

Condução em Sólidos Iônicos

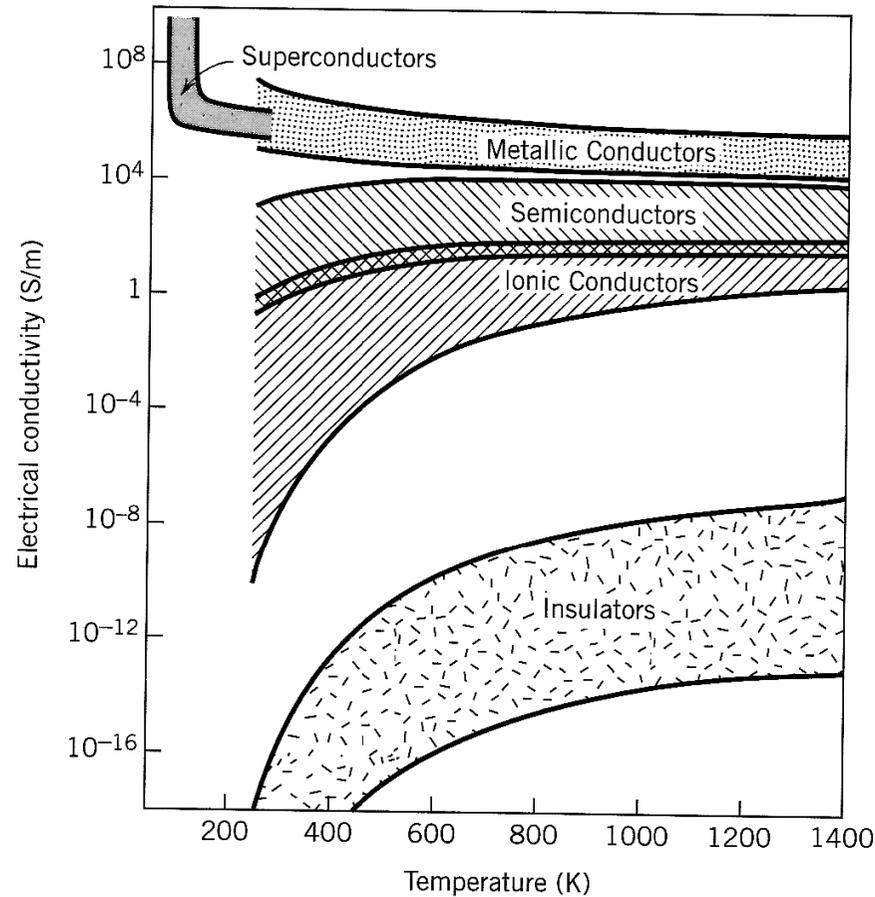
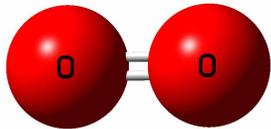
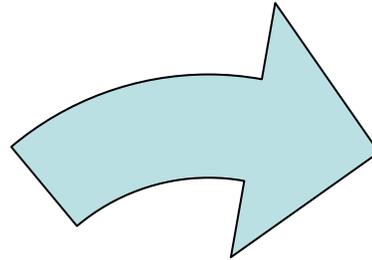


Fig. 3.2 Electrical conductivity versus temperature for ceramic materials with various types of conduction behavior. [From W.J. Weber, H.L. Tuller, T.O. Mason, and A.N. Cormack, *Mat. Sci. Eng. B*, 18, 52 (1993).]

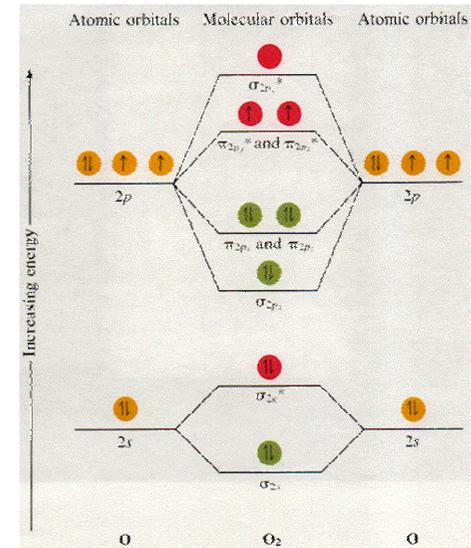
Estrutura Eletrônica – Arranjo Tridimensional



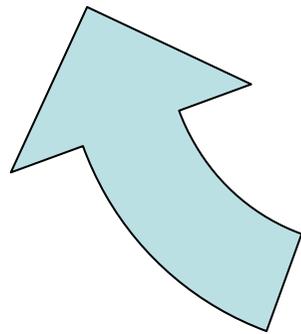
Arranjo Tridimensional
Dos
Átomos



Estrutura Eletrônica



$S=1$;
2 elétrons
desemparelhados



Propriedades



paramagnetismo

Rede Cristalina

Espaço Direto, Espaço Recíproco e Zona de Brillouin

Redes 2D

Construindo outra célula unitária a partir da mesma rede: *Célula de Wigner-Seitz*

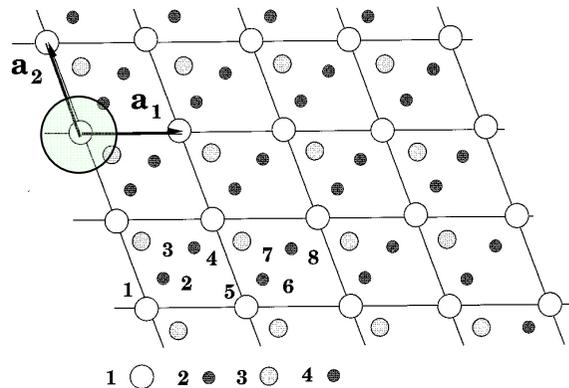


Figure 1.1: 2D lattice with 4 atoms in the primitive cell. Primitive lattice vectors of the cell, a_1 and a_2 , drawn from the atom number 1 are also shown.

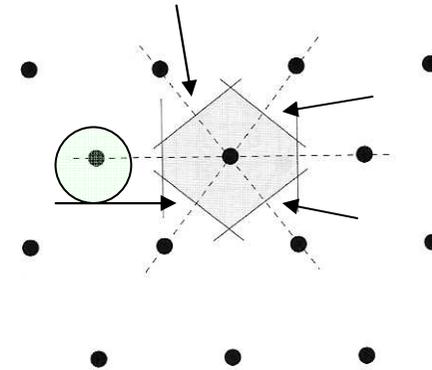


Figure 1.2: Construction of the Wigner-Seitz cell.

Rede direta 2D

Vetores de rede a_1 e a_2

Vetor de Translação

$$L = n_1 a_1 + n_2 a_2$$

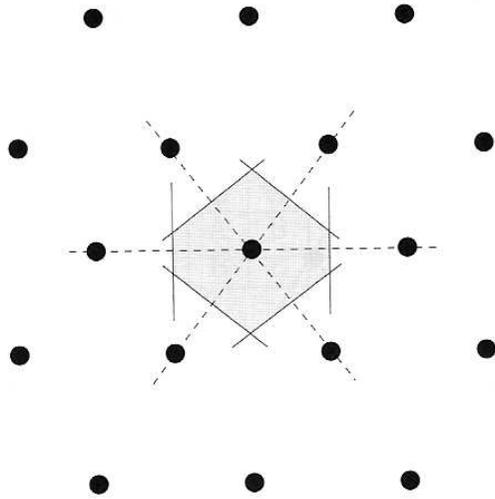
A célula de *Wigner-Seitz* é uma célula unitária construída ligando-se os pontos entre os vizinhos mais próximos com um segmento de reta e passando planos perpendiculares na metade destes segmentos de reta. Podemos construir várias destas células.

Espaço Recíproco

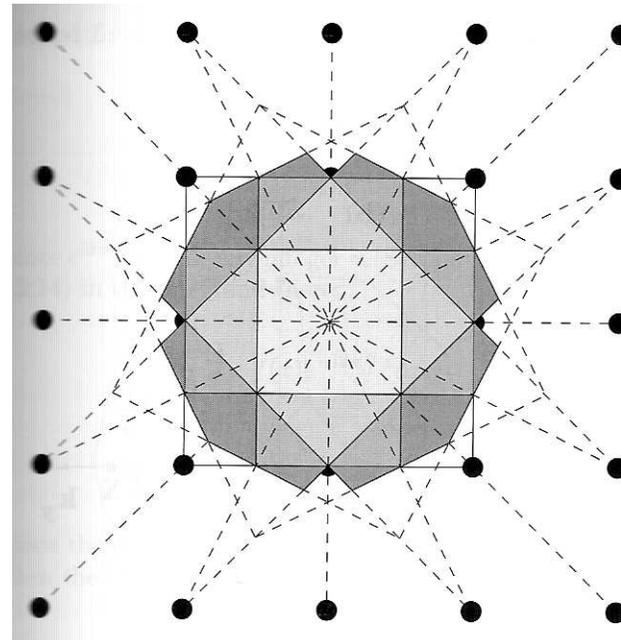
- No lugar de usar os vetores a_1 , a_2 , e a_3 podemos usar um outro trio de vetores b_1 , b_2 , b_3 tais que:

$$b = \frac{2\pi}{a}$$

Células Unitárias Wigner-Seitz no Espaço Recíproco ou Zona de Brillouin



Espaço Real
Exemplo de Construção de uma célula unitária do tipo **Wigner-Seitz**



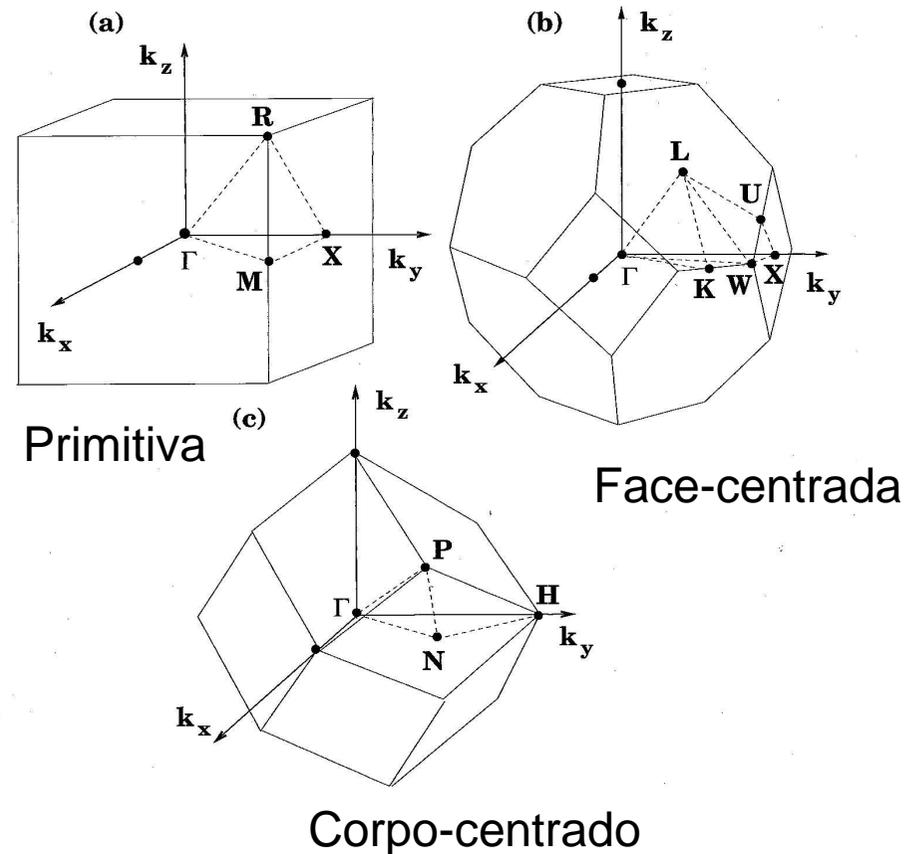
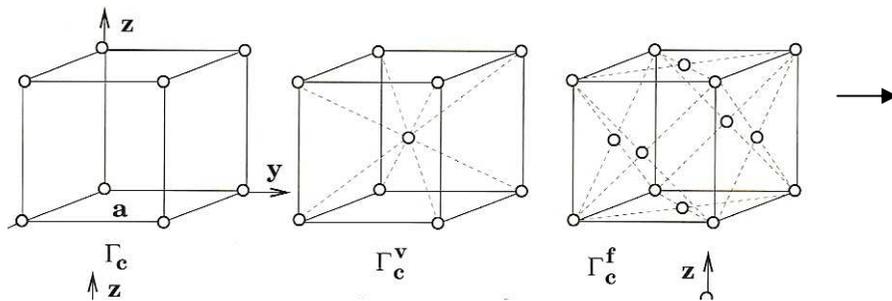
-  **1 BZ**
-  **2 BZ**
-  **3 BZ**
-  **4 BZ**

Espaço Recíproco
Exemplo de Células de Wigner-Seitz
=
Zonas de Brillouin

Zonas de Brillouin 3D

Zonas de Brillouin correspondentes

Células Unitárias no Espaço Real



Douglas et al. Concepts in Inorganic Chemistry

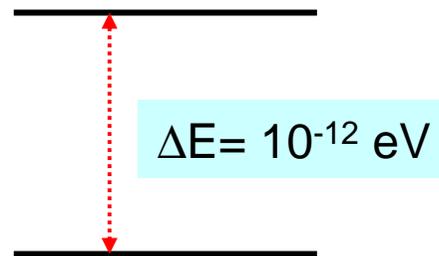
Nas zonas de Brillouin mostradas estão marcados os pontos na superfície que encontram equivalentes nas respectivas faces opostas.

Estrutura Eletrônica Sólidos

Estrutura de Bandas
Densidade de Estados

Empacotamento dos Níveis de Energia nos Sólidos

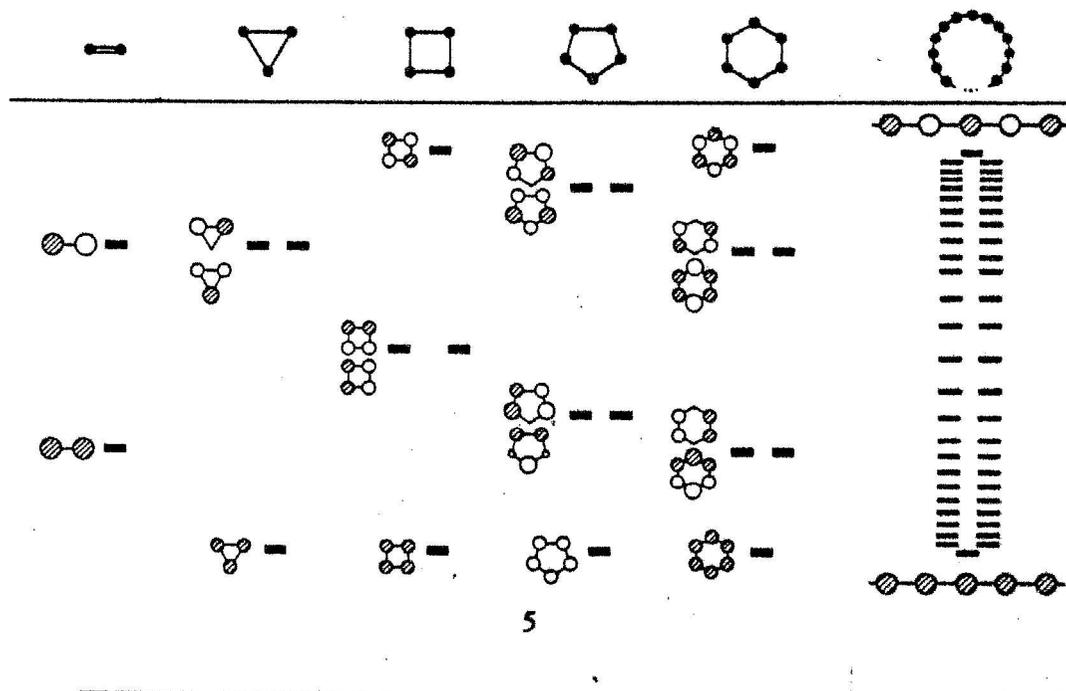
- Se pensarmos num fio metálico de 1mm ($1\text{mm} = 2 \times 10^7$ vezes o raio de Bohr; $a_0 = \text{raio de Bohr} = 0,53\text{\AA}$), teremos os níveis de energia muito próximos uns dos outros formando um quase-contínuo numa região muito pequena. Na verdade teríamos a diferença de energia entre dois níveis consecutivos de energia igual a aproximadamente 10^{-12} eV.



Níveis densamente empacotados formando bandas.

Abordagem CLOA para a Teoria de Bandas

Abordagem Fenomenológica
(Intuição Química)



Empacotamento dos estados numa região de energia com o aumento de funções-de-onda a serem combinadas nas funções que descreverão os estados de energia no sólido.

- **Orbitais Moleculares em um Sólido Cristalino.**

Teorema de Bloch

$$\psi_k = \sum_n e^{ikna} \chi_n$$

k funciona como o número quântico dos orbitais moleculares na rede cristalina. Para cada valor de k haverá uma energia e uma simetria(forma) específica.

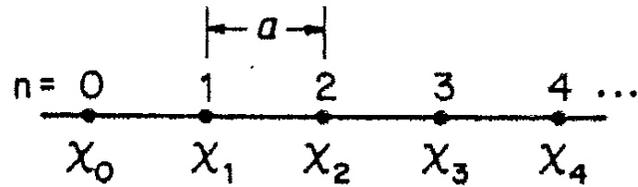
Quanto maior o valor de k maior o número de nódulos e maior a energia do orbital.

$$E_c = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}$$

$$\frac{1}{k} = \lambda = \frac{h}{p} \therefore p = hk$$

$$\text{então } E_c = \frac{h^2 k^2}{2m}$$

Tight-Binding Approach “Polímero de Hidrogênio”



$$\psi_k = \sum_n e^{ikna} \chi_n$$

$$k=0 \quad \psi_0 = \sum_n e^0 \chi_n = \sum_n \chi_n$$

$$= \chi_0 + \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \dots$$



$$k=\frac{\pi}{a} \quad \psi_{\frac{\pi}{a}} = \sum_n e^{\pi in} \chi_n = \sum_n (-1)^n \chi_n$$

$$= \chi_0 - \chi_1 + \chi_2 - \chi_3 + \dots$$



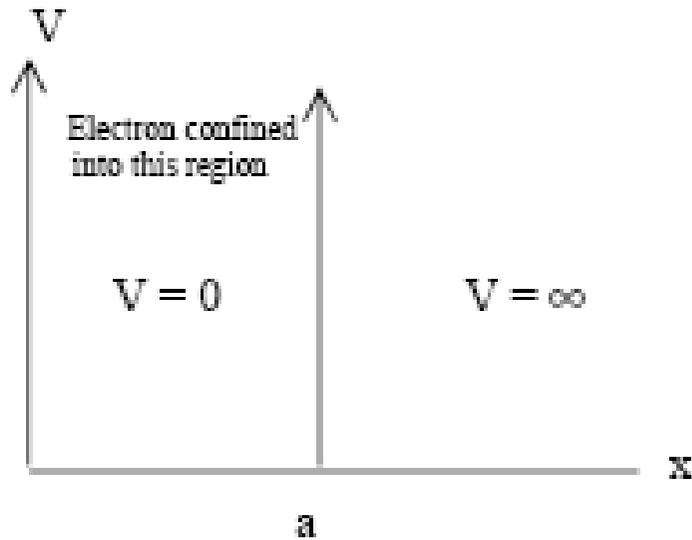
Fórmula de Euler = $e^{ix} = \cos(x) + i\text{sen}(x)$ onde $x = n\pi$

Neste ponto, devemos nos lembrar da relação existente entre o número de nodos em uma função-de-onda (χ) e a energia da mesma. Para tanto vamos recorrer ao famoso exercício da Mecânica Quântica chamado de Elétron na Caixa.

Como estimar a ordem de energia das funções-de-Bloch?

Vamos retornar aos primeiros cursos de Teoria Atômica.

O Elétron na Caixa



$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \chi + V(x)\chi = \hat{E}\chi$$

$$\chi_n = C \text{sen}(nkx); k = \frac{\pi}{a}$$

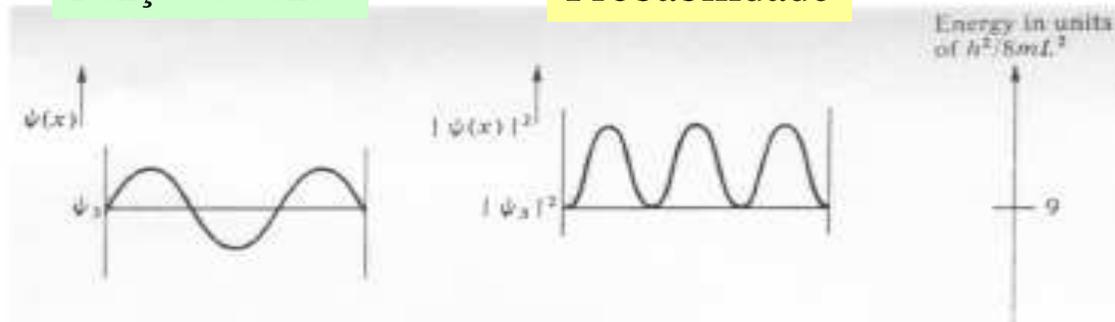
$$E_n = n^2 \left(\frac{h^2}{8ma^2} \right); n = 1, 2, \dots$$

Níveis de Energia Permitidos Elétron na Caixa

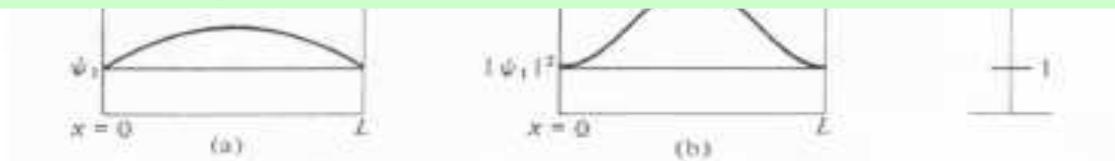
#	\underline{k}	ψ_n	E_n
$n=1$	$k_1 = \pi / a$	$\psi_1 = C \sin \frac{\pi x}{a}$	$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$
$n=2$	$k_2 = 2\pi / a$	$\psi_2 = C \sin \frac{2\pi x}{a}$	$E_2 = \frac{4\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$

Função-de-onda

Probabilidade



Podemos ver que a Energia de uma função-de-onda é diretamente proporcional ao número de nodos desta função!!!
Vamos voltar a nossa função de Bloch.



Visualizando as Funções-de-Bloch

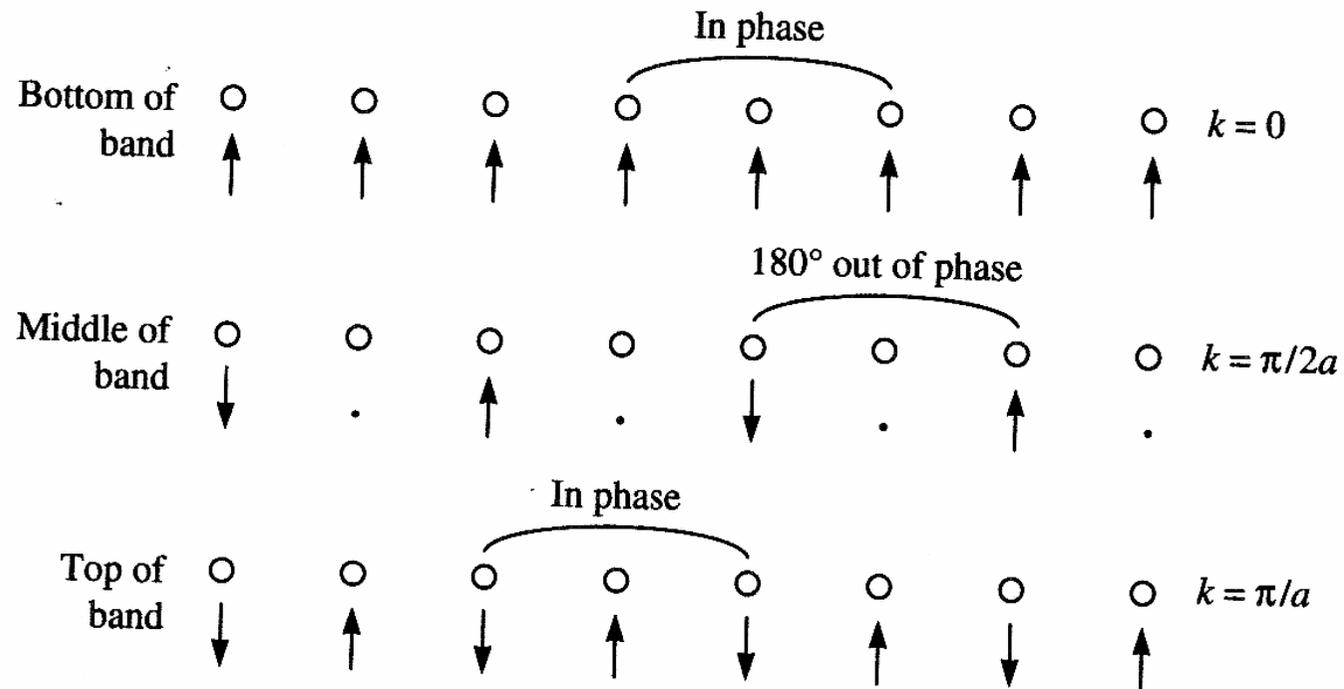
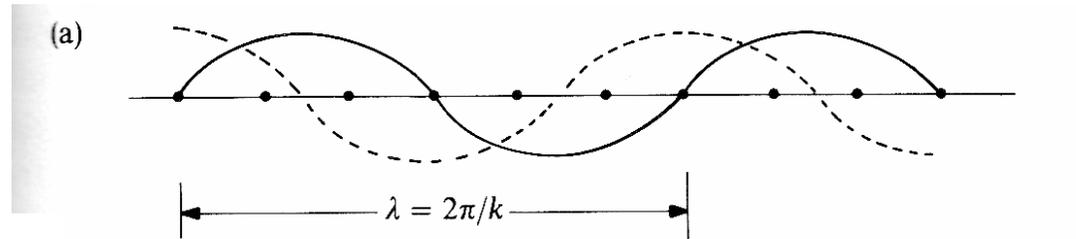


Fig. 3.12 Schematic illustration of the phase factors (represented by arrows) for the states $k = 0$, $\pi/2a$, and π/a , for the infinite ring corresponding to the bottom, middle, and top of the band.

Visualizando as Funções-de-Bloch

Relação entre o comprimento-de-onda (λ) da onda e o vetor-de-onda (k).



$$k = 0 \quad \psi_0 = \sum_n e^{i0n} \chi_n = \sum_n \chi_n$$

$$= \chi_0 + \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \dots$$

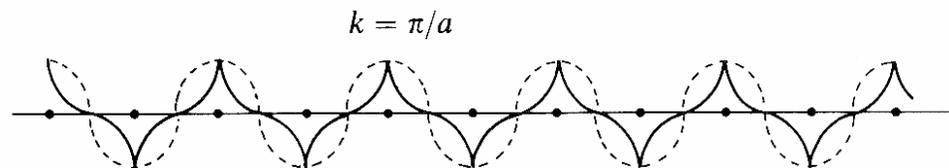
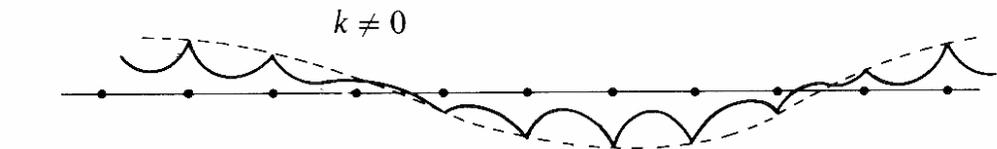
Diagram illustrating the wave function ψ_0 for $k=0$. The wave function is a constant function, represented by a horizontal line with four shaded circles (atoms) below it.



$$k = \frac{\pi}{a} \quad \psi_{\frac{\pi}{a}} = \sum_n e^{i\pi n} \chi_n = \sum_n (-1)^n \chi_n$$

$$= \chi_0 - \chi_1 + \chi_2 - \chi_3 + \dots$$

Diagram illustrating the wave function $\psi_{\frac{\pi}{a}}$ for $k = \frac{\pi}{a}$. The wave function is an alternating function, represented by a series of peaks and troughs. The wave vector is labeled as $k = \frac{\pi}{a}$.



Exercício com Funções-de-Bloch

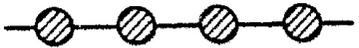
- 1) Tende trabalhar a função-de-Bloch para $\mathbf{k} = \pi/a$ à direita usando a fórmula de Euler para demonstrar a validade do resultado mostrado e do orbital do cristal desenhado.
- 2) Calcule a função de Bloch para 10 valores de \mathbf{k} entre 0(zero) e π/a .
- 3) Ordene as funções-de-onda do cristal (funções de Bloch) em ordem crescente de energia baseado no que você aprendeu sobre a relação entre número de nodos e a energia dos orbitais.

Estrutura de Banda

Banda s

$k = 0 \quad \psi_0 = \sum_n e^{0} \chi_n = \sum_n \chi_n$
 $= \chi_0 + \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \dots$

Totalmente ligante



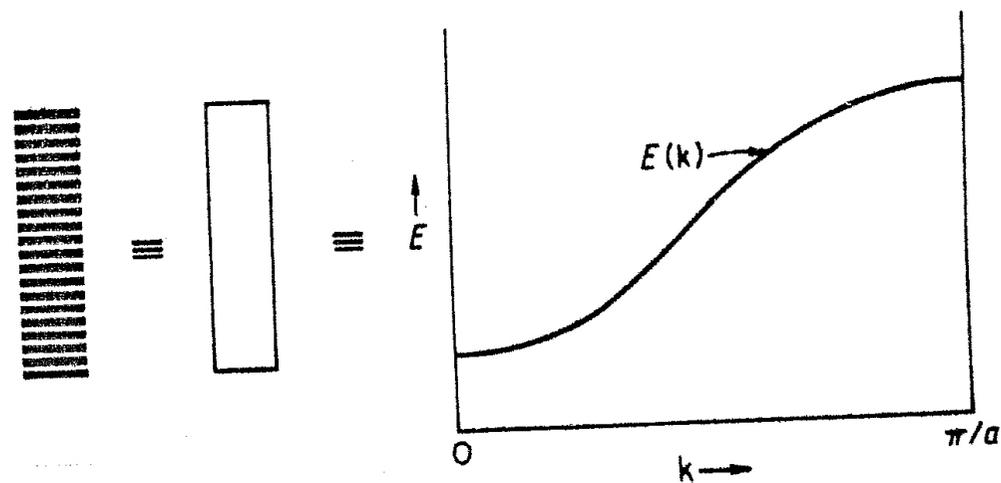
$k = \frac{\pi}{a} \quad \psi_{\frac{\pi}{a}} = \sum_n e^{i\pi n} \chi_n = \sum_n (-1)^n \chi_n$
 $= \chi_0 - \chi_1 + \chi_2 - \chi_3 + \dots$

Totalmente anti-ligante

Maior número de nodos, maior energia.



Três formas diferentes de desenhar a Estrutura de Banda



Estrutura de Banda

Largura da Banda: Influência da distância entre as funções de base hidrogenóides

$$E_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S_{AB}}$$

Dependência da energia de um orbital da Integral de Superposição (S_{AB}).

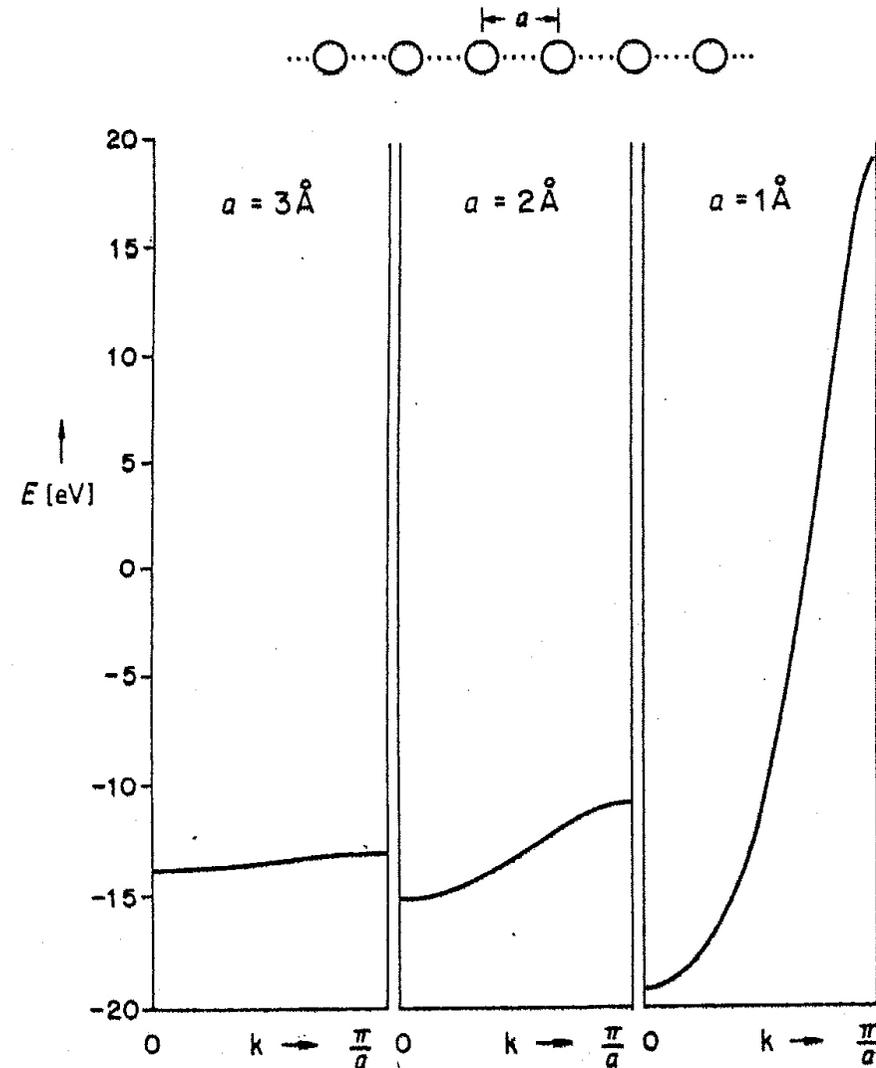
$$S_{AB} = \int \chi_A \chi_B d\tau = S$$

$$H_{AA} = \int \chi_A H \chi_A d\tau = \alpha = \text{integral de Coulomb}$$

$$H_{AB} = \int \chi_A H \chi_B d\tau = \beta \propto -KS_{AB} \sqrt{EI_A EI_B}$$

H_{AA} = repulsão entre os elétrons

H_{AB} = integral de troca

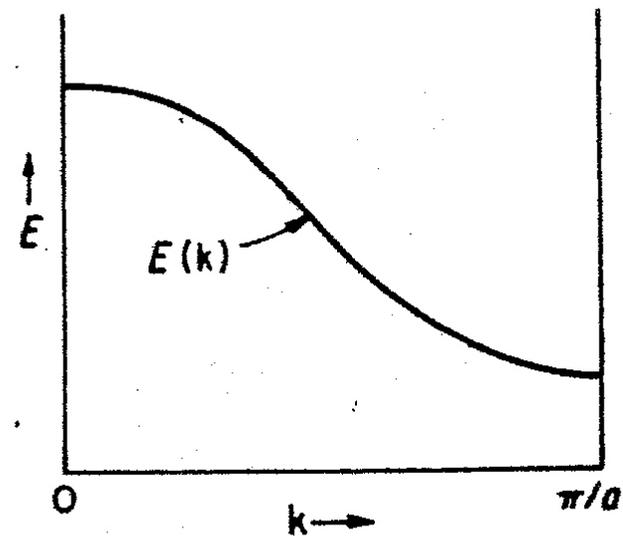


Estrutura de Banda CLOA de Funções-de-Onda p_z

$$\psi_0 = \chi_0 + \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \dots$$



$$\psi_{\frac{\pi}{a}} = \chi_0 - \chi_1 + \chi_2 - \chi_3 + \dots$$



9

Estrutura de Banda p_z estilizada.

Energia das Funções-de-Onda

Cadeia Linear de Átomos Periodicamente Espaçados
Potencial Periódico

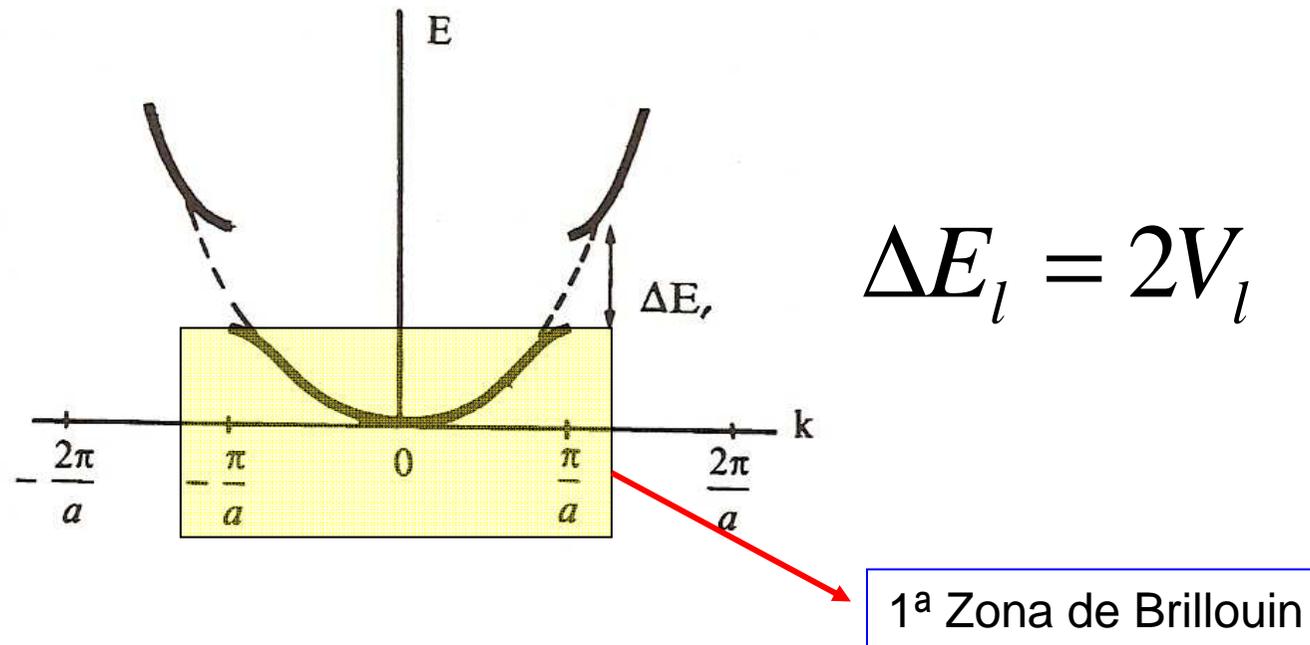


Gráfico mostrando como $E(k)$ varia ao longo de k , chamado de Estrutura de Bandas, que mostra uma descontinuidade após $\pm\pi/a$, ou seja, após a **1ª Zona de Brillouin**. A descontinuidade recebe o nome de Banda Proibida ou Gap porque não existem estados (níveis) de energia nesta região.

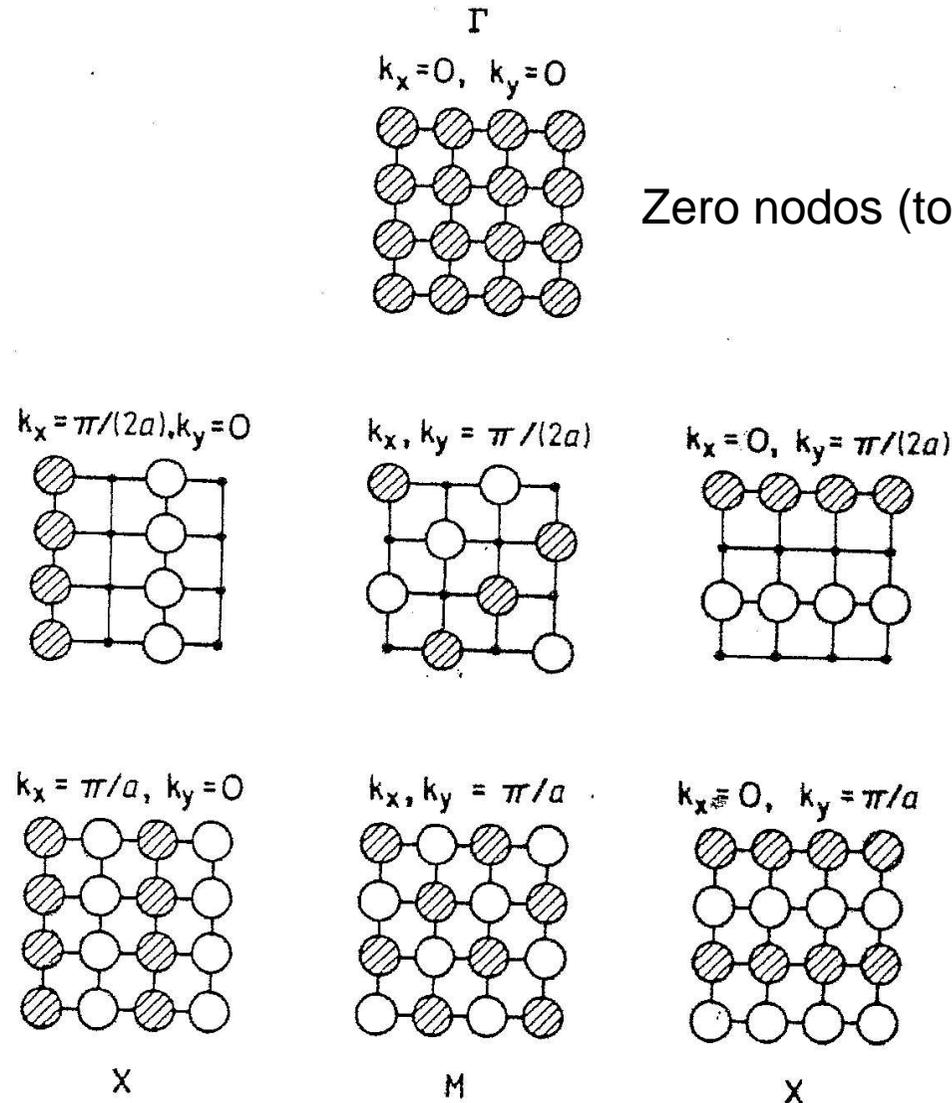
Funções de Bloch

Orbitais s e p_z

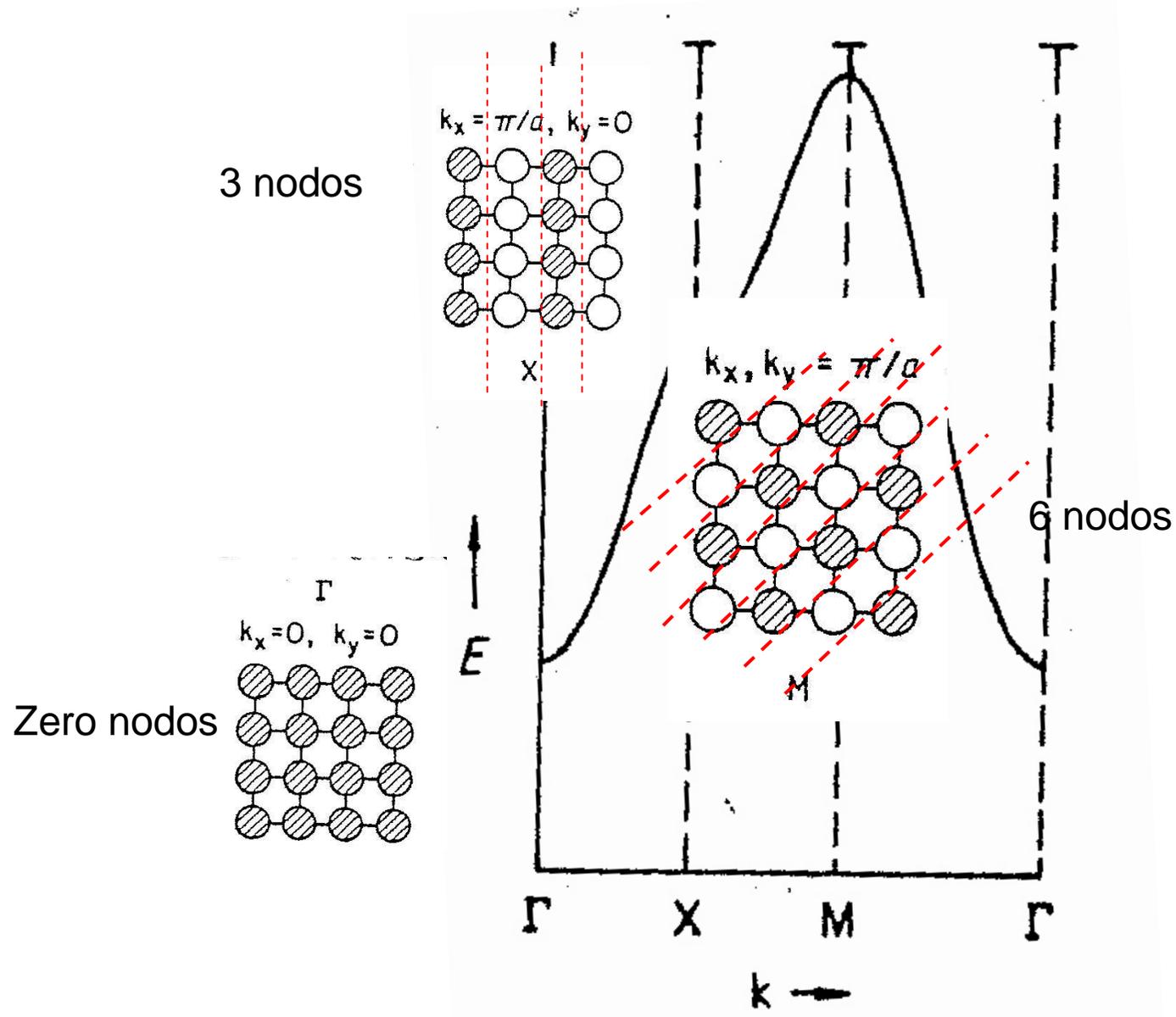
Plano de Átomos de H
 $d(\text{H-H}) = 2,0\text{\AA}$

Redes 2D de H's

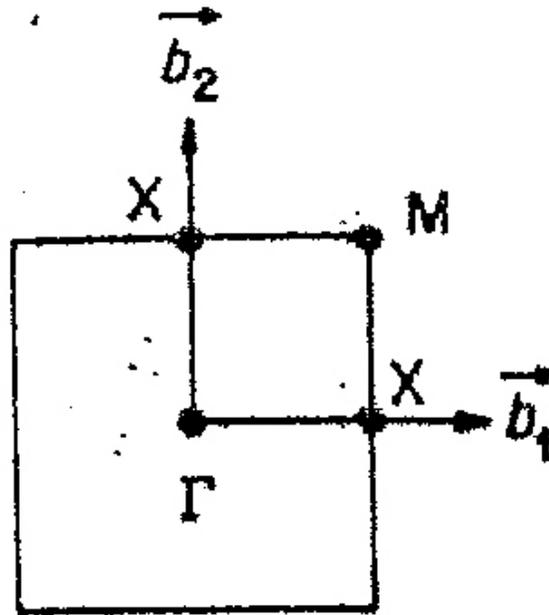
CLOA de Orbitais s para gerar a **Banda s**



Estrutura de Banda 2D



Zona de Brillouin 2D

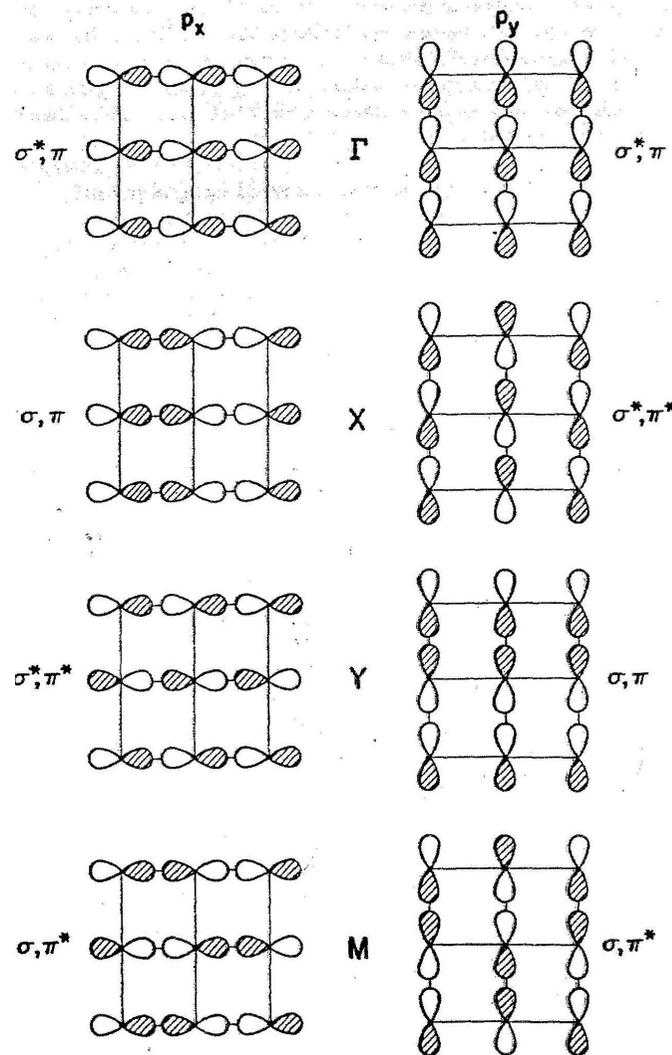


Os orbitais p_z levam a funções-de-Bloch similares àquelas encontradas para a combinação linear dos orbitais s .

Funções de Bloch Orbitais p_x e p_y

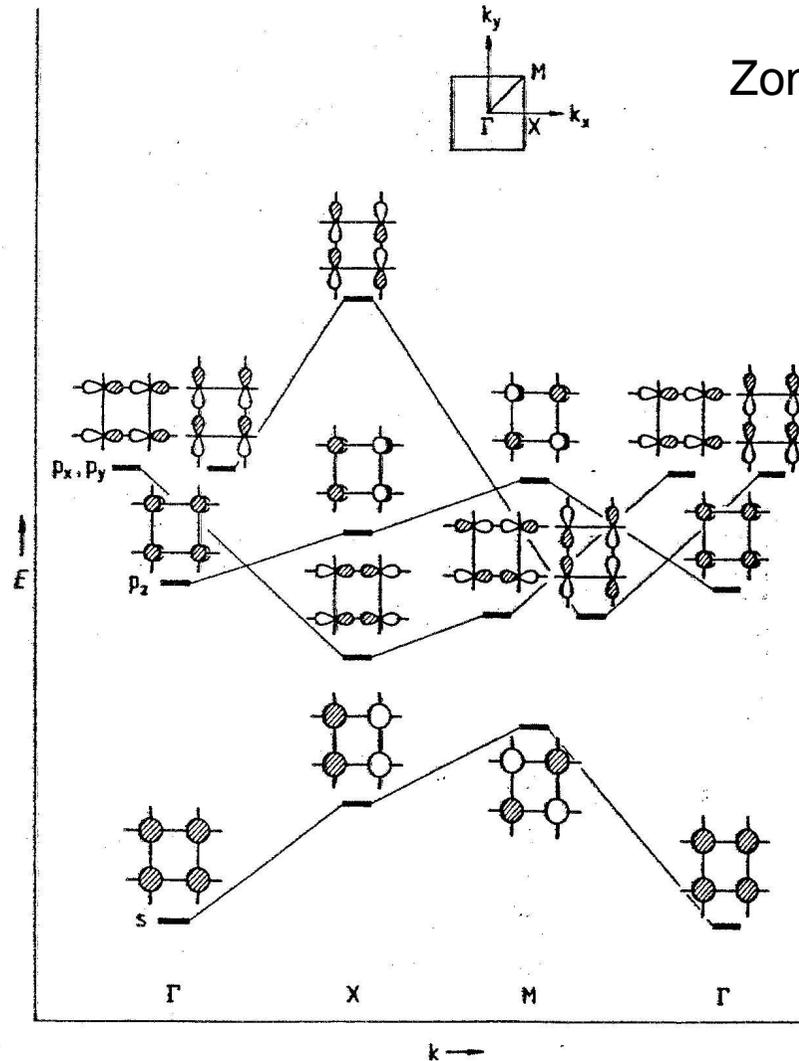
Plano de Átomos de H
 $d(\text{H-H}) = 2,0\text{\AA}$

Combinações Lineares de Orbitais p_x e p_y no Polímero 2D de H



Estrutura de Banda Polímero de H

Estrutura de Banda
ZB quadrada



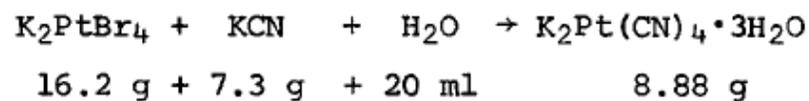
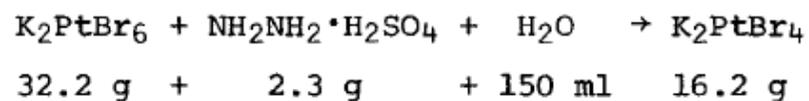
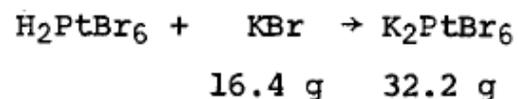
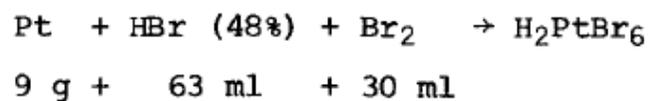
Zona de Brillouin quadrada

Repare que a energia da banda num determinado ponto reflete o grau de superposição dos orbitais atômicos que a compõem naquele ponto do espaço recíproco.

Polímeros de Coordenação Unidimensionais

$K_2[Pt(CN)_4]X_{0,3}$

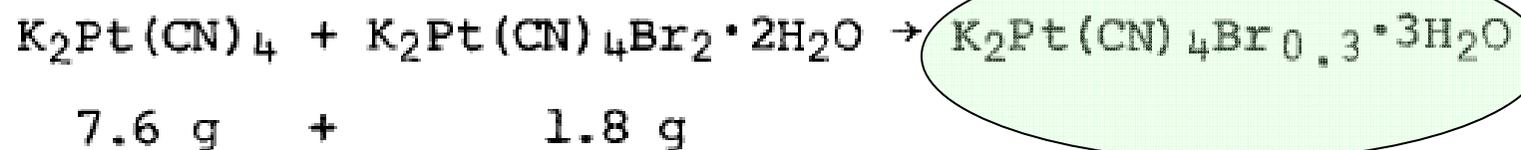
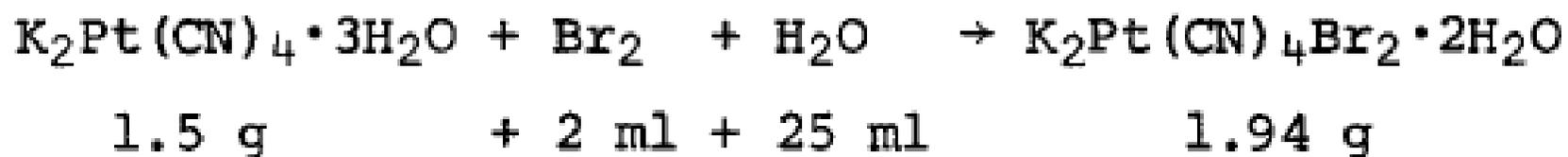
Síntese



R. B. Saillant, R. C. Jaklevic, and C. D. Bedford
Scientific Research Staff, Ford Motor Company
Dearborn, Michigan 48121

Mat. Res. Bull. Vol. 9, pp. 289-294, 1974.

$K_2[Pt(CN)_4]X_{0,3}$ Síntese



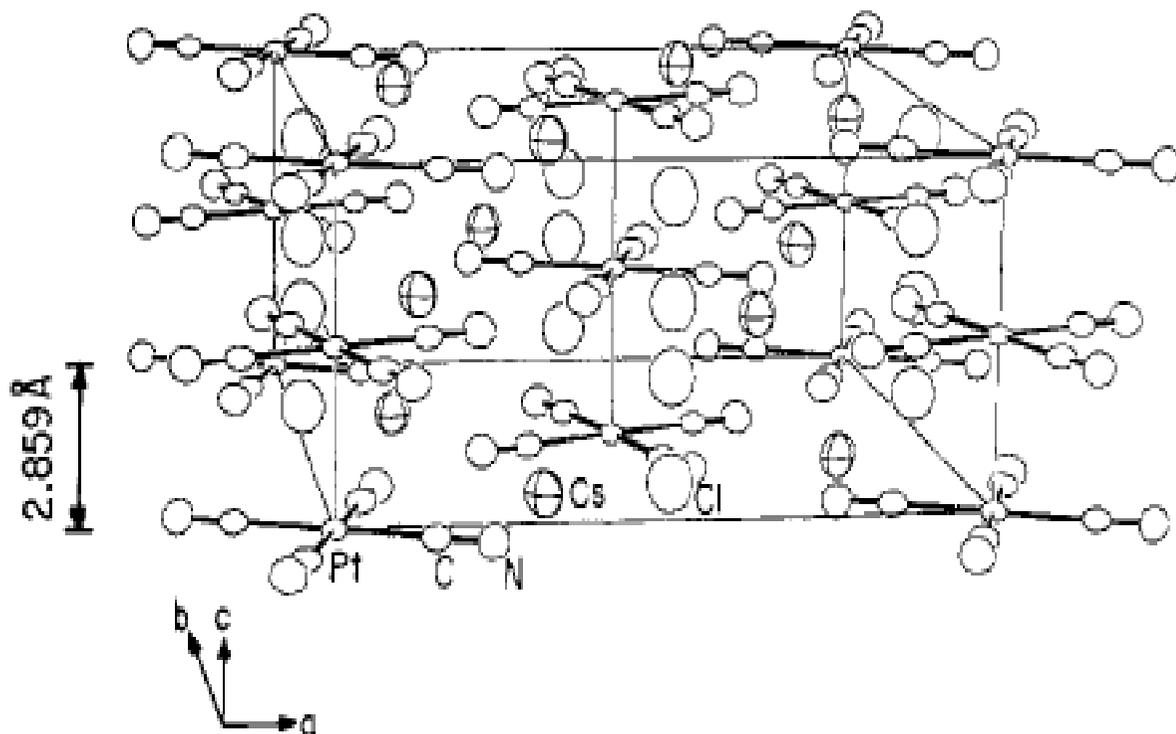


Figure 1. Perspective view of the unit cell of $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Cl}_{0.30}$. Thermal ellipsoids are shown at the 50% probability level. The Pt-Pt spacings are constrained to a value of $c/2$.

Crystal Structure of $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Cl}_{0.30}$

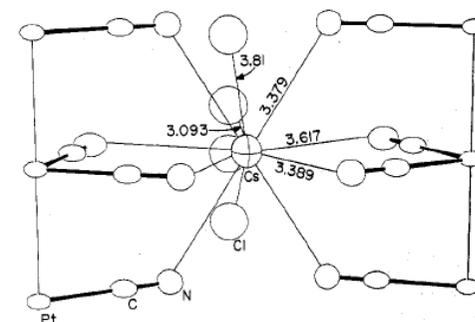


Figure 2. Perspective view showing the cesium cation coordination sphere. Distances are in angstroms.



Table II. Bond Distances (Å) and Angles (deg) for the Isostructural ($I4/mcm$) Complexes $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Cl}_{0.30}$, $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4](\text{FHF})_{0.39}$, and $\text{Rb}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4](\text{FHF})_{0.40}$ ^a

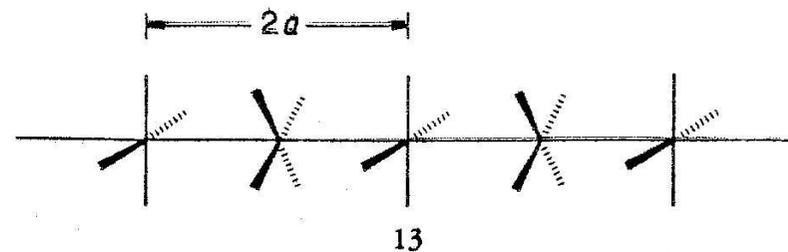
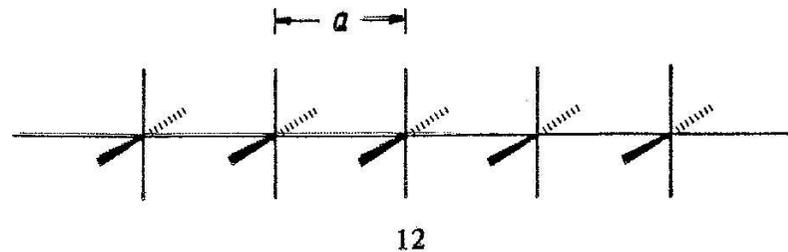
	$\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Cl}_{0.30}$	$\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4](\text{FHF})_{0.39}$	$\text{Rb}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4](\text{FHF})_{0.40}$
Pt-Pt (intra)	2.859 (1)	2.833 (1)	2.798 (1)
Pt-C	2.026 (8)	2.015 (9)	2.00 (1)
C-N	1.13 (1)	1.13 (1)	1.15 (1)
Pt-Pt (inter)	9.317	9.233	8.972
Pt-C-N	178.9 (8)		180 (1)
$[\text{Pt}(\text{CN})_4]_x$ (torsion)	41.7 (5)	41.7 (5)	40.8 (6)

^a Standard deviation of least significant digit is given in parentheses.

Condutor 1D

$(PtH_4)_n$

- Duas formas de empilhamento ao longo do eixo z (ligação Pt-Pt) são mostrados abaixo. Na primeira o empilhamento se dá com a completa superposição dos átomos de H, e no segundo o plano equatorial de uma molécula foi girado de 45° em relação ao outro.



Selecionando e Classificando os Orbitais do Ligante e do Metal

$[\text{PtH}_4]^{2-}$

- Simetria da Molécula = D_{4h}

Table A4.1

	$D_{\infty h}$	C_{2v}	D_{3h}	C_{3v}	D_{4h}	C_{4v}	D_{5h}	C_{5v}	D_{6h}	C_{6v}	T_d	O_h
s	σ	A_1	A'_1	A_1	A_{1g}	A_1	A'_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}
p_x	π	B_1	E'	E	E_u	E	E'_1	E_1	E_{1u}	E_1	T_2	T_{1u}
p_y	π	B_2	E'	E	E_u	E	E'_1	E_1	E_{1u}	E_1	T_2	T_{1u}
p_z	σ	A_1	A''_2	A_1	A_{2u}	A_1	A''_2	A_1	A_{2u}	A_1	T_2	T_{1u}
d_{z^2}	σ	A_1	A'_1	A_1	A_{1g}	A_1	A'_1	A_1	A_{1g}	A_1	E	E_g
$d_{x^2-y^2}$	δ	A_1	E'	E	B_{1g}	B_1	E'_2	E_2	E_{2g}	E_2	E	E_g
d_{xy}	δ	A_2	E'	E	B_{2g}	B_2	E'_2	E_2	E_{2g}	E_2	T_2	T_{2g}
d_{yz}	π	B_2	E''	E	E_g	E	E''_1	E_1	E_{1g}	E_1	T_2	T_{2g}
d_{zx}	π	B_1	E''	E	E_g	E	E''_1	E_1	E_{1g}	E_1	T_2	T_{2g}

DF Shriver et al, Inorganic Chemistry.

Selecionando e Classificando os Orbitais do Ligante e do Metal

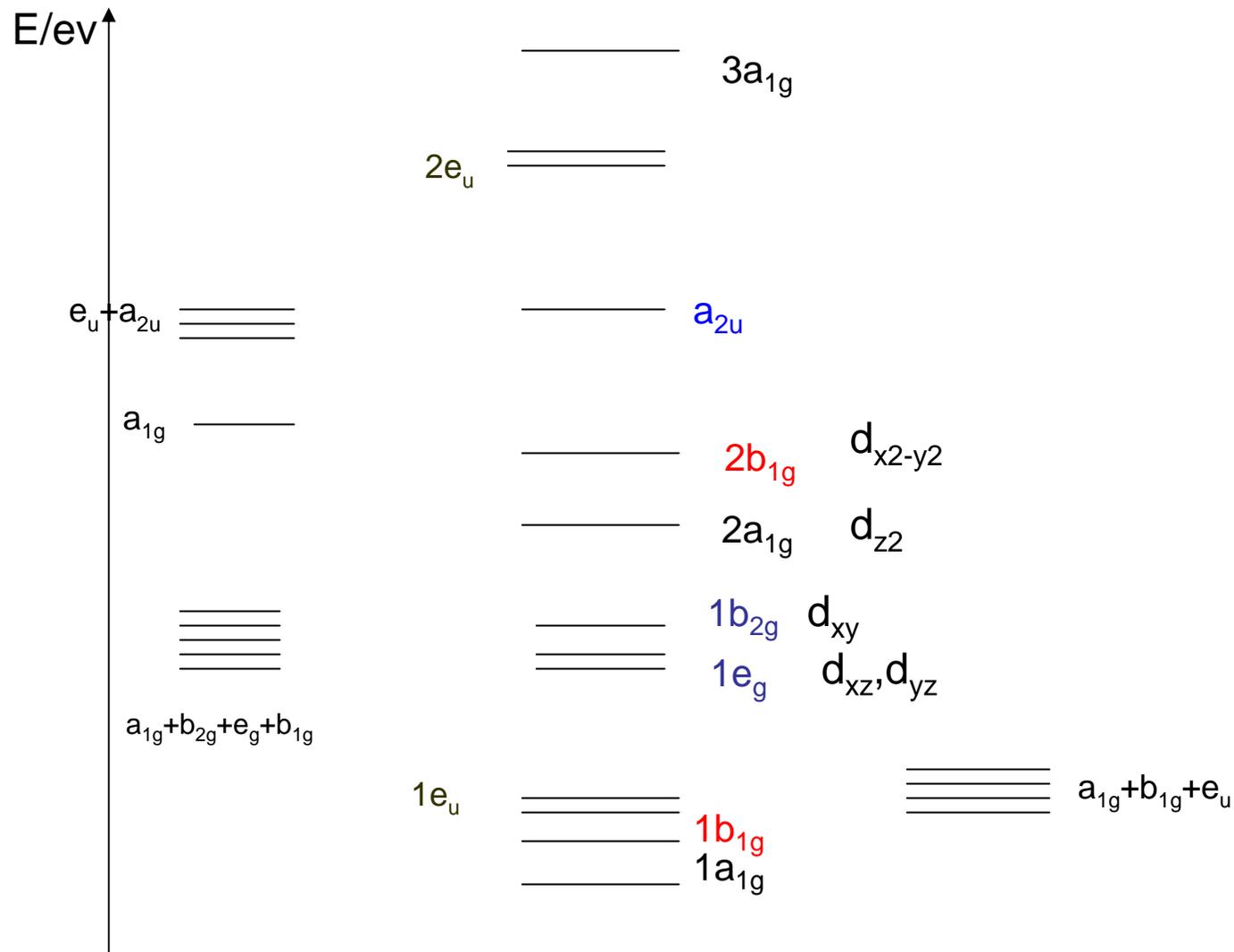


Tabela A42.

	D_{4h}	C_{4v}
e_u		
a_{2u}		
e_u		
b_{2u} <small>-z_u</small>		

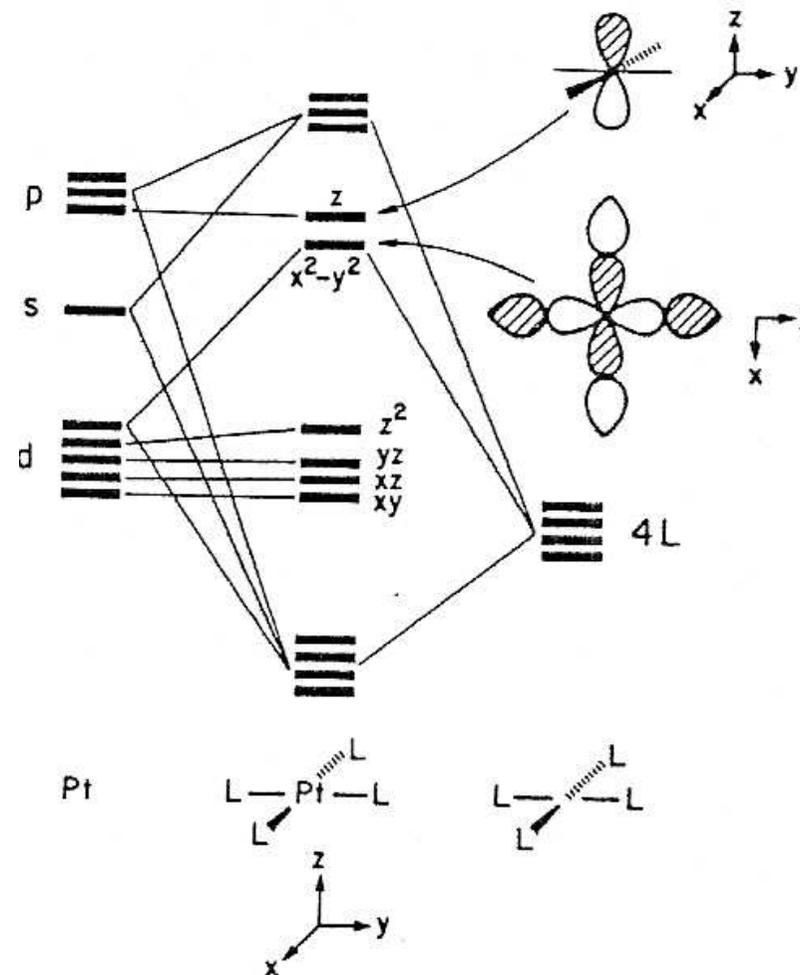
a_{1g}		
a_{2g}		
b_{2g}		$\sigma_v = -1$
b_{1g}		$\sigma_v = 1$

Combinando os orbitais atômicos da Pt e os orbitais adaptados por simetria dos ligantes



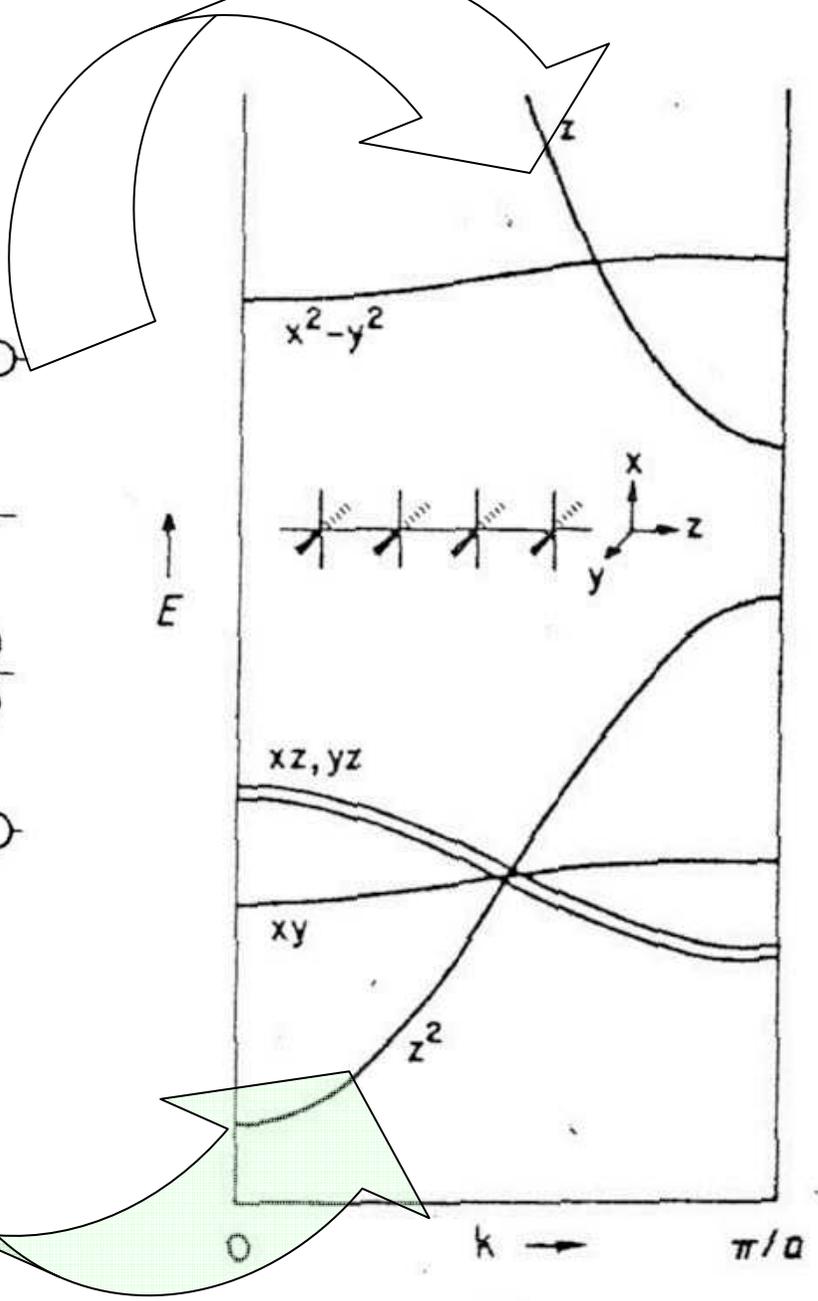
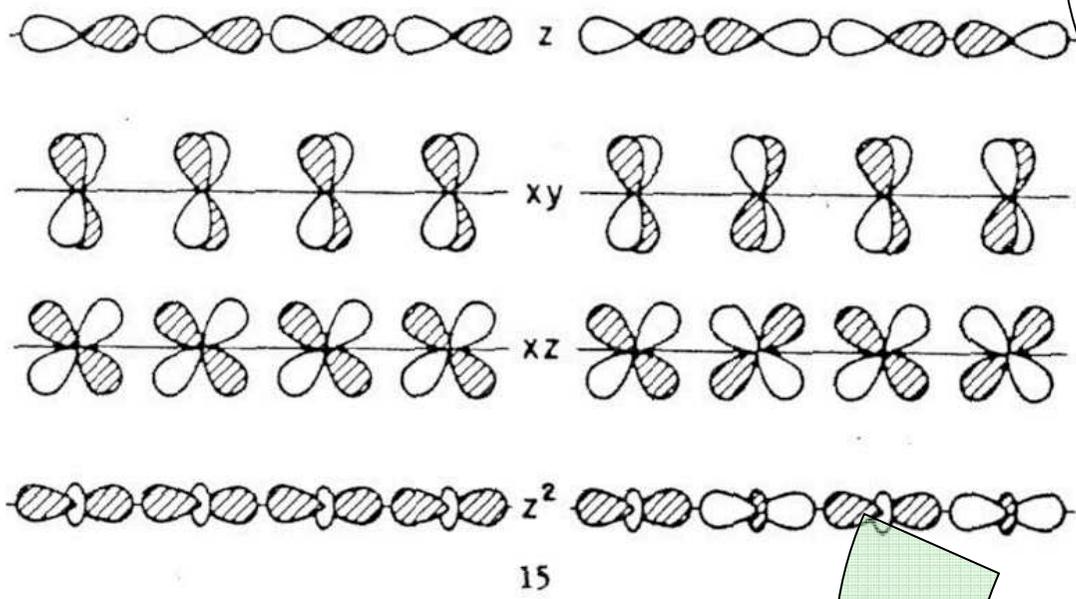
Monômero

- Diagrama de Orbitais Moleculares para a molécula de PtH_4^{2-} (monômero do nosso polímero) derivado com a ajuda da Teoria de Grupo.



CLOA orbitais d da Pt
 Estrutura de Bandas
 (só orbitais d da Pt)

Estrutura de Bandas PtH_4^{2-}



Densidade de Estados

DOS

Densidade de Estados

- Para podermos inferir sobre o “espalhamento” dos níveis de energia definimos a Densidade de Estados, ou seja, o número de estados de energia entre E e $E+dE$, matematicamente temos:

$n(E)dE$ = concentração de elétrons com uma energia entre E e dE

$$n(E) = N(E).f(E)$$

$N(E)$ = densidade volumétrica de níveis eletrônicos de energia E

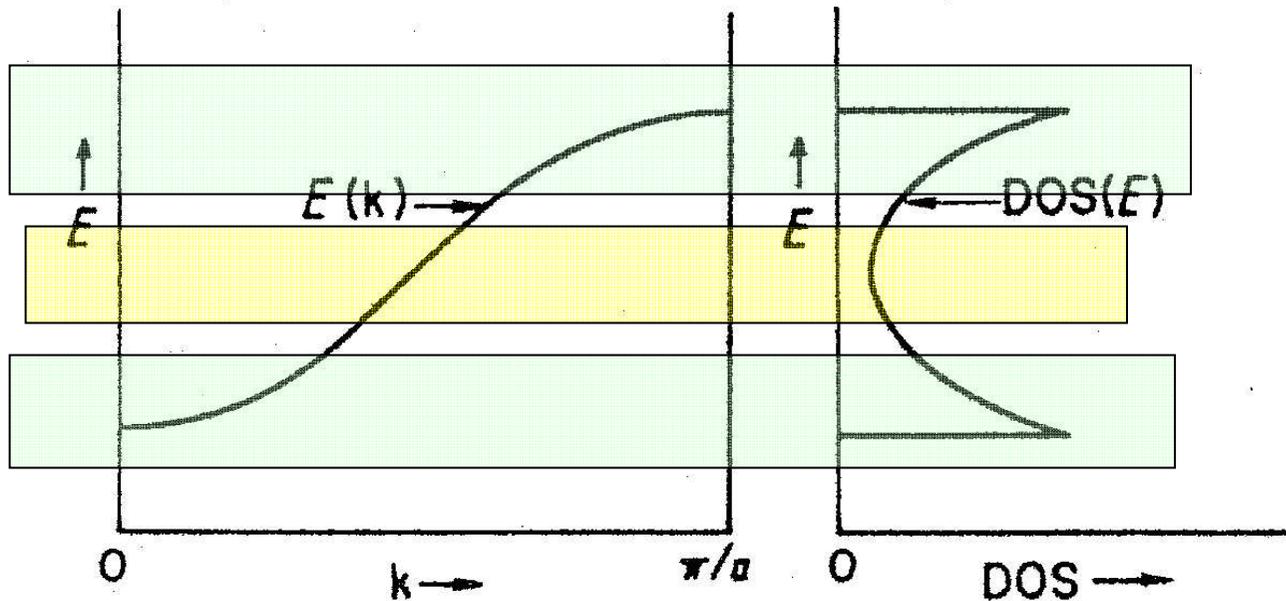
$f(E)$ = função de distribuição de Fermi - Dirac

$$N(E) = \text{DOS}(E)$$

Densidade de Estados

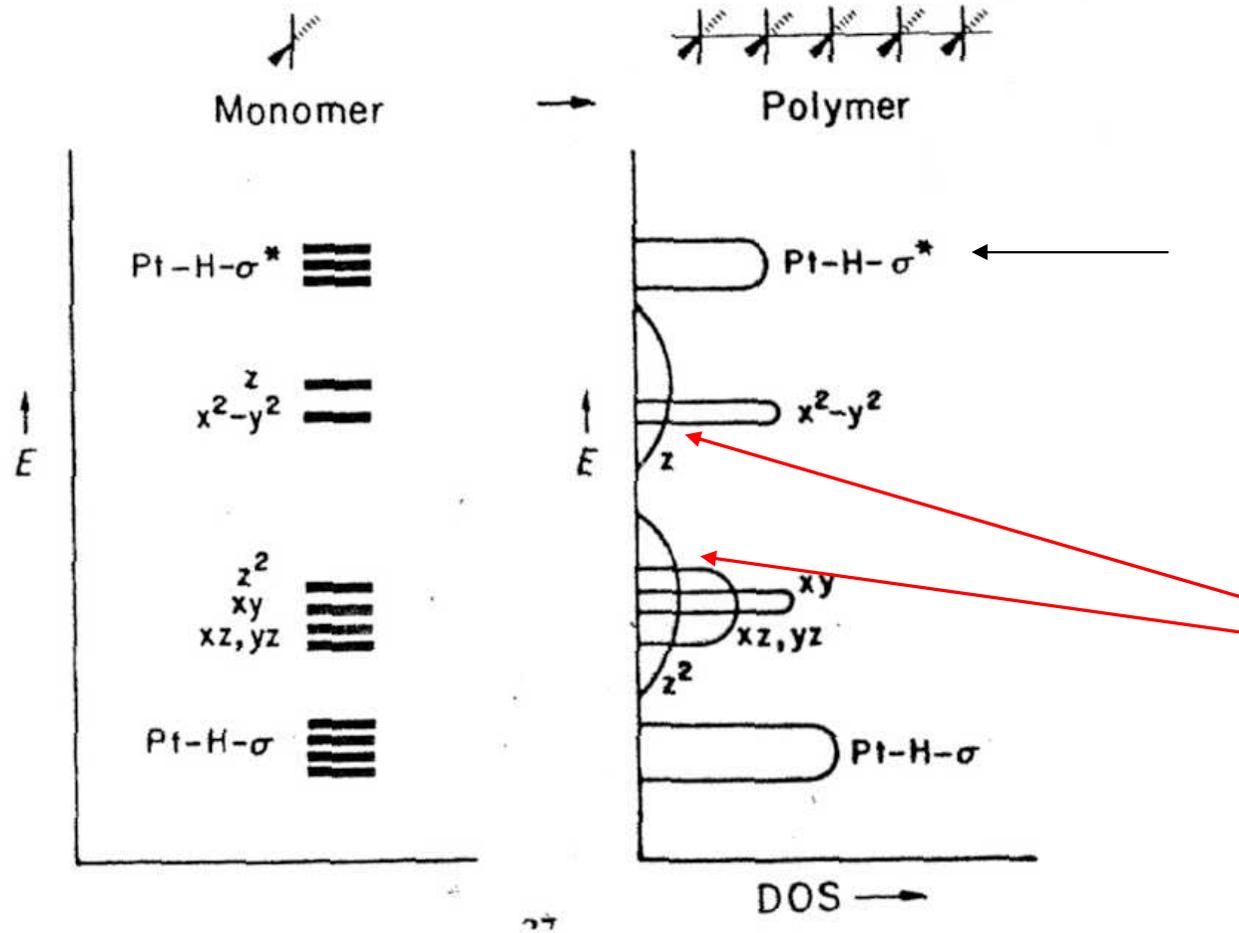
$DOS(E)dE =$ number of levels between E and $E + dE$

CASO DO POLÍMERO DE H'S



DOS

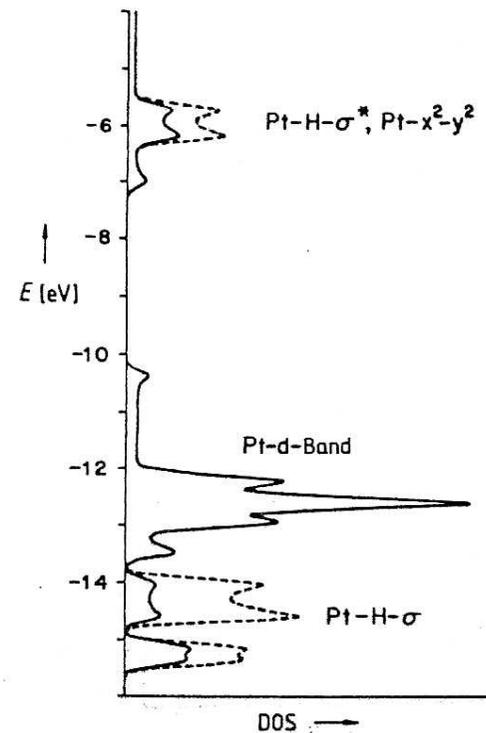
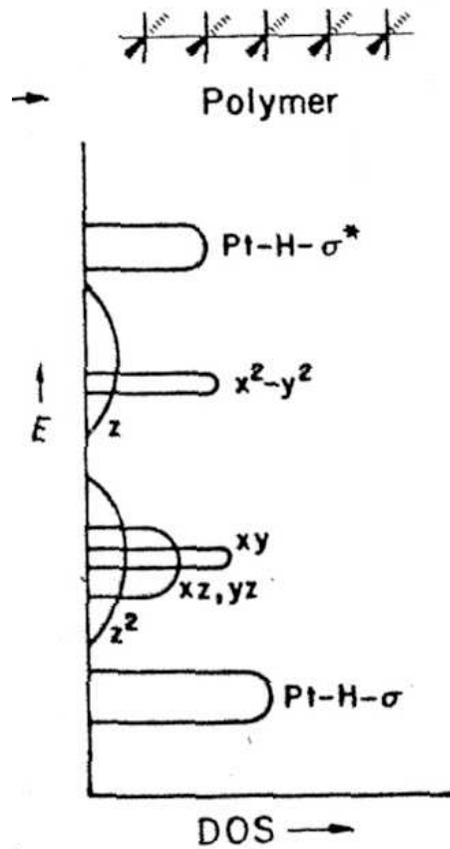
Polímero de PtH_4^{2-}



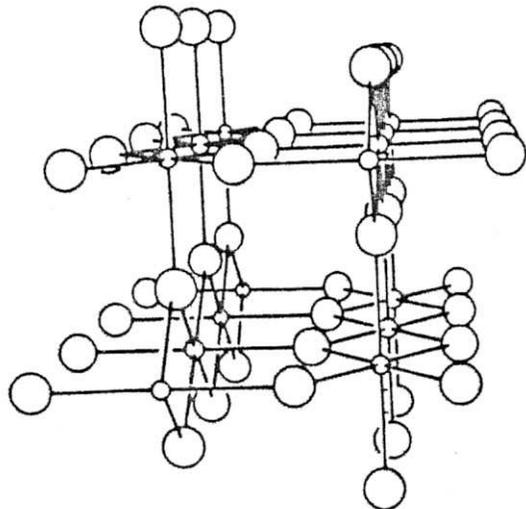
Funções com grande probabilidade de densidade no plano xy interagem pouco entre si ao longo da cadeia do polímero e portanto resultam em bandas estreitas (p.ex. d_{xy} e Pt-H)

Funções com grande probabilidade de densidade na direção z interagem mais entre si e resultam em bandas mais largas. (p.ex. d_{z^2} e d_z).

Comparação DOS Intuição vs Calculado

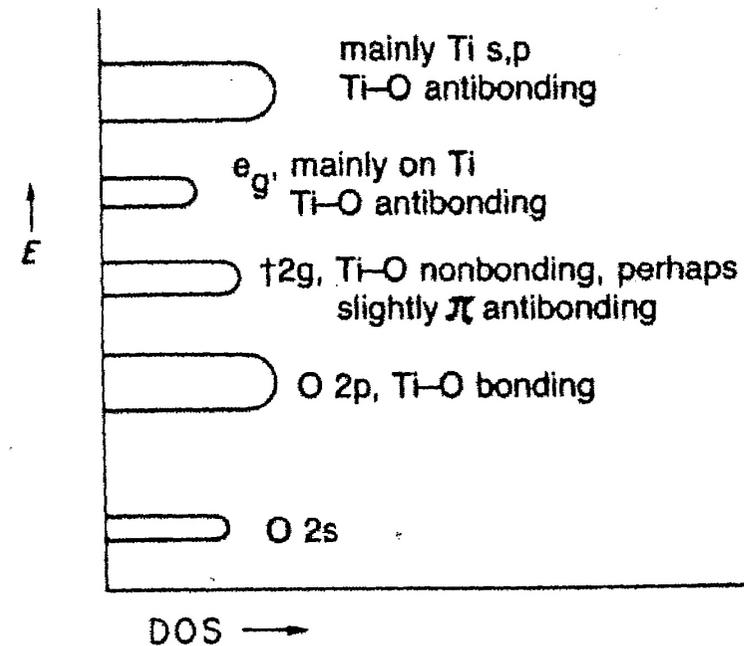


DOS Rutila



28

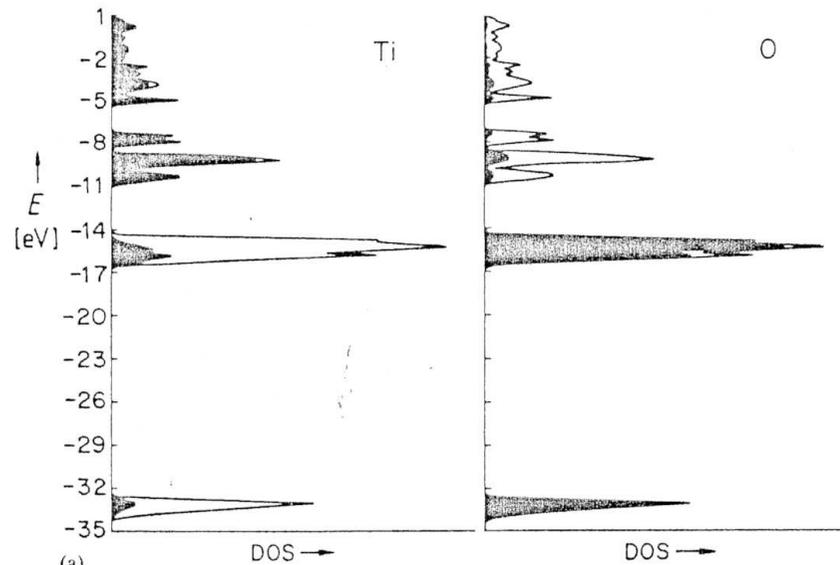
Arranjo do TiO_2 , rutila, esferas pequenas são os íons de Ti(IV) e as grandes de O^{2-} .



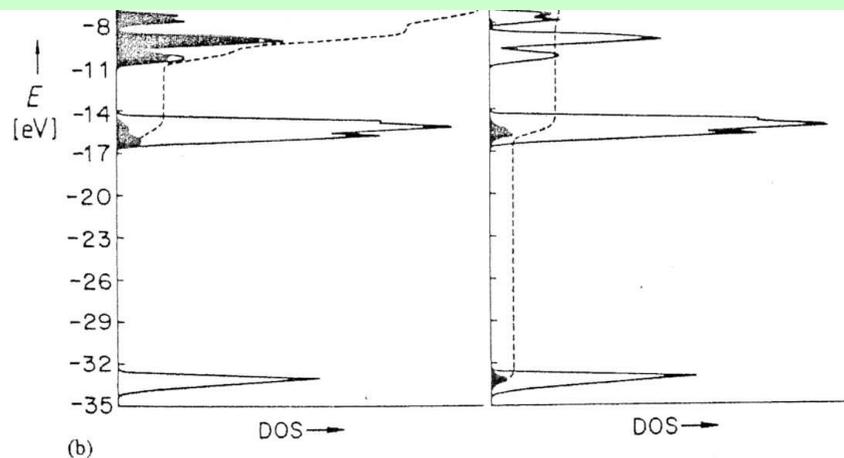
29

Crystal Orbital Overlap Population Analysis

COOP do TiO_2



COOP é o equivalente da análise populacional de Mulliken dos orbitais moleculares.



Nível de Fermi

Populando os Níveis Eletrônicos

Nível de Fermi

- Critério de preenchimento- Princípio de Exclusão de Pauli.

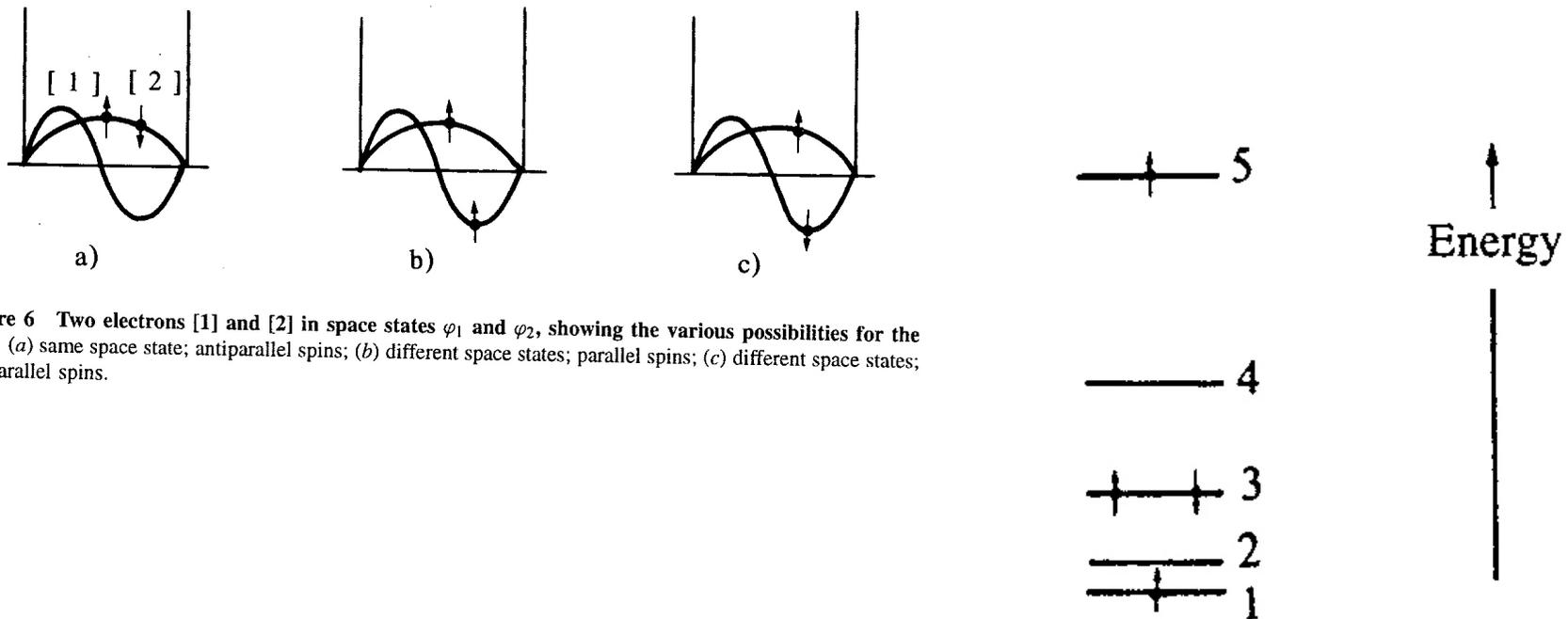
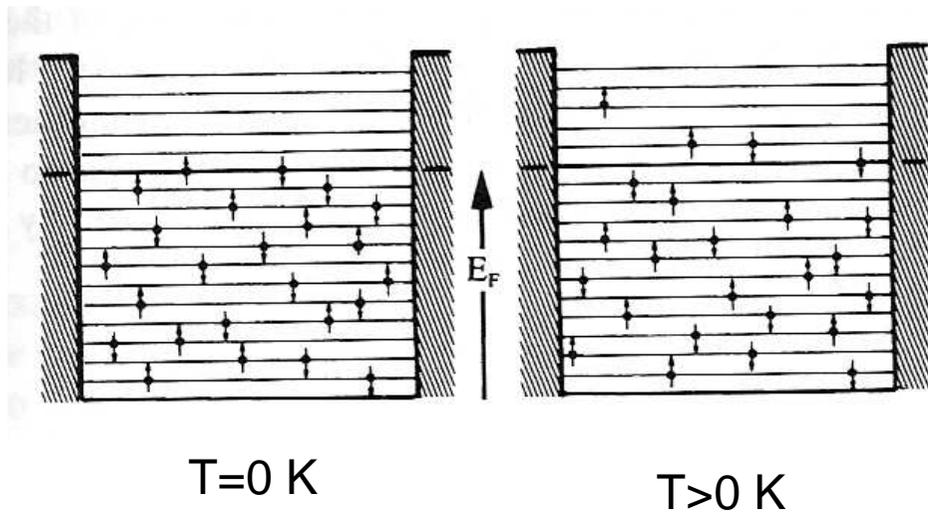


Figure 6 Two electrons [1] and [2] in space states φ_1 and φ_2 , showing the various possibilities for the spin: (a) same space state; antiparallel spins; (b) different space states; parallel spins; (c) different space states; antiparallel spins.

As duas representações dizem a mesma coisa, a configuração eletrônica do sistema.

Influência da Temperatura na Distribuição Eletrônica

- Ao aumentarmos a temperatura os elétrons tendem a ocupar estados de energia mais altos como mostrado na Figura ao lado procurando minimizar a energia livre.
- Em qualquer temperatura o último nível de energia a receber elétron(s) é chamado de nível de Fermi (E_F).
- A menor energia livre numa determinada T será atingida quando a probabilidade que um nível de energia E seja populado siga a função de Fermi-Dirac ($f(E)$)



$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{(E - E_F)}{kT}\right]}$$

Função de Fermi-Dirac

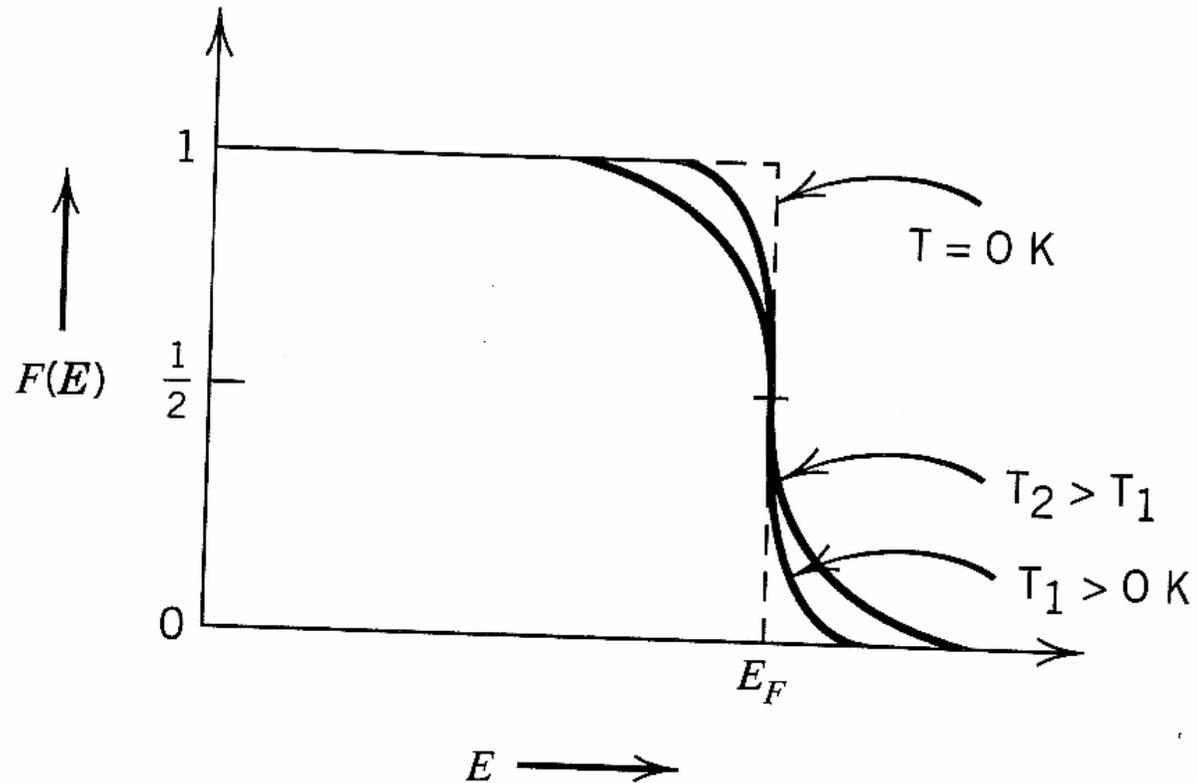
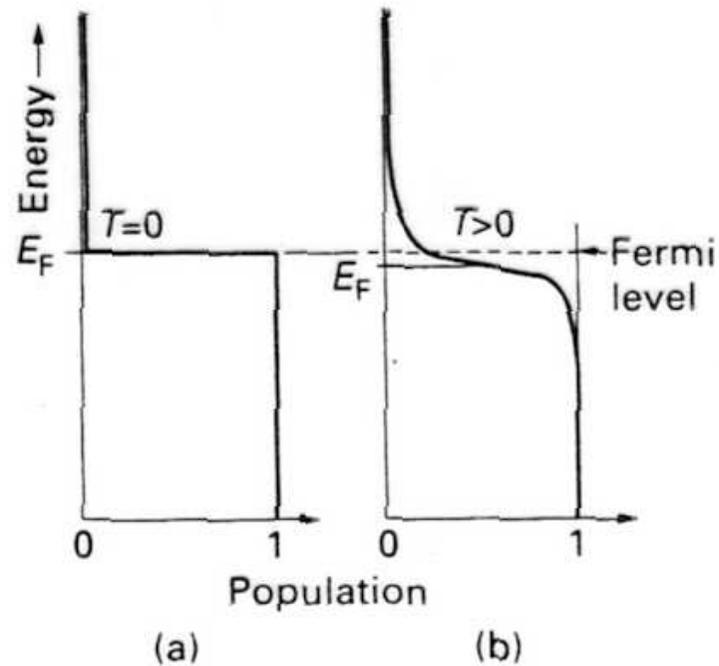


Fig. 2.5 Variation in Fermi probability function, $F(E)$, as a function of electron energy E .

Nível de Fermi

Metais e Semicondutores Intrínsecos



2.42 The shape of the Fermi distribution (a) at $T = 0$ and (b) at $T > 0$. The population decays exponentially at energies well above the Fermi level.

Nível de Fermi

Semicondutores Intrínsecos

$$E_F = \frac{(E_c + E_v)}{2} + \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{N_v}{N_c}\right)$$

$$E_g = \frac{E_c + E_v}{2} = \text{Energia da banda proibida ou energia do GAP}$$

$$N_c = \left[\frac{(2\pi m_e^* kT)}{h^2} \right]^{3/2} \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3} (T = 300\text{K})$$

$$N_v = \left[\frac{(2\pi m_h^* kT)}{h^2} \right]^{3/2} \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3} (T = 300\text{K})$$

m_i = massa efetiva dos elétrons na banda de condução
ou massa efetiva das lacunas (h^+) na banda de valência

Massa Efetiva dos Portadores de Carga

Elétrons e Lacunas

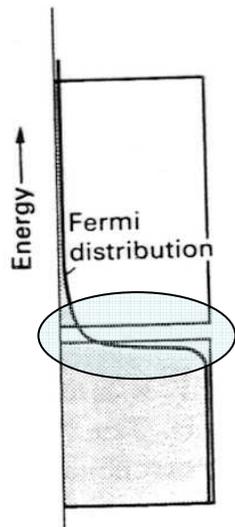
$$m^* = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)}$$

Assim, a massa efetiva do portador num ponto qualquer da estrutura de bandas depende da curvatura da banda naquele ponto.

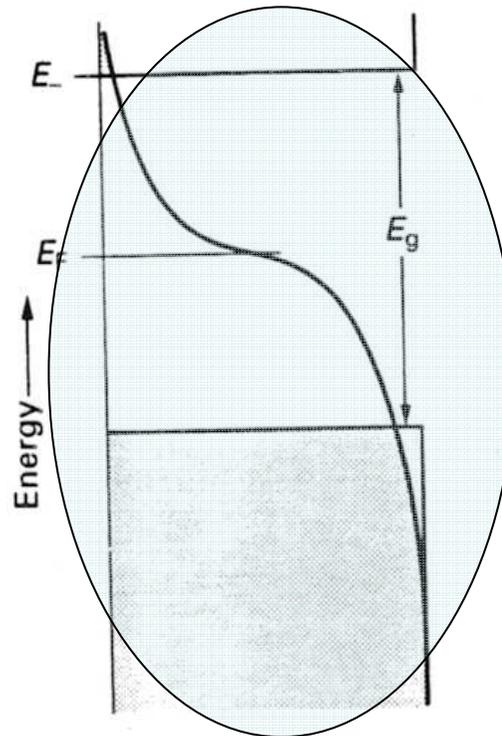
Semicondutor	m_e	m_{h+}
Si (4,2K)	1,08	0,56
Ge	0,55	0,37
GaAs	0,067	0,45
InSb	0,013	0,6
ZnO	0,19	1,21

Nível de Fermi

Semicondutores Intrínsecos



2.50 In an intrinsic semiconductor, the band gap is so small that the Fermi distribution results in some electrons populating the empty upper band.

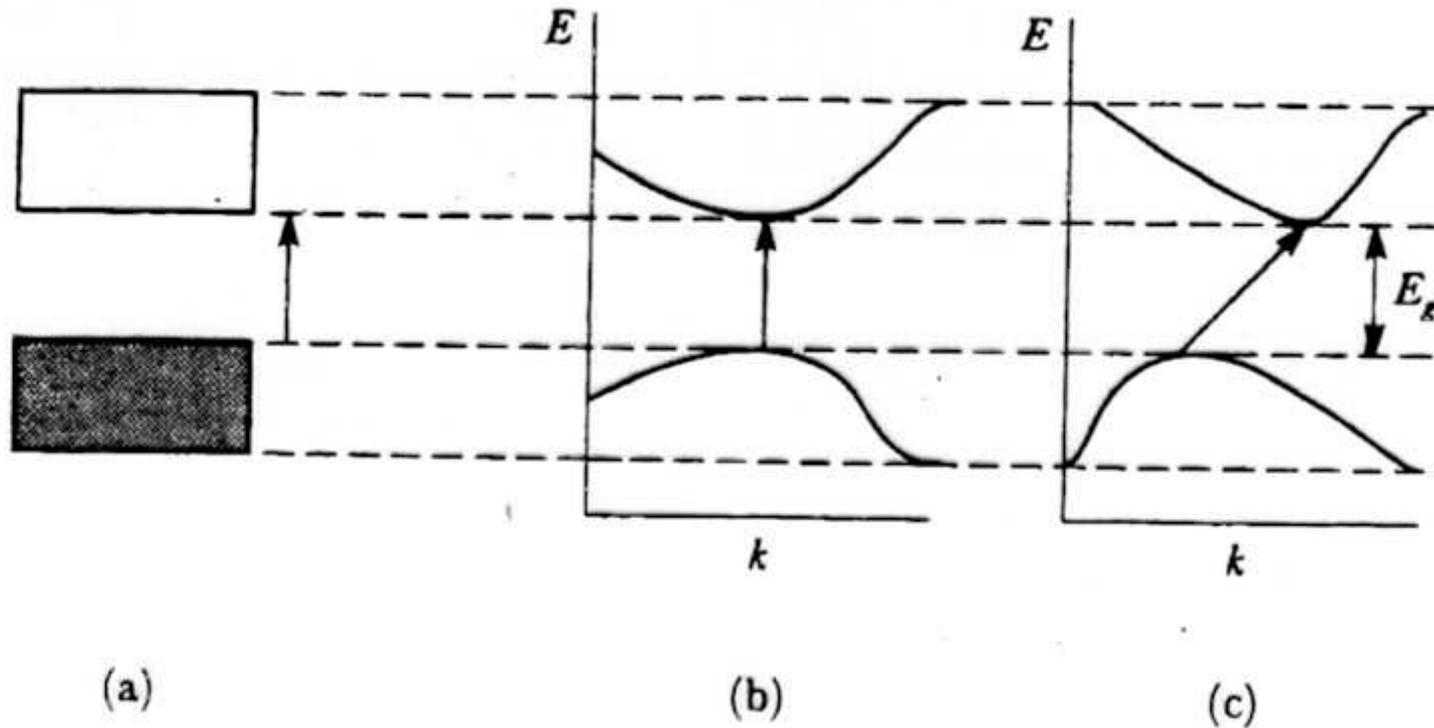


2.51 The relation between the Fermi distribution and the band gap.

Gap Direto e Indireto

- Gap direto: o máximo na banda de valência tem o mesmo valor de k do mínimo da banda de condução.
- Gap Indireto: o máximo na banda de valência não tem o mesmo valor de k do mínimo da banda de condução.

Estrutura de Banda Gap Direto e Indireto



Gap direto é quando o menor valor de E_g obtido do diagrama de estrutura de banda se faz entre duas bandas sem que haja variação de k (**ver figura b**), ao passo que temos materiais a **Gap indireto** quando ocorre variação de k (**ver a figura c**).

Resistividade e Condutividade Elétrica das Cerâmicas

- Condutividade elétrica é definida como o fluxo de carga por unidade de campo elétrico, sendo dada em S.m^{-1} ($\text{S} = \text{Siemens} = \Omega^{-1}$), ou $(\Omega.\text{cm})^{-1}$.

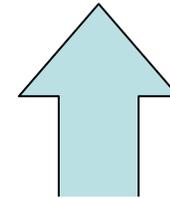
$$\sigma = 1 / \rho$$

σ = condutividade elétrica total

ρ = resistividade elétrica total

Alguns Valores de Resistividade

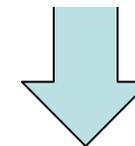
- Cobre $1,7 \times 10^{-6}$ ohm.cm
- Tungstênio $5,5 \times 10^{-6}$ ohm.cm
- ReO_3 2×10^{-6} ohm.cm
- CrO_2 3×10^{-5} ohm.cm
- Fe_3O_4 10^{-2} ohm.cm
- SiC 10 ohm.cm
- Ge (intrínseco) 40
- SiO_2 vítrea $> 10^{14}$ ohm.cm



metais



semicondutores



isolante

Condutividade Elétrica

➤ Condutividade Eletrônica

➤ Condutividade Iônica

Condutividade Elétrica Total

a condutividade elétrica total de um material pode ter contribuintes iônicos e eletrônicos

$$\sigma_{total} = \sum_i \sigma_i;$$

Ou seja, condutividade iônica e eletrônica devido a todos os portadores de carga.

Número de Transferência (t)

$$t_{iônica} = \frac{\sigma_{iônica}}{\sigma_{total}}$$

$$t_{eletrônica} = \frac{\sigma_{eletrônica}}{\sigma_{total}}$$

$t_{iônica} \gg t_{eletrônica}$ condutor iônico

ZrO₂

$t_{iônica} \ll t_{eletrônica}$ condutor eletrônico

MgO intrínseco e CoO e NiO(tipo p)

$t_{iônica} \cong t_{eletrônica}$ condutor misto

MgO dopado com Al³⁺

Condução Eletrônica

Condução Eletrônica

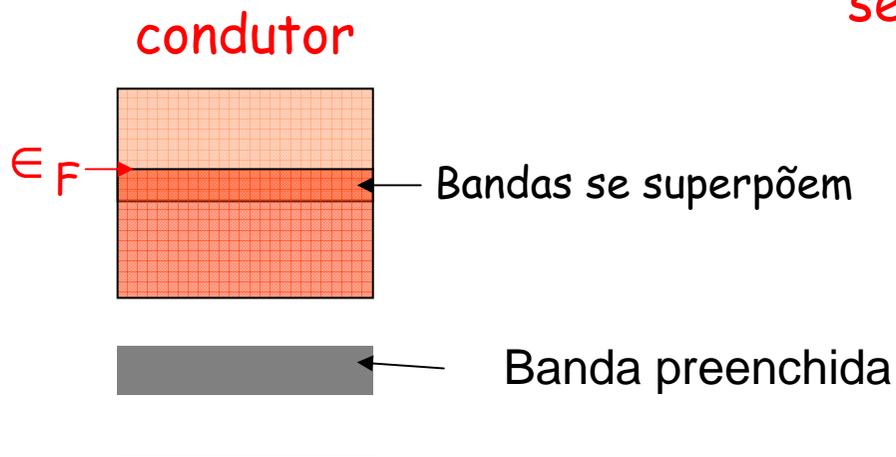
$$\sigma_{\text{eletrônica}} = \sigma_{\text{elétrons}} + \sigma_{\text{lacunas}}$$

$$\sigma_i = c_i z_i e \mu_i$$

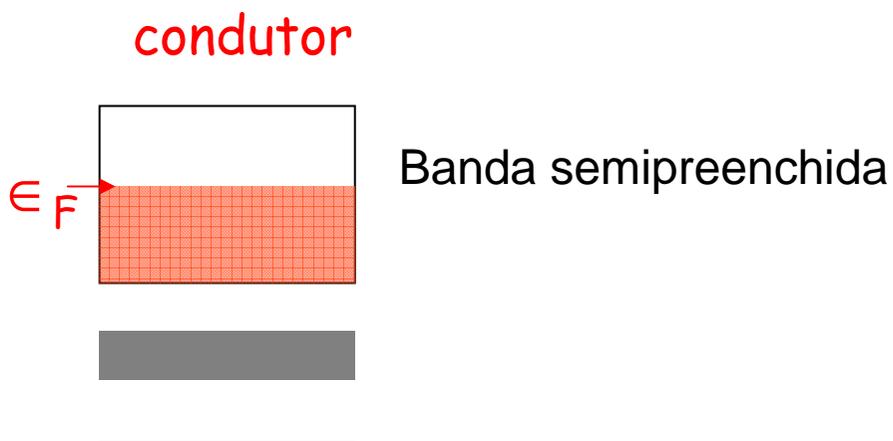
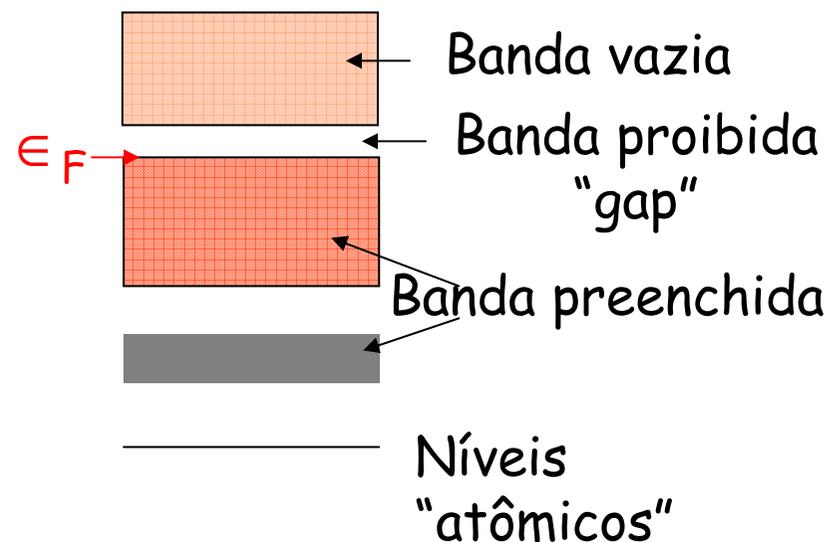
$$\mu_i = \frac{e \tau}{m_i^*} = \text{mobilidade do portador de carga}$$

τ = tempo de relaxação característico

Bandas e a Classificação dos Sólidos Metálicos, Semicondutores e Isolantes



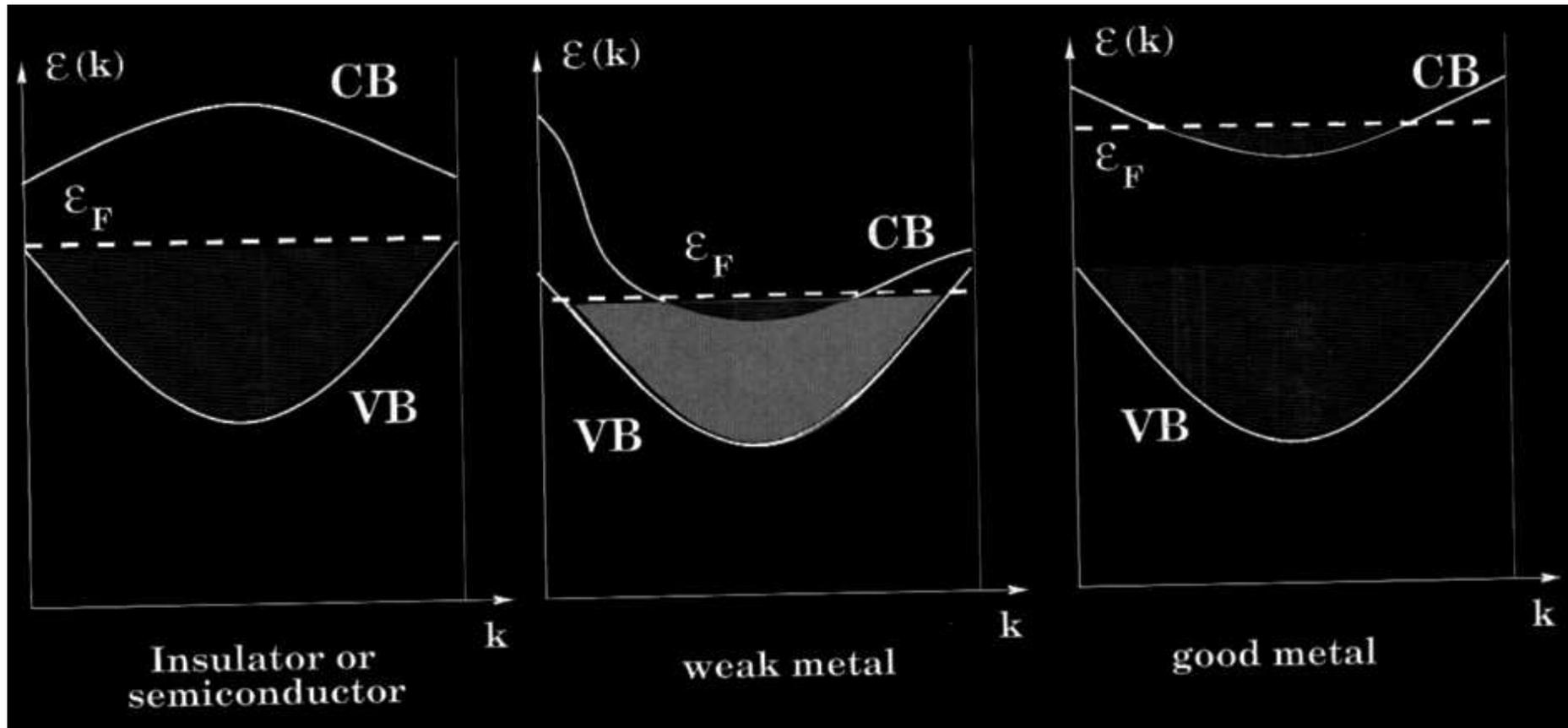
semicondutor ou isolante



Gap relativamente pequeno (~ 1 eV):
→ semicondutor
gap relativamente grande (several eV):
→ isolante

Estrutura de Bandas

Metais, Isolantes e Semicondutores



Condutores Elétricos

Rede Cristalina e Funções de Bloch da Grafite

Usando apenas as funções p_z

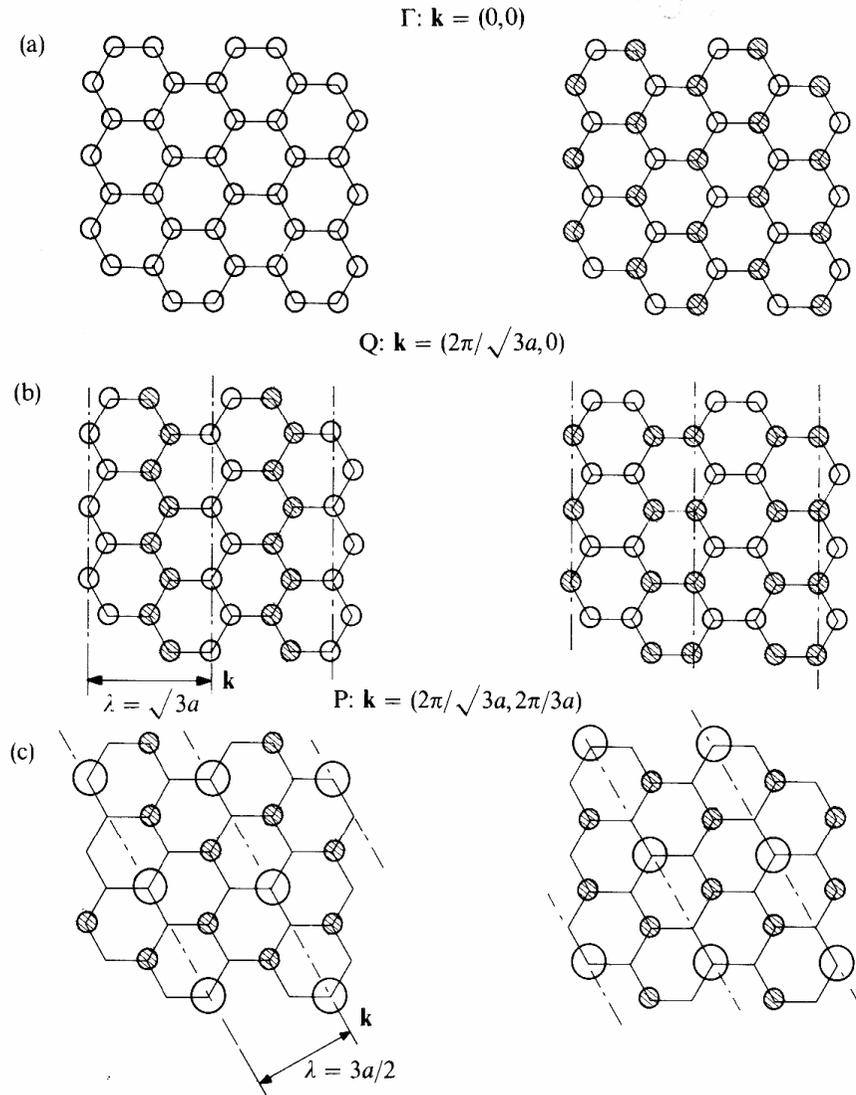
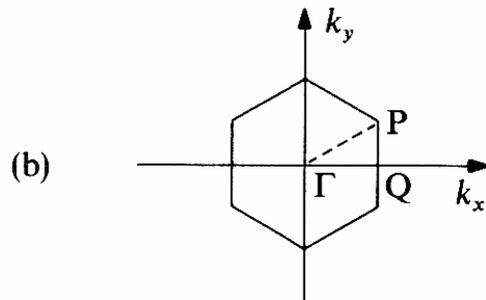
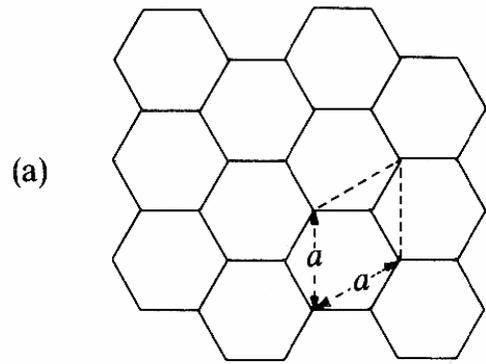
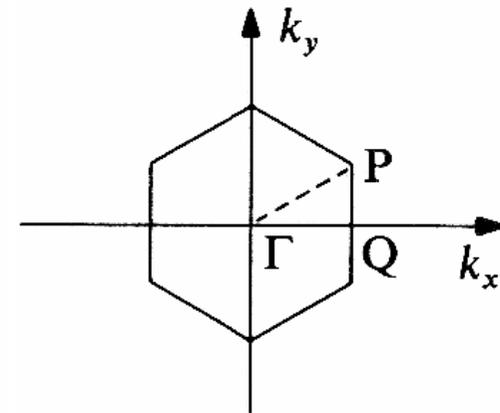
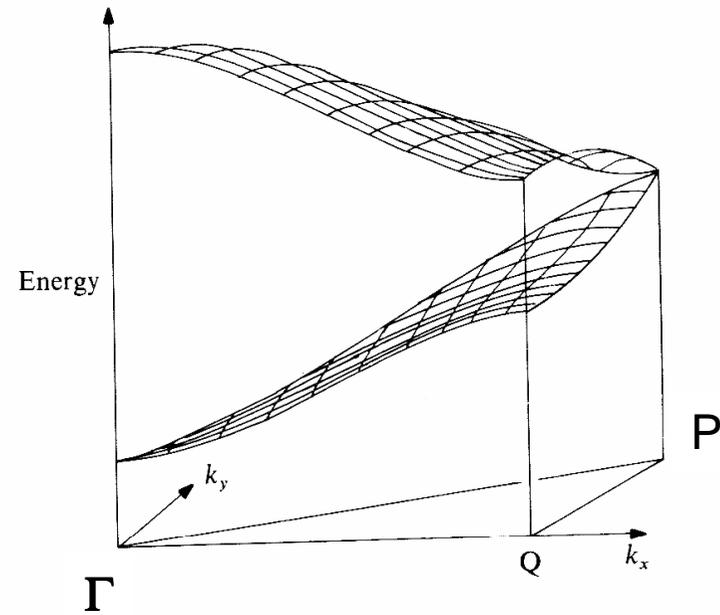
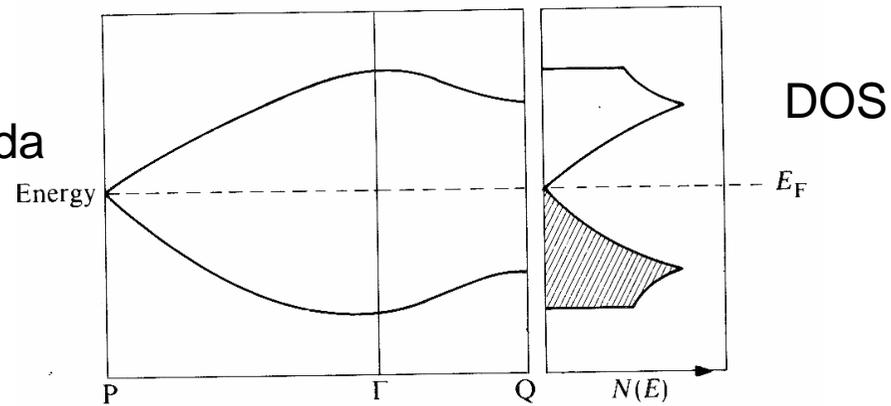


Fig. 4.26 Bloch sums of p_z orbitals for different wave-vectors in graphite. Negative LCAO coefficients are shown shaded circles. At P the non-zero coefficients have the values $+1$ and $-1/2$.

Estrutura de Banda Grafite



Estrutura de banda



Estrutura de Banda ReO_3

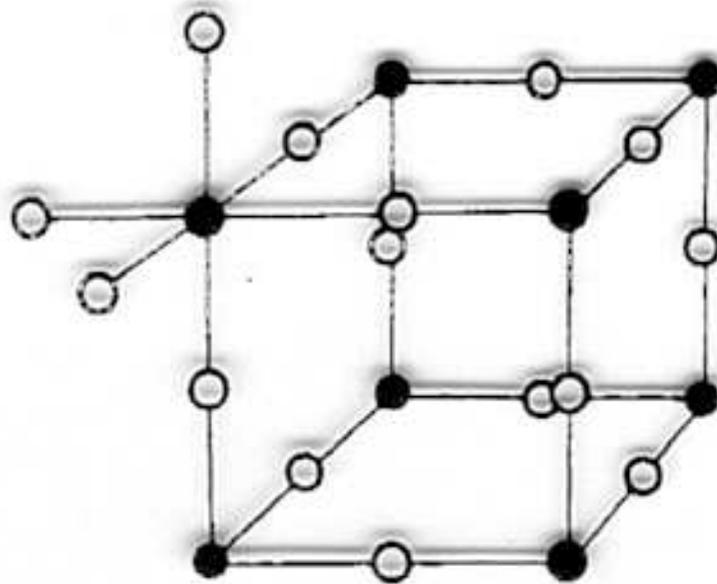
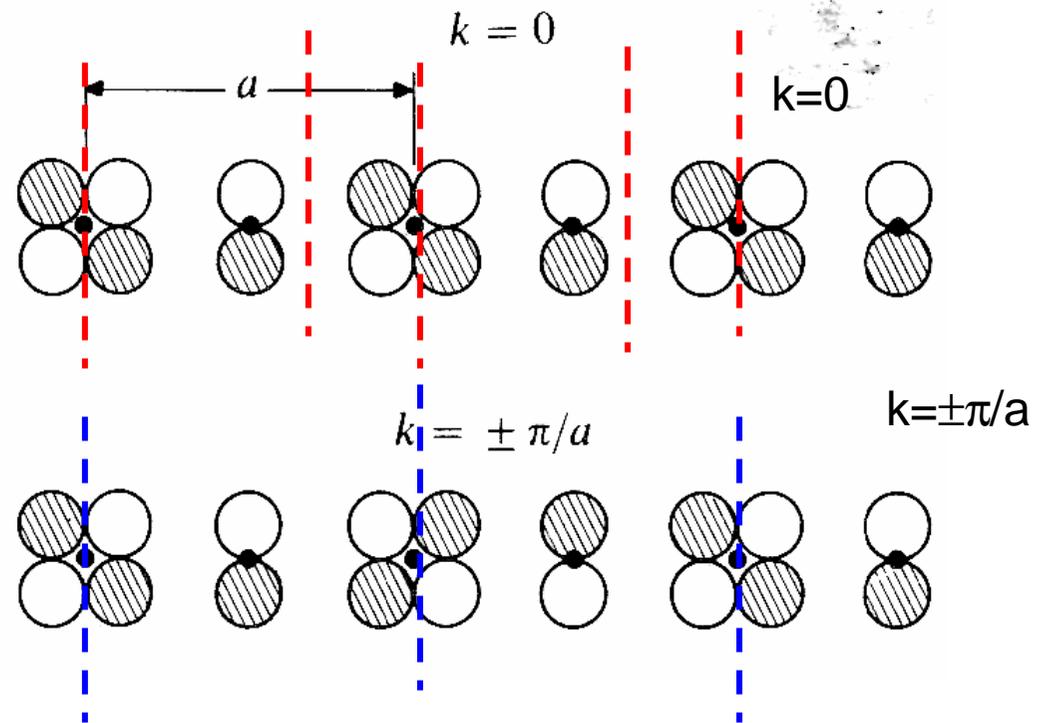
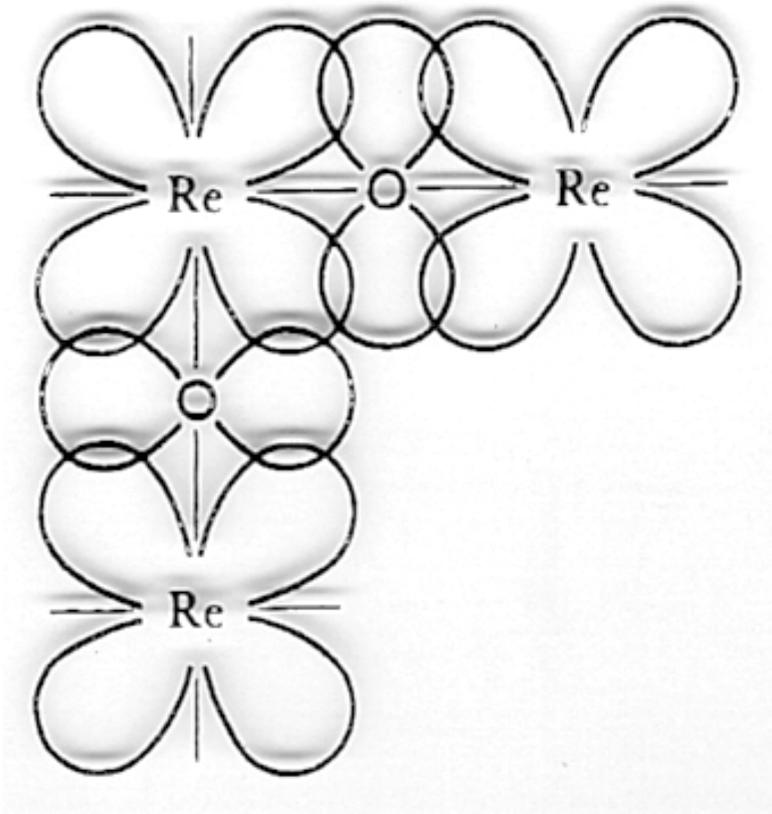


Fig. 4.20 The ReO_3 structure ($\text{Re}^{6+} : \bullet$; $\text{O}^{2-} : \circ$)

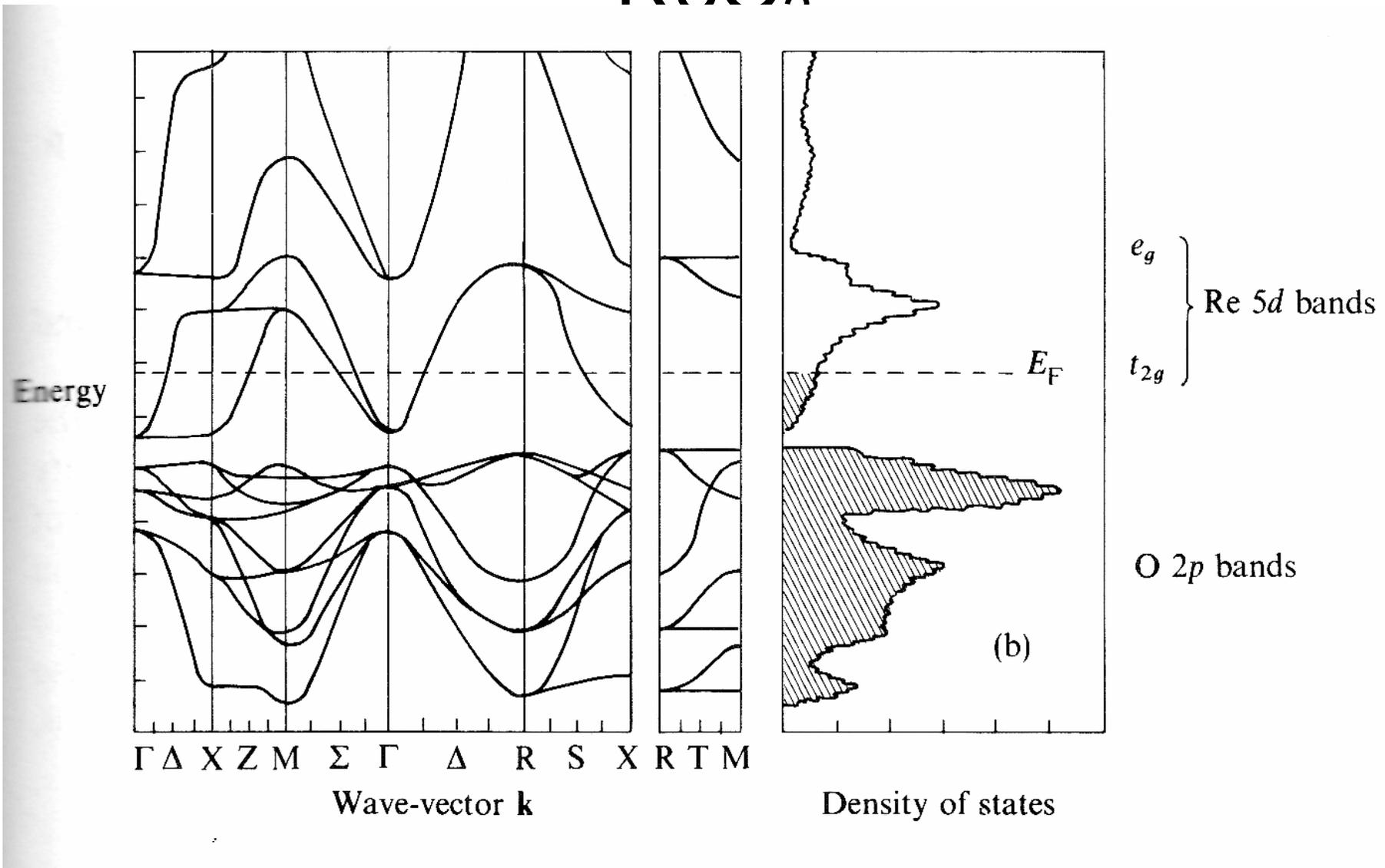
Funções de Bloch

Interação Re-O-Re



Estrutura de Banda e DOS

ReO_3



Estrutura de Banda TiO

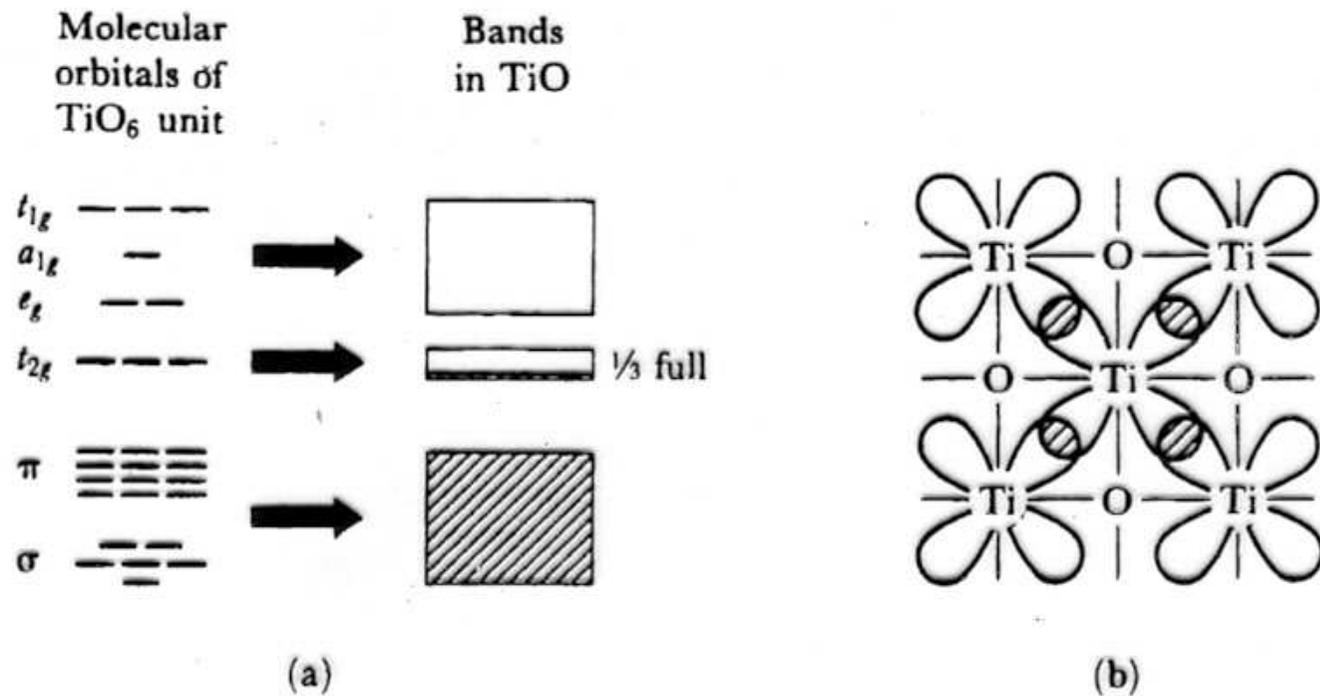
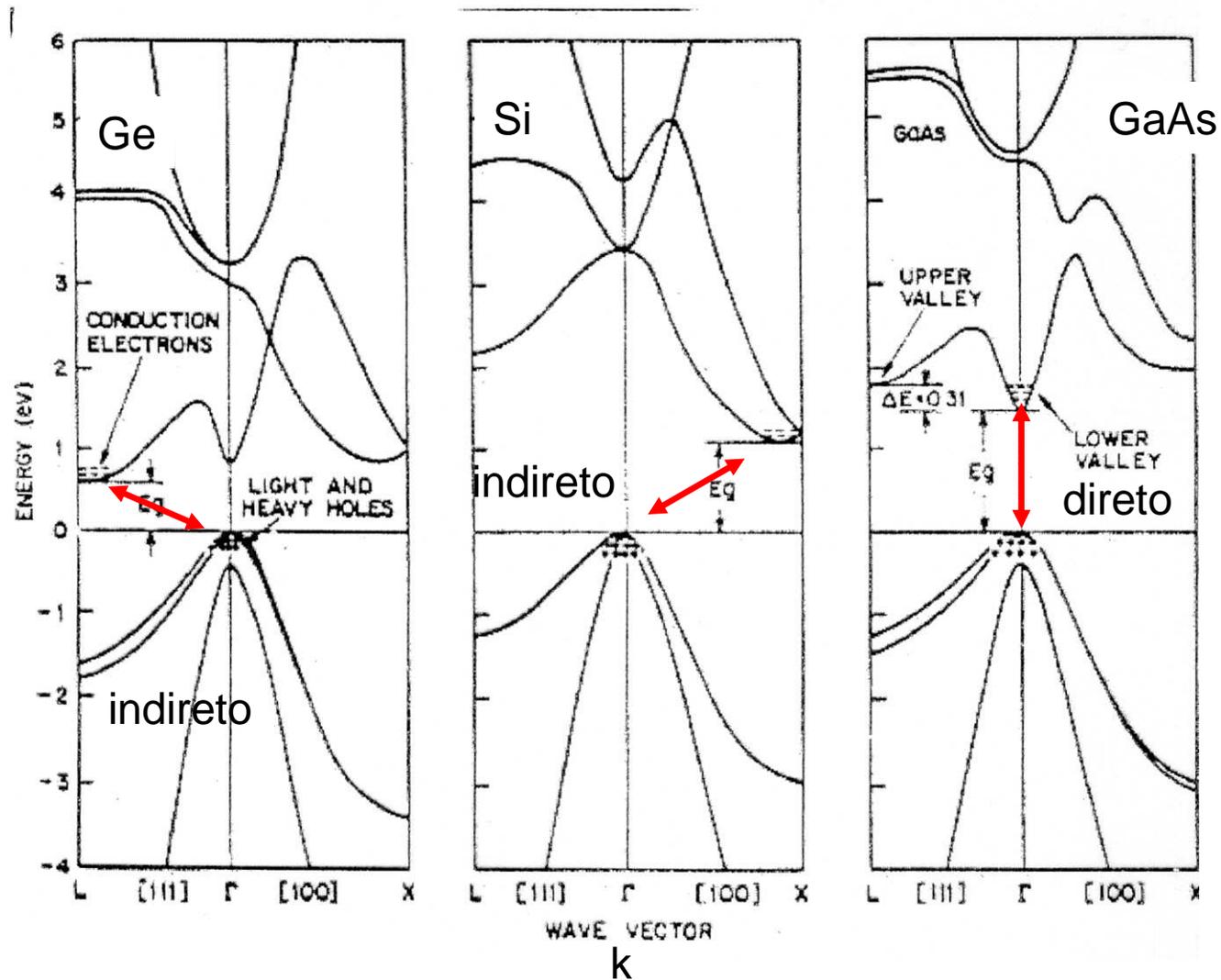


Fig. 4.19 (a) Band system for TiO viewed in terms of condensing TiO_6 molecular orbitals; (b) Overlapping of t_{2g} orbitals of Ti^{2+} ions to produce the partly-filled band

Semicondutores

Exemplos de GAP Direto e Indireto

Semicondutores Intrínsecos



Dependência do GAP Temperatura

$$E_g(T) - E_g(0) = \frac{-\alpha T^2}{T + \beta}$$

$$E_g = 1,1692 \text{ eV}$$
$$\alpha = (4,9 \pm 0,2 \times 10^{-4}) \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$$
$$\beta = (655 \pm 40) \text{ K}$$

$$E_g(T) - E_g(0)$$

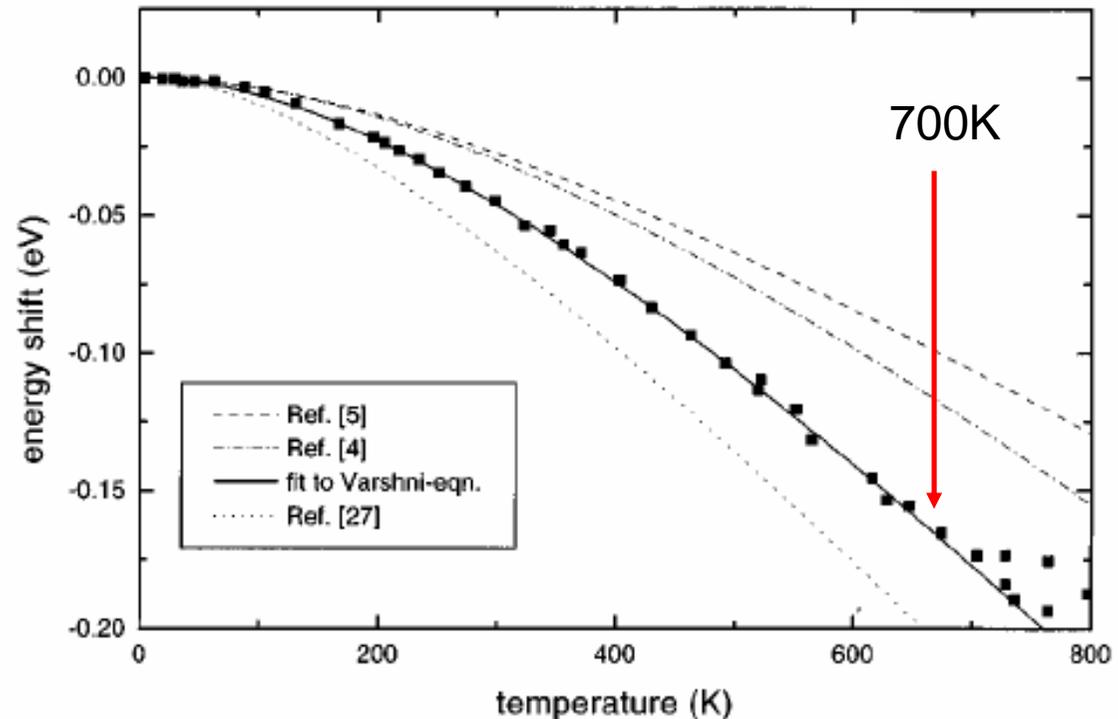
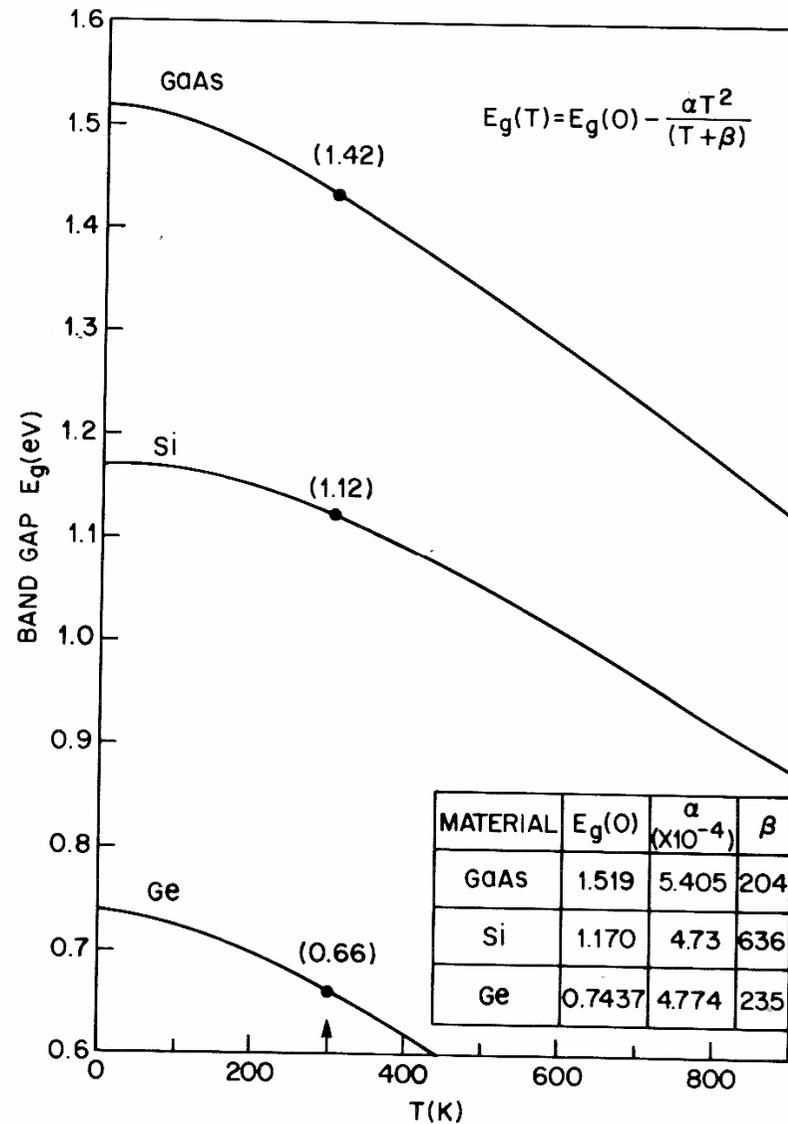


FIG. 3. Experimental values for the band-gap energy at elevated temperatures and the corresponding Varshni equation are compared to theoretical predictions.

Energia do GAP vs Temperatura

Semicondutores Intrínsecos



Semicondutores Extrínsecos

Dopagem

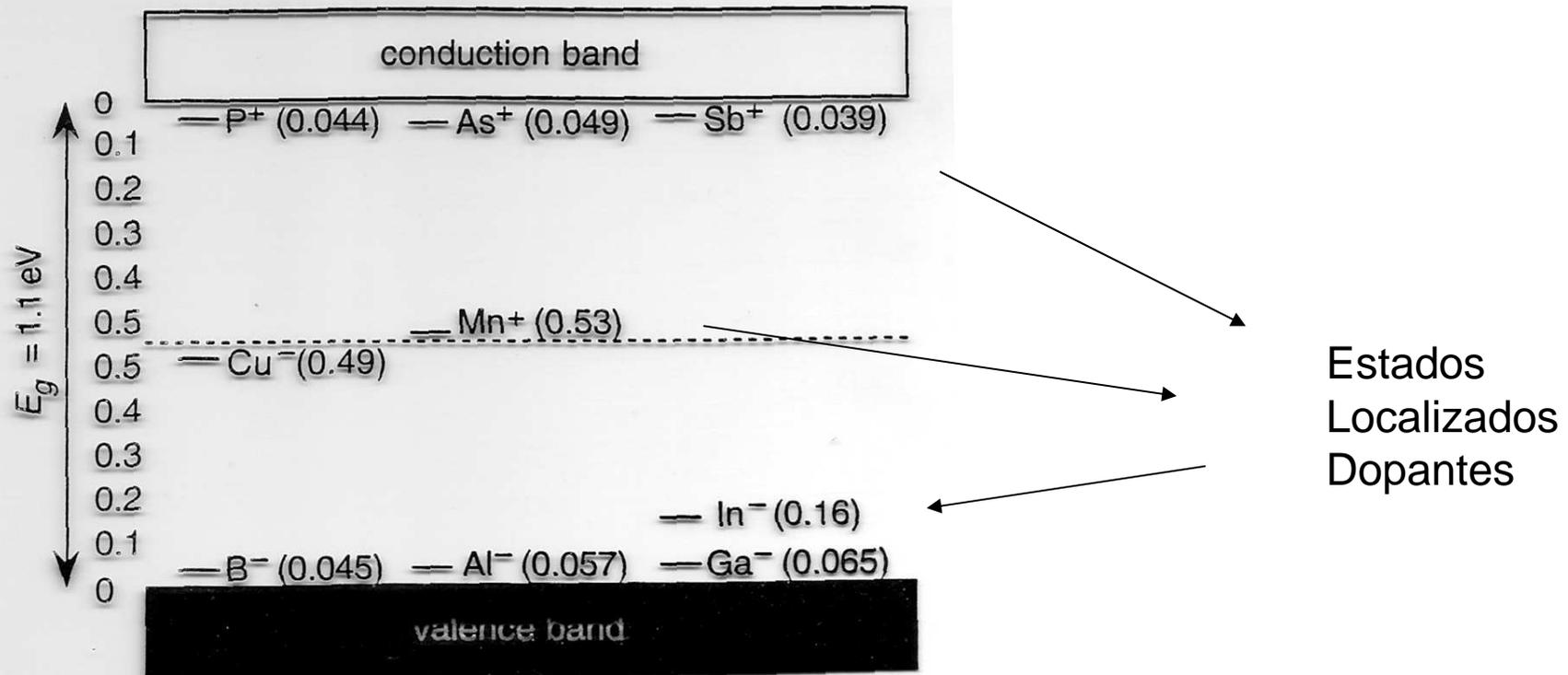
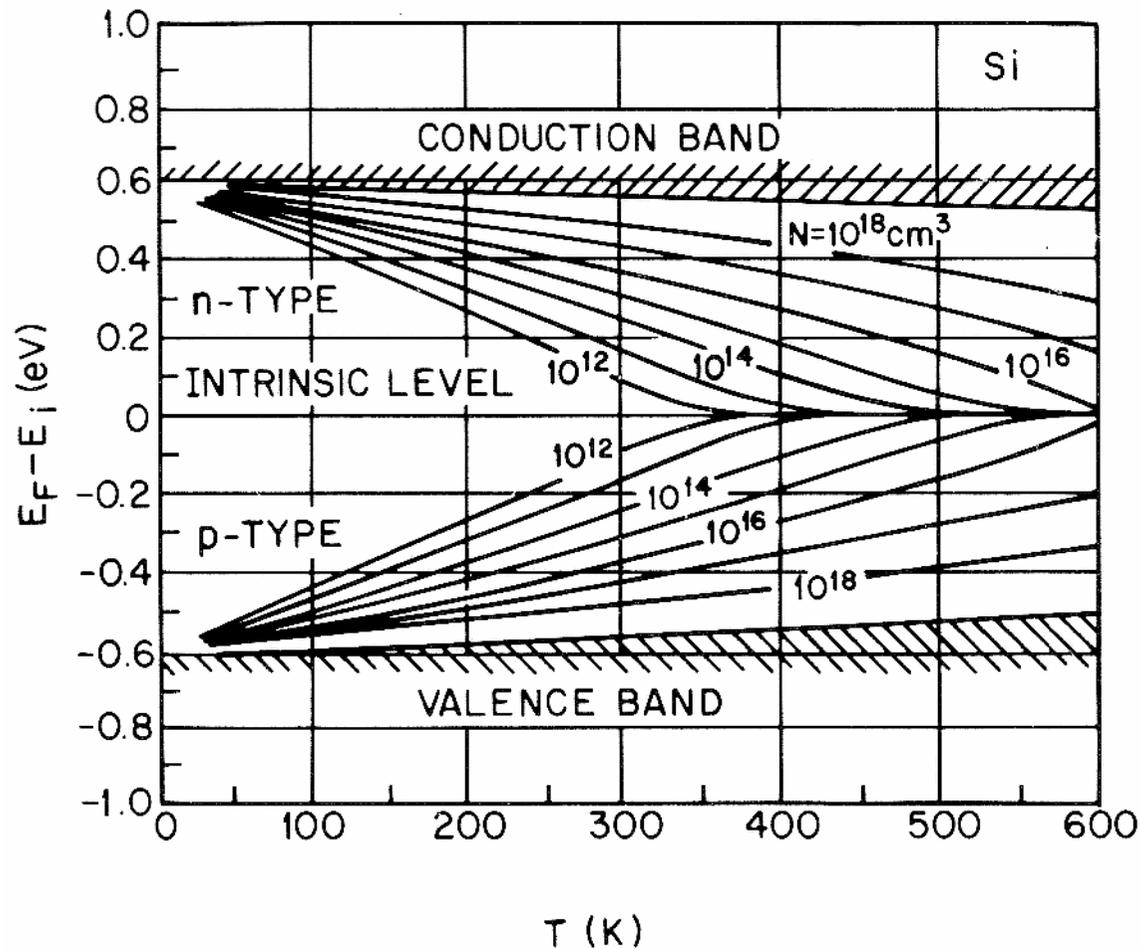


Figure 8.7. Energy levels for isolated impurities in silicon, with the ionization energies in parentheses. The energies are measured from the nearest band edge and are reported in electron volts. Donors are indicated with a plus charge and acceptors with a minus charge, their charges after ionization leading to conduction-band electrons and valence-band holes, respectively. (Adapted from reference 5.)

Nível de Energia da Borda das Bandas (E_c e E_v) vs Temperatura Silício Intrínseco



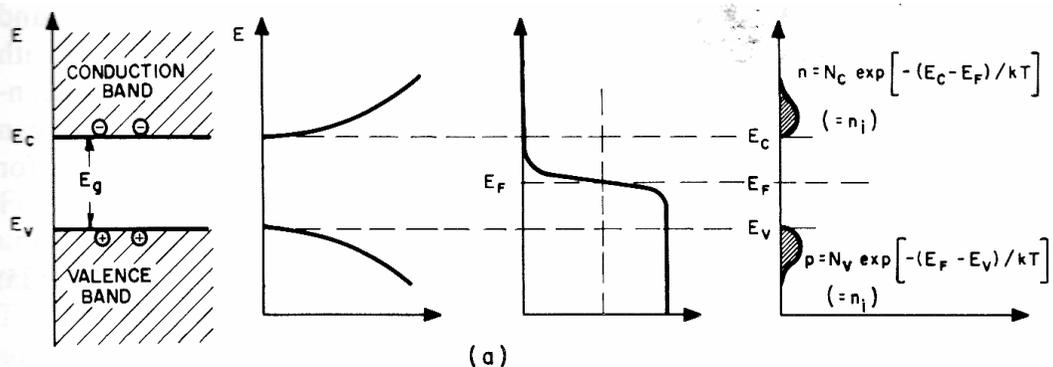
$$E_F = \frac{(E_c + E_v)}{2} + \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{N_v}{N_c}\right)$$

$$E_g = \frac{E_c + E_v}{2}$$

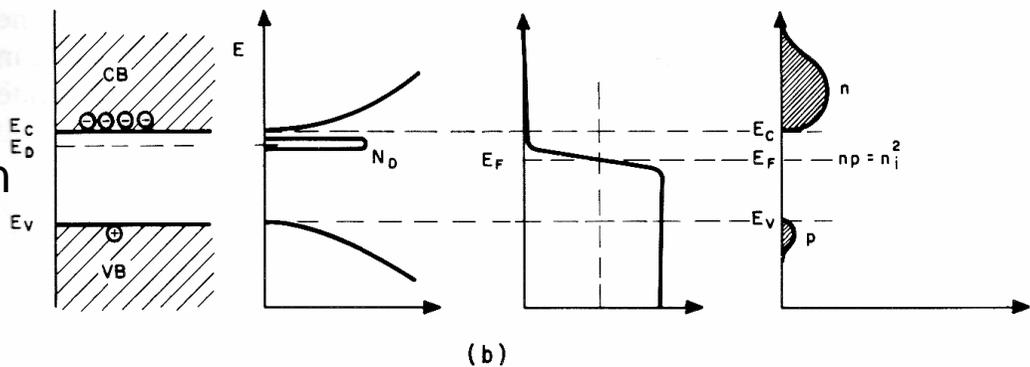
Quadro Resumo Simplificado

Estrutura de Banda, DOS, Distribuição de Fermi-Dirac e Concentração de Portadores

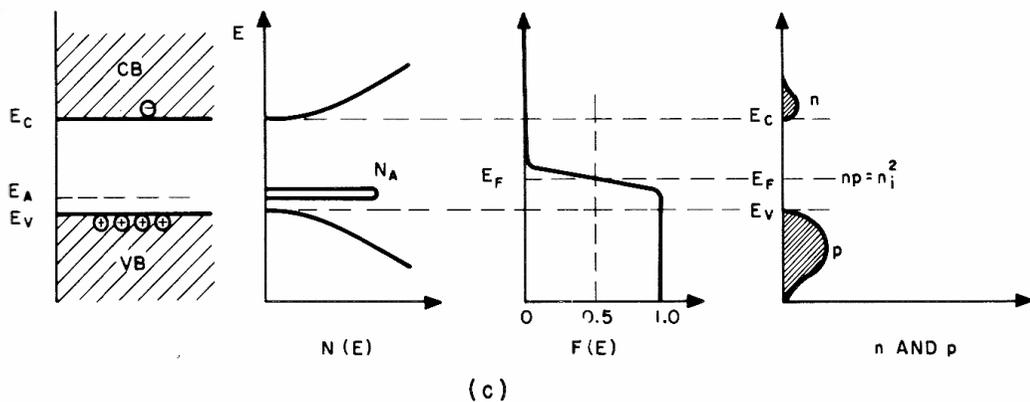
Íntrinseco



Extrínseco tipo n

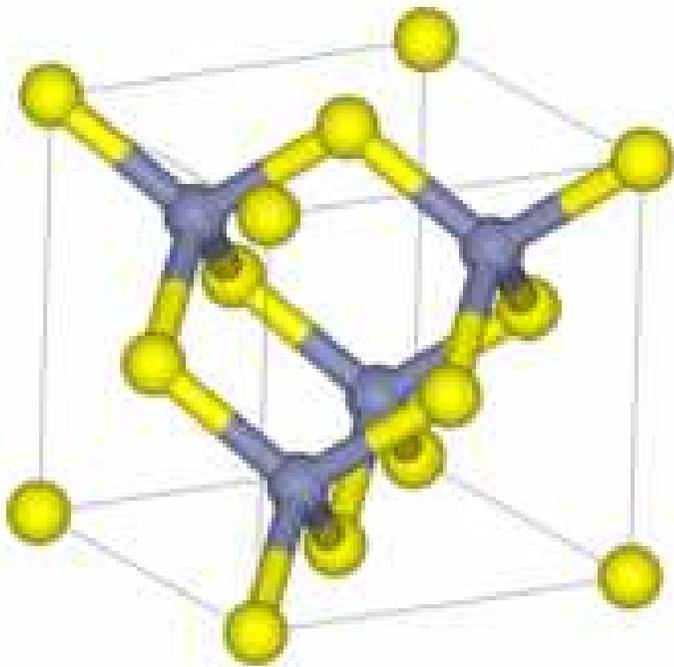


Extrínseco tipo p

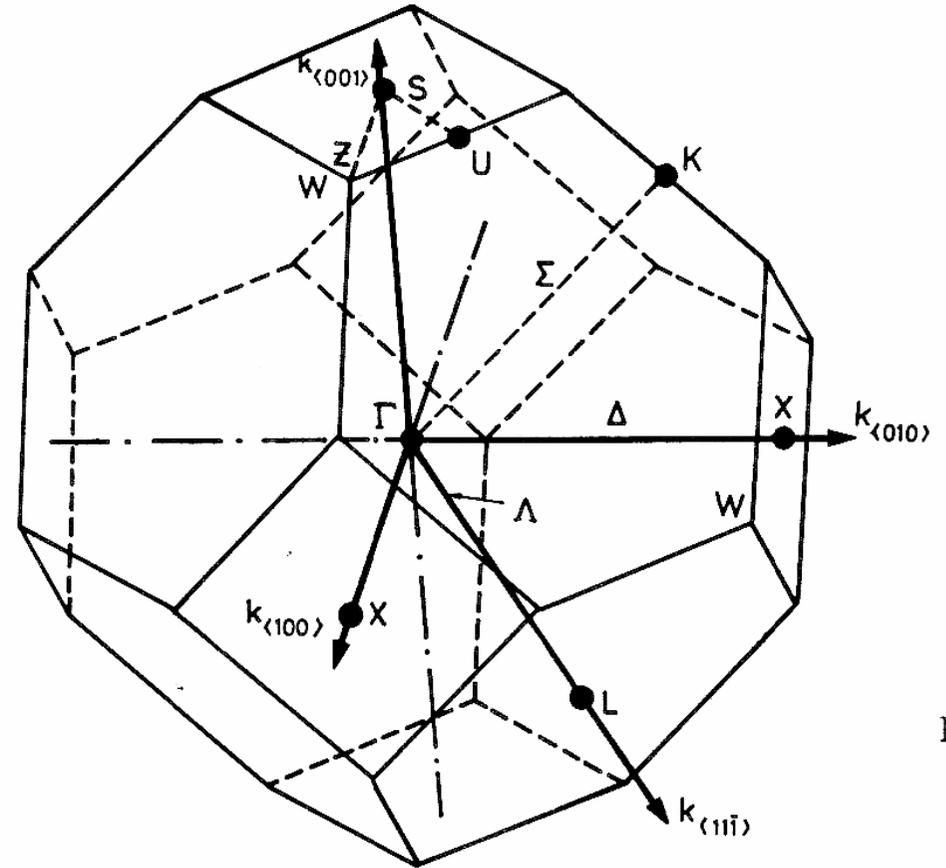


Energia do Gap e Composição Química

Estrutura Cristalina e Zona de Brillouin



Célula Unitária do tipo Blenda de Zinco característica do Si, Ge e XY (onde X é do grupo IIIA e Y é do grupo VA).



Zona de Brillouin para a célula unitária do tipo blenda de Zinco. Os pontos de maior relevância são mostrados com seus símbolos de simetria.

Zona de Brillouin dentro da Célula Unitária FCC

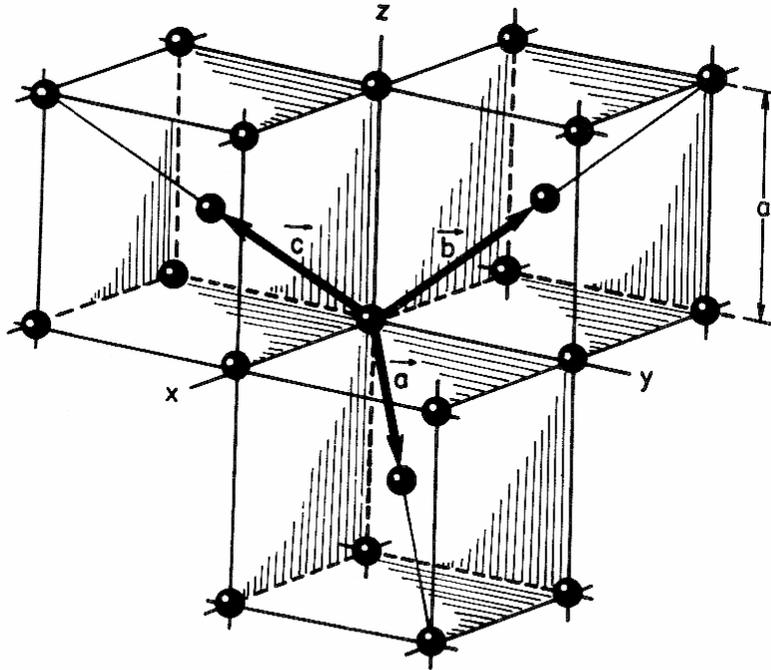


Fig.2.13 Primitive translations in the body centered cubic lattice (after C.Kittel: Einführung in die Festkörperphysik. München: R.Oldenbourg. 1968).

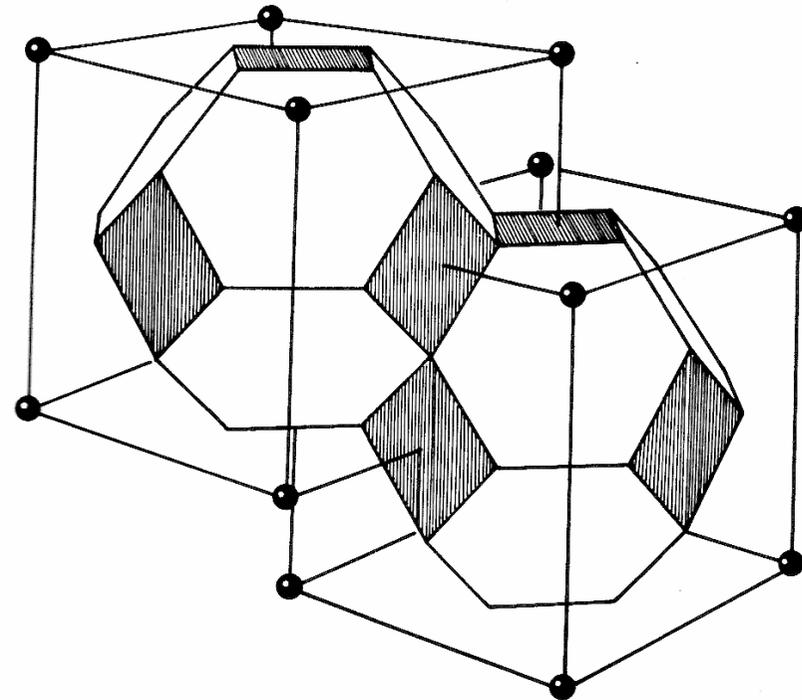


Fig.2.14 First Brillouin zone for the face centered cubic lattice (after C.Kittel: Einführung in die Festkörperphysik. München: R.Oldenbourg. 1968).

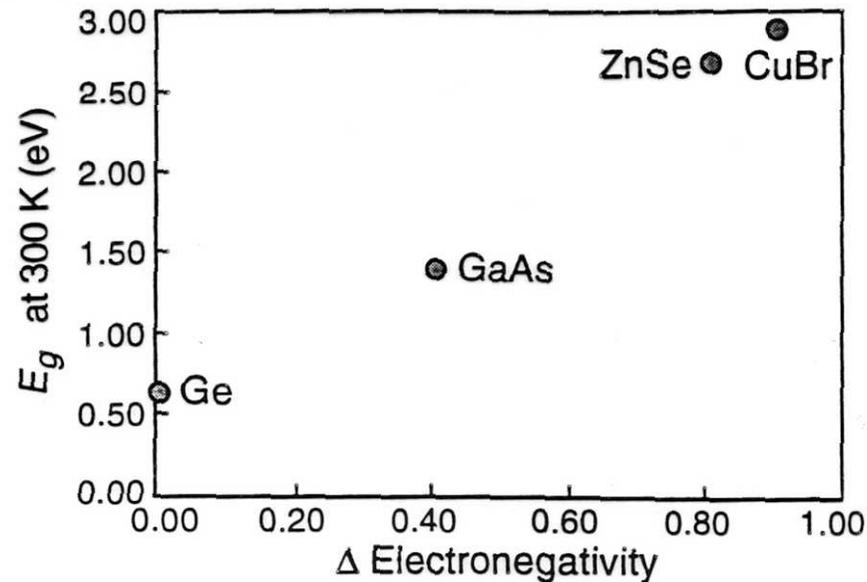
Semicondutores Binários

Gap e Eletronegatividade

Célula Unitária FCC

Table 7.3 Periodic Properties of a Family of Isoelectronic, Tetrahedral Semiconductors

Material ^a	Cubic Unit-Cell Parameter, Å ^b	$\Delta\chi^c$	E_g , eV (λ , nm) ^d
Ge	5.66	0.0	0.66 (1900)
GaAs	5.65	0.4	1.42 (890)
ZnSe	5.67	0.8	2.70 (460)
CuBr	5.69	0.9	2.91 (430)



Estrutura de Banda

Semicondutores cerâmicos de Ga

Múltiplas E_g

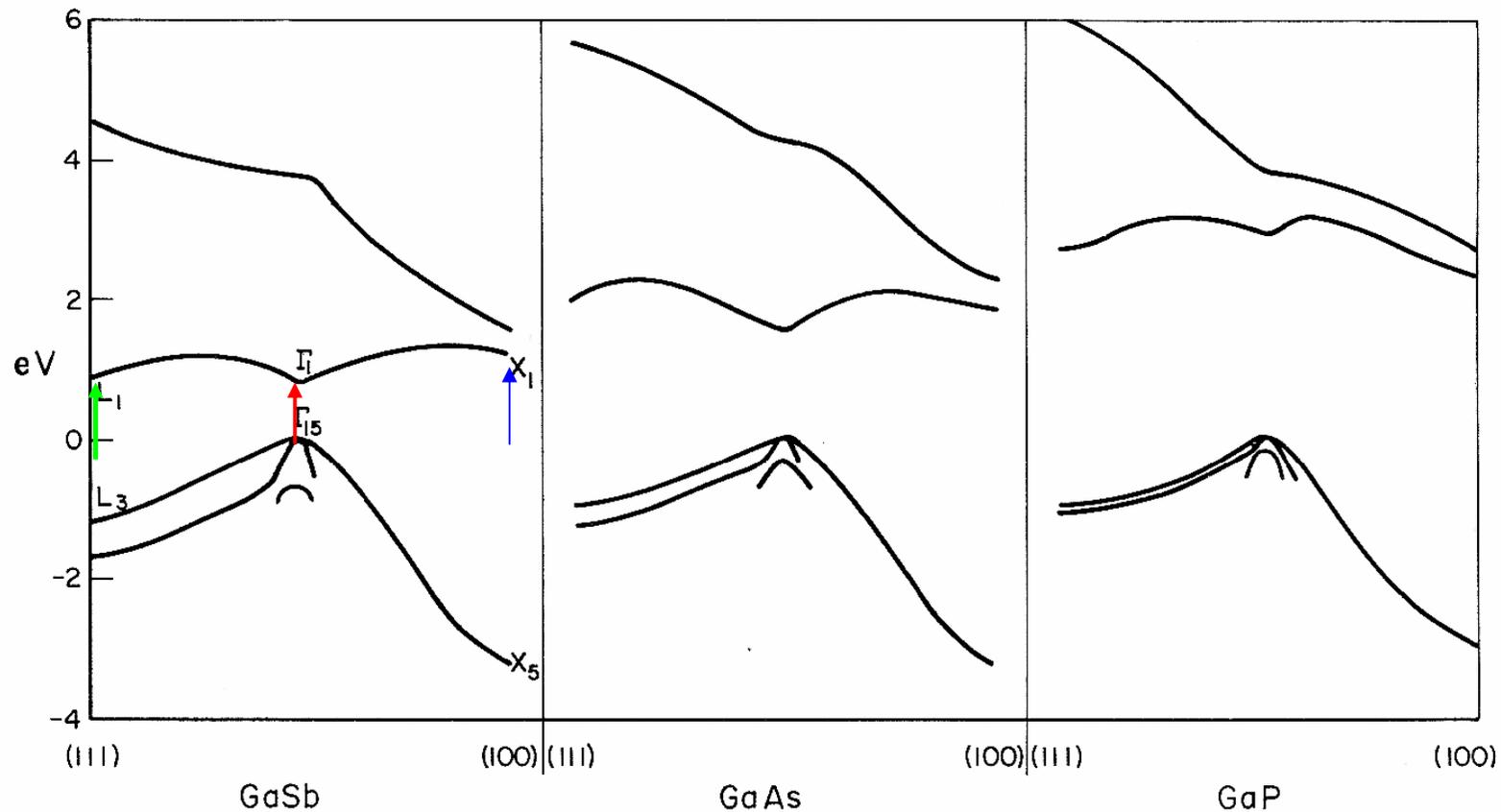


FIG. 1. Band structure of gallium compounds.

C.Hilsum, Some Key Features of III-V Compounds. In : Semiconductors and Metals. Willardson, R.K. e A.C. Beer, Vol.1., cap.1, p.4., 1966.

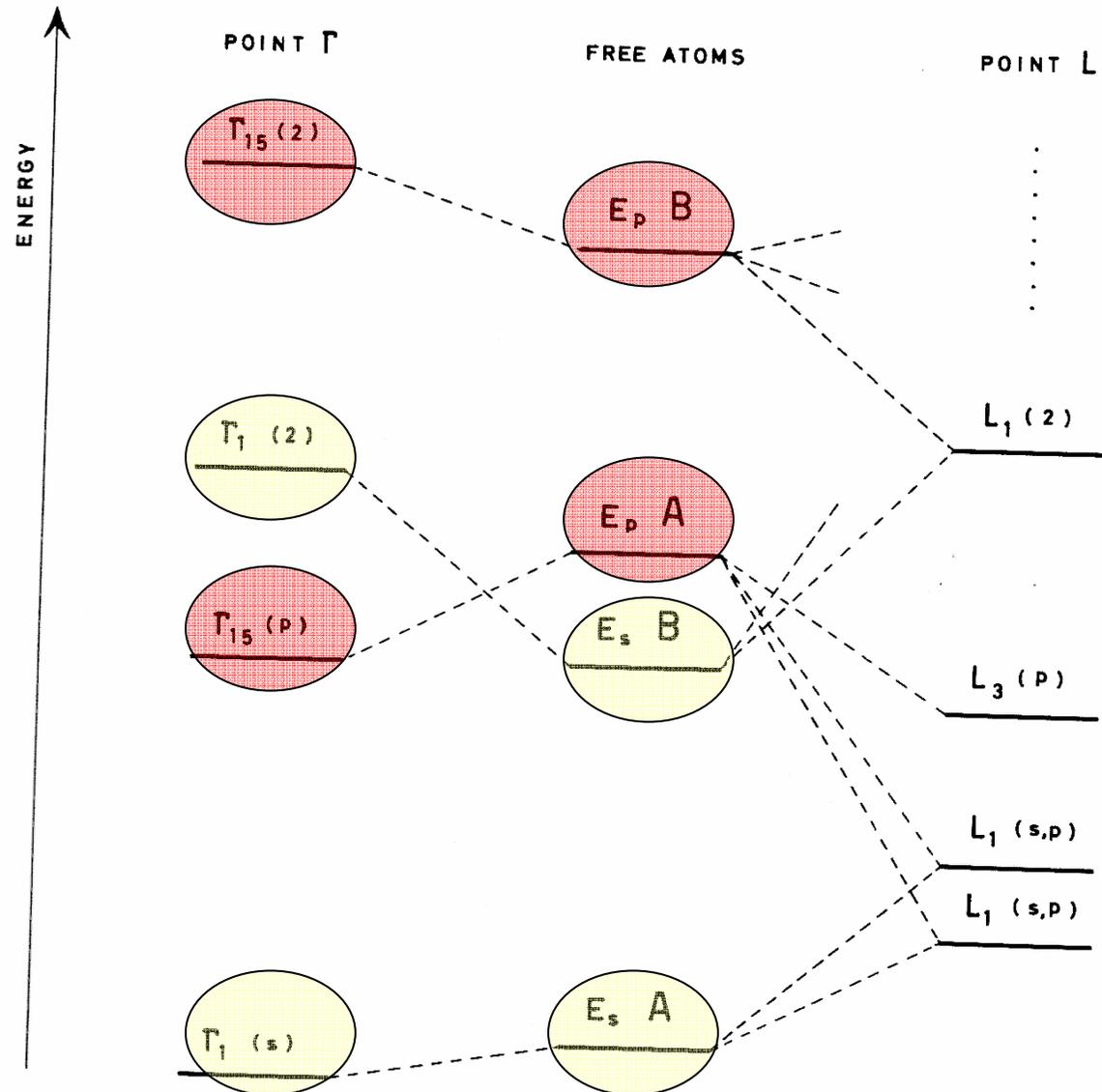
Análise da População das Funções de Bloch GaAs (AB)

Lembrete: em cada direção ou ponto do espaço recíproco eu tenho funções de Bloch que são originadas pela combinação linear dos orbitais atômicos dos átomos do meu cristal.

$$\Gamma_{15} = \phi_{px}(\text{Ga}) + \lambda_p \phi_{px}(\text{As})$$

$$\Gamma_1 = \phi_s(\text{Ga}) + \lambda_s \phi_s(\text{As})$$

A = Ga
B = As



Energia de GAP

Semicondutores Cerâmicos do tipo III-V

TABLE II

ENERGIES ABOVE Γ_{15} VALENCE BAND MAXIMUM OF THREE
PRINCIPAL CONDUCTION BAND MINIMA (77°K)

Material	Γ_1	X_1	L_1	$\Delta\chi$
GaSb	0.80 eV	1.2 eV	0.88 eV	0
GaAs	1.52	1.85	2.0	0,28
GaP	2.88	2.32	(2.7)	0,14
AlSb	2.20	1.65	1.95	
AlAs	3.00	2.25	3	0,73
AlP	>4	3	—	0,09
InSb	0.22	(1.0)	(0.8)	0,33
InAs	0.43	(1.6)	(1.5)	
InP	1.40	(1.8)	(2.1)	

C.Hilsum, Some Key Features of III-V Compounds. In : Semiconductors and Metals. Willardson, R.K. e A.C. Beer, Vol.1., cap.1, p.9., 1966.

Isolantes Cerâmicos

Estrutura de Banda KCl e AgCl

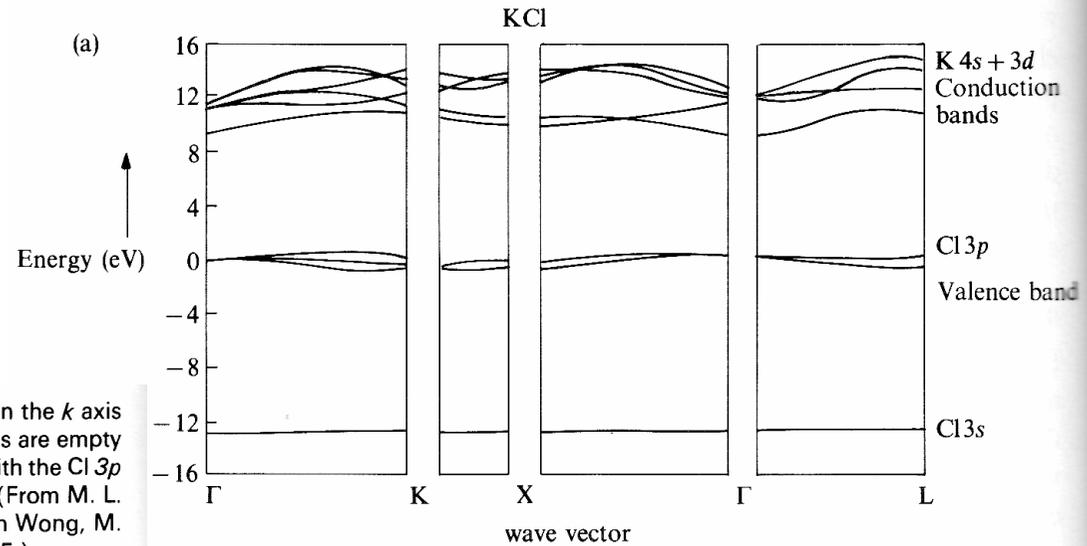
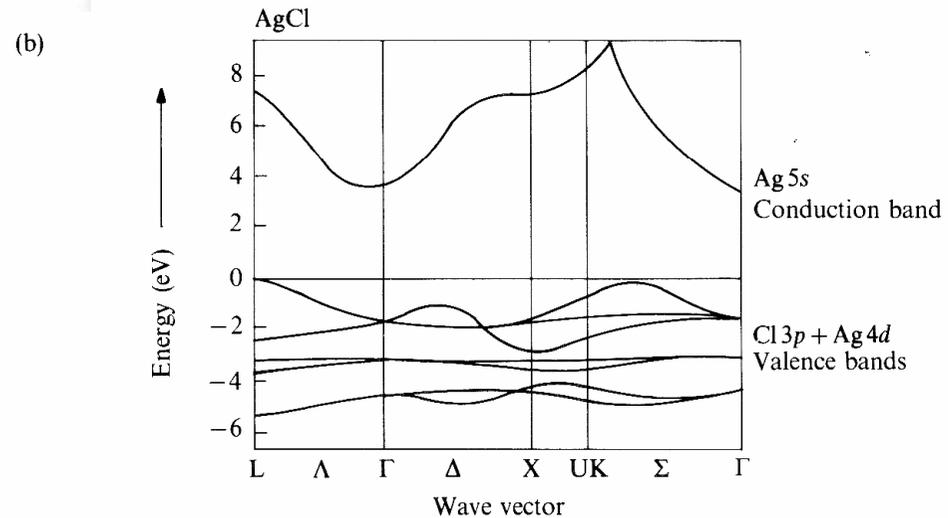


Fig. 4.30 Calculated band structures for KCl and AgCl. The labels on the k axis show different directions for the wave-vector. In KCl the K 3d levels are empty and mix with the conduction band; in AgCl the filled 4d levels mix with the Cl 3p valence band orbitals. The indirect band gap of AgCl can be seen. (From M. L. Cohen and V. Heine, *Solid State Phys.*, 24 (1970), 169; J. Shy-Yih Wong, M. Schluster, and M. L. Cohen, *Phys. Stat. Solidi (B)*, 77 (1976), 295.)



Gap em Isolantes Sólidos Iônicos

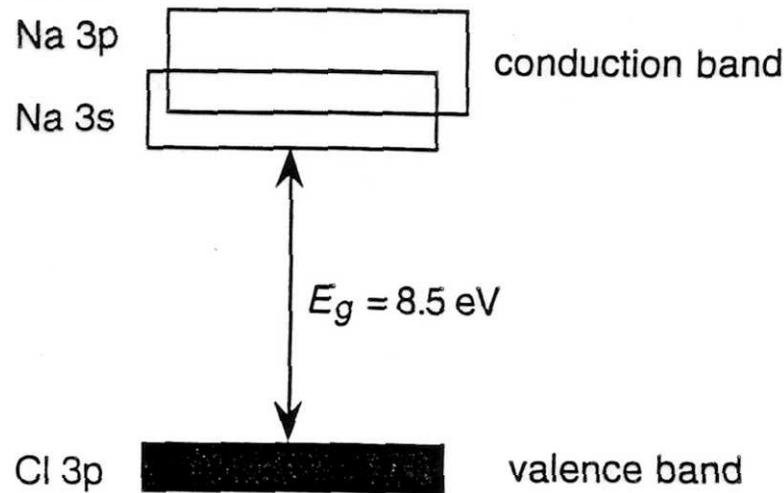


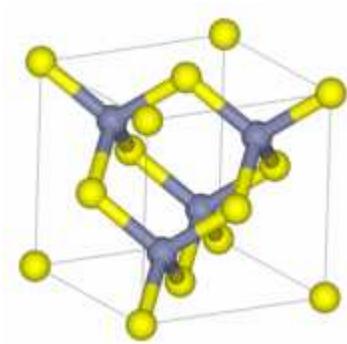
Table 7.4. Band Gaps for Some Ionic Compounds

Compound	Band Gap (eV)
LiF	14
LiCl	9.5
NaF	12.
NaCl	8.5
NaBr	7.5
KF	11
KCl	8.5
KBr	7.5
KI	5.8

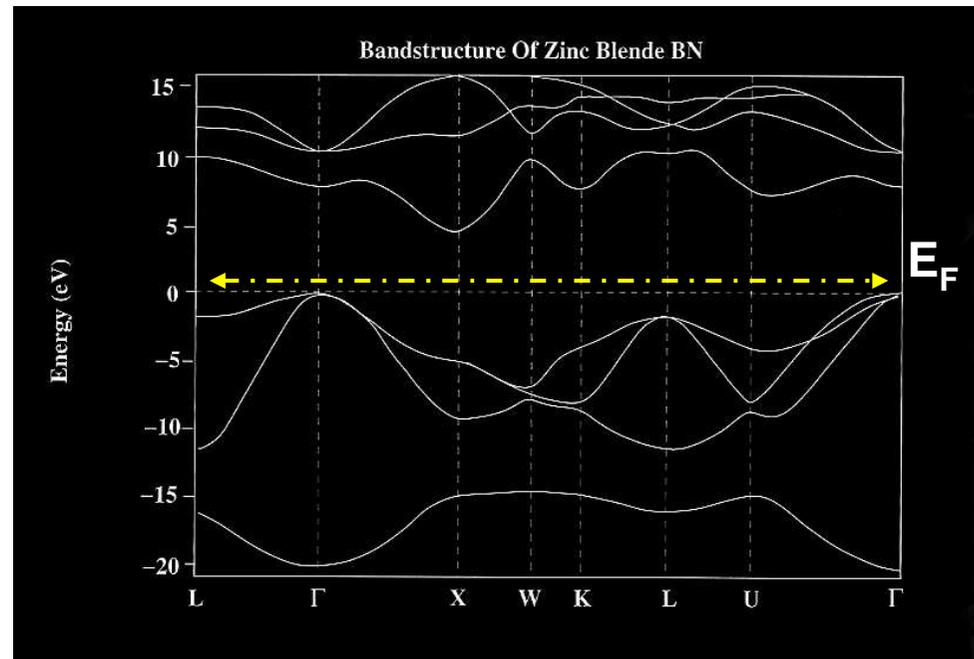
NOTE: All of the compounds have the NaCl structure.
 Band gaps are approximate.
 SOURCE: Adapted from reference 20.

Figure 7.25. Band-structure diagram for NaCl. The valence band is primarily chlorine 3p in character. The conduction band is primarily sodium 3s in character, and there is overlap in energy with the sodium 3p band.

Estrutura de Banda c-BN



Célula unitária do c-BN tipo β -ZnS

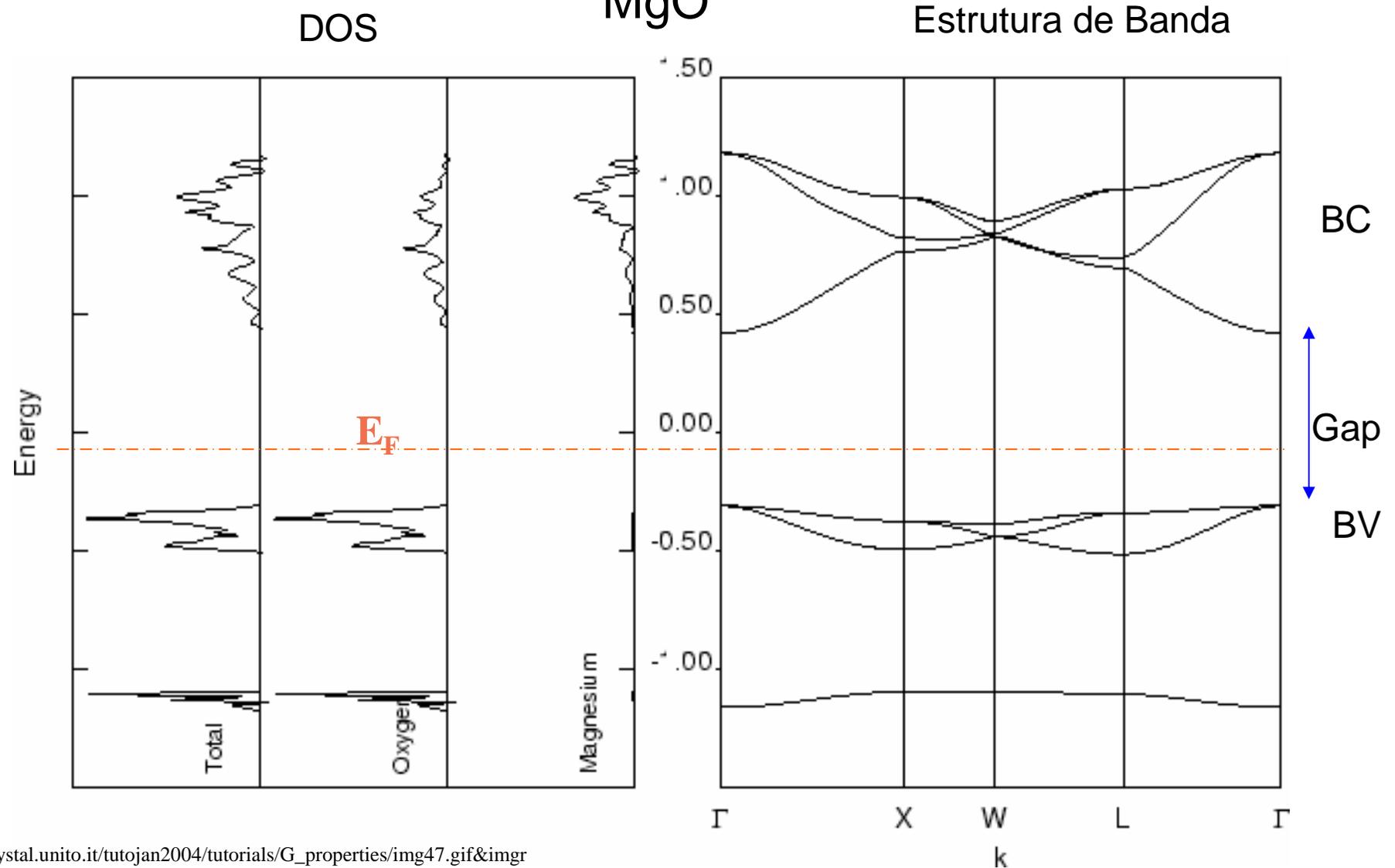


Estrutura de Banda calculada para o c-BN

Repare que o E_F não corta nenhuma banda em nenhuma direção e que a menor diferença de energia entre as bandas abaixo e acima de E_F é de c.a. 5 eV ($=E_{\text{Gap}}$); o que permite classificar este material nesta forma cristalina como isolante.

Estrutura de Banda Densidade de Estados

MgO



Condutividade Iônica

$$\sigma_{iônica} = c_i z_i e \mu_i = \frac{c_i z_i^2 e^2 D_i}{kT}$$

c_i = concentração de íons

z_i = valência (equivalentes/mol);

μ_i = mobilidade iônica

D_i = coeficiente de difusão = kTB_i

B_i = mobilidade química absoluta