.38×10^{-23} J/K
Elementary charge	$e = 1.602 \times 10^{-19}$ coulomb
Planck constant	$h = 4.136 \times 10^{-15}$ eV · s = 6.626×10^{-34} joule · s
Speed of light	$c = 2.998 \times 10^{10}$ cm/s
Permittivity (free space)	$\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14}$ farad/cm
Electron mass	$m = 9.1095 \times 10^{-31}$ kg
Coulomb constant	$k_c = 8.988 \times 10^9$ newton-m ² /(coulomb) ²
Atomic mass unit	$u = 1.6606 \times 10^{-27}$ kg

Useful Combinations

Thermal energy (300 K)	$kT = 0.0258$ eV ≈ 1 eV/40
Photon energy	$E = 1.24$ eV at $\lambda = \mu\text{m}$
Coulomb constant	$k_c e^2 = 1.44$ eV · nm
Permittivity (Si)	$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 = 1.05 \times 10^{-12}$ farad/cm
Permittivity (free space)	$\epsilon_0 = 55.3$ eV/V · μm

Prefixes

k = kilo = 10^3 ; M = mega = 10^6 ; G = giga = 10^9 ; T = tera = 10^{12}
 m = milli = 10^{-3} ; μ = micro = 10^{-6} ; n = nano = 10^{-9} ; p = pica = 10^{-12}

Symbols for Units

Ampere (A), Coulomb (C), Farad (F), Gram (g), Joule (J), Kelvin (K)
 Meter (m), Newton (N), Ohm (Ω), Second (s), Siemen (S), Tesla (T)
 Volt (V), Watt (W), Weber (Wb)

Conversions

1 nm = 10^{-9} m = $10 \text{ \AA} = 10^{-7}$ cm; 1 eV = 1.602×10^{-9} Joule = 1.602×10^{-12} erg;
 1 eV/particle = 23.06 kcal/mol; 1 newton = 0.102 kg_{force};
 10^6 newton/m² = 146 psi = 10^7 dyn/cm²; 1 $\mu\text{m} = 10^{-4}$ cm 0.001 inch = 1 mil = 25.4 μm ;
 1 bar = 10^6 dyn/cm² = 10^5 N/m²; 1 weber/m² = 10^4 gauss = 1 tesla;
 1 pascal = 1 N/m² = 7.5×10^{-3} torr; 1 erg = 10^{-7} joule = 1 dyn-cm

Properties	Si	GaAs	SiO ₂	Ge
Atoms/cm ³ , molecules/cm ³ × 10 ⁻²²	5.0	4.42	2.27 ^a	
Structure	diamond	zinblende	amorphous	
Lattice constant (nm)	0.543	0.565		
Density (g/cm ³)	2.33	5.32	2.27 ^a	
Relative dielectric constant, ε _r	11.9	13.1	3.9	
Permittivity, ε = ε _r ε ₀ (farad/cm) × 10 ⁻¹²	1.05	1.16	0.34	
Expansion coefficient (dL/LdT) × (10 ⁻⁶ K)	2.6	6.86	0.5	
Specific Heat (joule/g K)	0.7	0.35	1.0	
Thermal conductivity (watt/cm K)	1.48	0.46	0.014	
Thermal diffusivity (cm ² /sec)	0.9	0.44	0.006	
Energy Gap (eV)	1.12	1.424	~9	0.67
Drift mobility (cm ² /volt-sec)				
Electrons	1500	8500		
Holes	450	400		
Effective density of states (cm ⁻³) × 10 ¹⁹				
Conduction band	2.8	0.047		
Valence band	1.04	0.7		
Intrinsic carrier concentration (cm ⁻³)	1.45 × 10 ¹⁰	1.79 × 10 ⁶		