

1.RESUMO

Neste trabalho, objetiva-se estabelecer uma linha de raciocínio para a identificação de relações entre os modelos de ligação química e as estruturas cristalinas assumidas pelos semicondutores das classes III-V e II-VI. Seguindo-se a uma breve introdução sobre semicondutores e suas diferentes classes, será destacado que o entendimento destas relações não teria como ponto de partida adequado os modelos físicos de comportamento dos elétrons nos sólidos [modelo do elétron livre e modelo do elétron sob potencial periódico (teoria de bandas)]. Para tal, mostra-se necessária uma descrição segundo um modelo essencialmente químico que estenda os preceitos da combinação linear de orbitais moleculares (LCAO) à situação do sólido estendido: a *aproximação tight-binding* (ATB).

Na maioria dos casos, a ATB prevê corretamente o caráter metálico de vários sólidos com bandas parcialmente preenchidas. Todavia, assim como o modelo do elétron sob potencial periódico, a ATB confere erroneamente tal caráter aos semicondutores do grupo IV, bem como aos representantes das classes III-V e II-VI. A aparente falha do modelo é totalmente contornada quando considerada a capacidade de hibridização dos orbitais s e p de valência nestes sólidos. A formação de estados proibidos de energia (*band gaps*) separando estados ligantes ocupados de estados antiligantes desocupados, bem como relações entre tipo de ligação e estrutura, podem ser qualitativamente compreendidas partindo-se de conceitos de ligações dois centros-dois elétrons homonucleares e heteronucleares, estendidas à situação do sólido.

Considerada a hibridização dos orbitais, a ATB passa a explicar corretamente não só as características semicondutoras dos sólidos das classes citadas acima, mas também sua configuração molecular resultante do caráter direcional das ligações e, enfim, sua estrutura. Finalizando, foi possível verificar como a ionicidade e a covalência das ligações químicas influenciam na estabilização de diferentes estruturas.

2. SEMICONDUTORES E SUAS DIFERENTES CLASSES

Os semicondutores são a essência da eletrônica moderna. Os transistores, os diodos, as células fotovoltaicas, os detectores e os termistores são dispositivos construídos a partir de materiais semicondutores e podem ser empregados como elementos isolados de um circuito ou compondo os denominados circuitos integrados ⁽¹⁾.

A condutividade dos semicondutores à temperatura ambiente é intermediária àquelas demonstradas pelos metais (10^5 S cm⁻¹) e pelos isolantes (10^{-28} S cm⁻¹) ^(2,3,4). No zero absoluto, cristais perfeitos semicondutores comportam-se como isolantes, não conduzindo eletricidade independentemente da força do campo elétrico aplicado. Entretanto, sua condutividade aumenta de forma exponencial com a temperatura, um comportamento contrário ao apresentado por materiais metálicos, cuja condutividade decresce frente a aumentos de temperatura, uma vez que as excitações dos modos vibracionais de rede (fônons) tornam maior a probabilidade de espalhamento de elétrons e, por conseguinte, reduzem o momento eletrônico resultante na direção do campo elétrico ⁽⁵⁾.

Dentre os semicondutores elementares, formados a partir dos elementos pertencentes ao grupo IV da Tabela Periódica, o Si e o Ge são os mais importantes. Tais materiais são conhecidos como semicondutores IV, ou ainda como semicondutores do tipo diamante por apresentarem mesma estrutura cristalina que o alótropo de carbono (Figura 1).



Figura 1: Estrutura cristalina do diamante⁽⁶⁾.

Substâncias compostas possuidoras de propriedades semicondutoras também são encontradas. Podem ser obtidas na forma de ligas binárias, ternárias ou quaternárias envolvendo, além de íons dos elementos agrupados na Tabela 1, também alguns íons de metais de transição como o Ti, Mn, Fe e Nb ⁽⁷⁾. Os semicondutores binários, abordados neste trabalho, correspondem aos compostos resultantes da combinação entre ametais das colunas VA a VIIA com metais das colunas IIIA a IB, respectivamente. Destas combinações surgem materiais isoeletrônicos aos semicondutores IV, apresentando fórmula geral $A^{N}B^{8-N}$ (N = número de elétrons), classificados como III-V (GaAs, InP, etc.), II-VI (CdS, ZnTe, etc.), I-VII (CuCI, AgI, etc) e IV-IV (SiC) ⁽⁷⁻¹¹⁾.



Tabela 1: Sessão da Tabela Periódica.

3. MODELOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA EM SÓLIDOS

As propriedades de um sólido, sejam elas eletrônicas, ópticas, magnéticas ou de superfície, são conseqüência da distribuição espacial dos seus elétrons ⁽¹²⁾. Embora a mecânica quântica possibilite o cálculo das propriedades de qualquer molécula ou cristal a partir da equação de Schrödinger ⁽¹³⁾, uma solução exata para sistemas multieletrônicos é inimaginável em virtude das dificuldades matemáticas impostas até mesmo aos mais capacitados recursos computacionais existentes.

Contudo, modelos que reduzam a complexidade matemática envolvida a partir de aproximações e que permitam o entendimento e a previsão de propriedades eletrônicas em sólidos têm sido alvo de estudos há mais de um século. Neste período, modelos com concepções diametralmente opostas foram elaborados ^(5,12-20). Os modelos tradicionalmente adotados por físicos tratam os elétrons de valência dos átomos constituintes do sólido como ondas deslocalizadas. Por outro lado, os químicos, familiarizados com modelos de distribuição eletrônica

em átomos e moléculas a partir de funções orbitais, abordam o problema com base nos orbitais atômicos ⁽¹⁴⁾. A seguir, será discutida a distribuição eletrônica em sólidos a partir dos principais modelos desenvolvidos.

3.1 MODELOS FÍSICOS

O primeiro modelo físico de distribuição eletrônica em sólidos surgiu em seguida à descoberta dos elétrons por Thompson em 1897. Com base nas leis cinéticas dos gases, Drude (1900) elaborou o *modelo do gás de elétrons*, uma primeira tentativa para se explicar as propriedades de condução em metais ⁽⁴⁾. Tratando os elétrons individualmente como partículas gasosas, admitia-se que estes estariam distribuídos por todo o volume físico do sólido e apresentariam todos uma mesma energia cinética média ⁽¹⁴⁾. Com o advento dos postulados da mecânica quântica, erros quantitativos do modelo de mecânico-quântico (Sommerfeld, 1928) que, configurou-se como um ponto de partida para o desenvolvimento de uma teoria de sólidos essencialmente física, uma vez que se manteve alheia a qualquer ponto de vista baseado em ligações químicas ⁽¹²⁾.

No modelo do elétron livre, os orbitais atômicos são completamente ignorados. Os elétrons, associados a funções de onda, movem-se livremente através do sólido experimentando um potencial eletrostático constante por todo o seu volume, excetuando-se nas regiões superficiais, caracterizadas como barreiras de potencial que previnem que elétrons deixem o sólido ^(12,14). A aplicação da equação de Schrödinger para um elétron nesta situação assemelha-se ao problema da "partícula na caixa" da mecânica quântica ^(5,14). As energias permitidas para um metal com dimensões a, b e c são quantizadas em função de três números quânticos (números inteiros positivos) n_a, n_b e n_c de acordo com a equação 1, onde *h* é a constante de Planck e m_e é massa do elétron ⁽⁵⁾:

$$E = \frac{h^2}{8m_e} \left(\frac{n_a^2}{a^2} + \frac{n_b^2}{b^2} + \frac{n_c^2}{c^2} \right)$$
(1)

Várias combinações de n_a , n_b e n_c resultam em estados de energia degenerados, principalmente em se tratando do estado sólido. A dificuldade em se trabalhar com todas as combinações possíveis de números quânticos que levam a estados de mesma energia é minimizada identificando-se tais estados através de vetores de onda (k) no espaço recíproco E(k) ⁽⁵⁾. Qualquer estrutura cristalina é associada a dois retículos: o retículo de Bravais (espaço real com dimensões de comprimento) e o retículo recíproco (espaço recíproco cujas dimensões são o inverso do comprimento) ⁽¹⁴⁾. O padrão de difração de um cristal corresponde a um mapa do seu retículo recíproco, enquanto que uma imagem microscópica de elevada resolução corresponde a um mapa em espaço real do seu retículo cristalino ⁽¹⁾. Todos os planos de uma mesma família (mesmo *hkl*) de um determinado retículo cristalino possuem distribuições eletrônicas idênticas e, portanto, são representados por um único ponto no retículo recíproco determinado por um vetor de onda k com módulo proporcional ao momento dos elétrons (k = p/h) e, conseqüentemente, à sua energia (equação 2). Sua orientação indica a direção de propagação da onda ^(5,11,14,15,16).

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \right) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$$
(2)

No espaço recíproco, os conjuntos de funções de onda representando estados de energia degenerados são representados por vetores de onda de mesmo módulo. Desta forma, as superfícies isoenergéticas no modelo de elétrons livres são esferas centradas na origem e cujo raio, dado por [k], é proporcional à energia (Figura 2).





Para uma "caixa" com dimensões macroscópicas, como é o caso dos sólidos, os níveis de energia discretos adjacentes apresentam energias muito aproximadas e originam os chamados contínuos de energia ou bandas ⁽⁴⁾.

O preenchimento dos estados de energia segue o processo *aufbau*, iniciando-se pelos estados de menor energia (menor k) e respeitando-se o princípio de exclusão de Pauli ⁽²¹⁾ e à energia dos estados mais energéticos ocupados dá-se o nome: *energia de Fermi*. À superfície esférica contendo tais níveis: *superfície de Fermi*. Esta representa uma fronteira entre estados ocupados e desocupados pelos elétrons a 0 K ^(17,18).

A estrutura cristalina consiste num arranjo periódico de átomos e, conseqüentemente, apresenta uma distribuição eletrônica periódica em três dimensões. Tal potencial, ignorado no modelo do elétron livre, pode afetar em várias intensidades a equação de Schrödinger para o elétron livre $^{(15,17,19)}$. As funções de onda para o elétron livre podem sempre ser representadas como combinações lineares de funções cos(k) e sen(k) de mesma energia, porém, com fases diferindo em $\pi/2$. Quando da imposição do potencial periódico do cristal, quebra-se a degenerescência para determinados valores de k. Considerando-se um cristal unidimensional com parâmetro de rede a (Figura 4), para as funções cujos comprimentos de onda do elétron igualamse a valores múltiplos inteiros de a (k = $\pm n\pi/a$), as componentes $cos^2(k)$ e $sen^2(k)$ indicam máxima e mínima densidade eletrônica sobre os núcleos, respectivamente. Conseqüentemente, a função cos(k) experimentará um efeito de estabilização superior a sen(k) induzindo à quebra da degenerescência e formação de um *gap* de energia $^{(1,11,12,14,15,17,19)}$.



Figura 4: Componentes $cos^2(k)$ (----) e $sen^2(k)$ (-----) para a função de onda k = $\pm \pi/a$ e o potencial exercido por um arranjo unidimensional de átomos com parâmetro de rede a ⁽¹⁾.

Fisicamente, pode-se explicar a origem dos estados de energia proibidos em função da difração de Bragg. As funções com k múltiplos de $\pm \pi/a$ satisfazem a condição de Bragg e, uma vez continuamente difratadas no sólido, não são propagadas pelo cristal^(1,12,15,17).

A distribuição de estados de energia em função de k para o modelo do elétron livre é, portanto, afetada com a imposição do potencial periódico como mostrado na Figura 5.



Figura 5: Curva E(k) para (a) o modelo de elétrons livres e (b) elétron sob potencial periódico ⁽¹⁾.

A Figura 5 revela a presença de contínuos de energias permitidas (bandas), separados por contínuos de energias proibidas (bandas proibidas ou *band gaps*) ⁽¹⁾. Em três dimensões, as bandas são denominadas *zonas de Brillouin* e também diferem drasticamente das superfícies de Fermi observadas para o modelo do elétron livre (Figura 2). Como os parâmetros de cela não são necessariamente idênticos nos três eixos cristalográficos, as bandas proibidas podem surgir para diferentes valores de k. Portanto, como exemplificado na Figura 6, a forma das zonas de Brillouin no espaço recíproco depende exclusivamente do retículo de Bravais.



Figura 6: Primeira zona de Brillouin para a estrutura cúbica de face centrada.

3.2 MODELOS QUÍMICOS

Em lugar de tratar os elétrons como ondas deslocalizadas ou afetadas pelo potencial periódico do cristal, os modelos tradicionalmente químicos partem do princípio de que os elétrons estão fortemente associados aos núcleos através dos seus orbitais atômicos (OA), razão pela qual o modelo é denominado aproximação *tight-binding* (ATB) ^(1,12-14,16-18,19). Neste caso, o sólido é tratado como um grande número de átomos interligados ⁽⁵⁾.

Na teoria de orbitais moleculares, sugerida por Hund (1927) e desenvolvida por Millikan (1929) ⁽¹³⁾, assume-se que os elétrons apresentam propriedades ondulatórias descritas pela sua função orbital, sendo esta resultante da sua interação com todos os núcleos e elétrons dos átomos que constituem a molécula. Entretanto, os cálculos destas funções como soluções exatas da equação de Schrödinger são de tamanha complexidade que, mesmo para pequenas moléculas, são necessárias aproximações que os viabilizem. A aproximação geralmente usada para moléculas, e que na ATB é estendida aos sólidos, é a combinação linear de orbitais moleculares (LCAO) ^(1,5,12-14).

O modelo parte do princípio de que o sólido é formado a partir de um átomo isolado, para o qual as funções de onda (soluções da equação de Schrödinger) correspondem a séries de níveis discretos de energia ^(5,12,14,19). As interações entre os diferentes átomos causam alterações nas energias dos OA devido a combinações em fase e fora de fase entre os orbitais ⁽¹⁾.

Tais combinações podem ser facilmente observadas para a formação da molécula de hidrogênio. Quando isolados, os átomos de hidrogênio no estado fundamental contêm um elétron ocupando um orbital 1s. À medida que os átomos se aproximam, os orbitais se sobrepõem e duas combinações são possíveis: $\psi_1 \pm \psi_2$. Cada combinação origina uma nova função de onda que descreve o elétron compartilhado entre os dois núcleos atômicos. Corresponde, portanto, a um orbital molecular (OM).

Para a combinação dos orbitais em fase ($\psi_A + \psi_B$), observa-se um aumento na densidade eletrônica na região internuclear e, por conseguinte, um aumento na energia ligante (Figura 7).



Figura 7: Esquema ilustrando (a) as funções de onda dos elétrons em dois átomos de hidrogênio isolados e as suas combinações lineares (b) em fase e (c) fora de fase ⁽¹⁾.

Na combinação fora de fase ($\psi_A - \psi_B$), a densidade eletrônica é nula na região internuclear. Conseqüentemente, a primeira combinação corresponde a um OM ligante, uma vez que neste estado os elétrons apresentam energia inferior à do OA 1s (Figura 8a). Por outro lado, no OM resultante da combinação fora de fase, os elétrons passam a ter energia superior à dos OA, desfavorecendo a formação da molécula. Contudo, esta última combinação gera um OM antiligante ^(1,12).

Para a molécula de hidrogênio, dá-se o mesmo peso aos OA 1s de cada átomo na formação dos OM. Entretanto, para moléculas heteronucleares AB, as combinações lineares assumem a forma: $a_1\psi_A + b_1\psi_B e a_2\psi_A - b_2\psi_B$. Os coeficientes a e b determinam a participação dos OA dos elementos A e B, respectivamente, na formação dos OM ligante e antiligante. O primeiro será mais concentrado sobre o átomo cujo OA apresentar menor energia (maior eletronegatividade), enquanto o orbital antiligante terá maior contribuição do elemento com OA mais energético

^(1,12,19). A ocupação do orbital ligante com os dois elétrons significa, portanto, uma parcial transferência de densidade eletrônica para o átomo mais eletronegativo.

A eficiência na sobreposição entre os OA dos diferentes átomos depende não só da questão da simetria, mas também da sua discrepância energética. A sobreposição é máxima para orbitais de átomos idênticos. No entanto, é reduzida na medida que seus OA se distanciam energeticamente. No limite, quando tal discrepância é acentuada (há grande diferença de eletronegatividade) os OM correspondem aproximadamente aos OA originais, e a distribuição eletrônica no estado fundamental apresenta caráter iônico: A⁺B⁻ (12,19).



Figura 8: Esquema ilustrando as energias eletrônicas em orbitais moleculares (a) na molécula H₂ e (b) para moléculas heteronucleares⁽¹²⁾.

A energia pela qual o OM ligante é estabilizado, bem como pela qual o OM antiligante é desestabilizado, com relação aos OA é proporcional à extensão da sua sobreposição ⁽⁵⁾. Para átomos contendo mais de um OA, normalmente faz-se uma distinção entre camadas totalmente preenchidas (internas) e a camada contendo elétrons de valência (camada de valência). Geralmente, os primeiros são de menor raio e não possibilitam sobreposições importantes quando da formação das moléculas, portanto, na teoria de orbitais moleculares, os OM são formados a partir da sobreposição de OA de valência ⁽¹²⁾. Voltando ao exemplo da molécula H₂, foi constatado que a combinação entre dois OA origina dois OM com energias distintas. A mesma relação numérica é esperada quando a combinação é expandida para moléculas maiores ou para sólidos. A combinação linear de N OA de valência resultará em N OM com diferentes energias, de maneira que o OM de menor energia será aquele onde a totalidade de OA foram combinados em fase, e o mais energético resultará da combinação absolutamente fora de fase entre N orbitais ^(1,14).

Devido ao elevado número de átomos formando os sólidos, os estados eletrônicos resultantes apresentarão mínima separação energética originando bandas contínuas de energia. Da mesma maneira como fora descrito para a molécula H₂, quanto menor o espaçamento entre os

átomos no sólido, maior será a força de interação dos OA. Conseqüentemente, maior será a separação energética entre os estados e mais larga será a banda. Tal comportamento é esquematizado na Figura 9.



Figura 9: Esquema ilustrando a formação de bandas em sólidos a partir de orbitais atômicos discretos à medida que a distância interatômica é reduzida ⁽²²⁾.

A Figura 9 mostra claramente que os OA de valência 2s e 2p interagem, iniciando a formação de bandas, mesmo antes de atingida a distância de equilíbrio (r_o). Tais bandas recebem o nome dos OA que as constituem, portanto, são denominadas 2s e 2p. Contrariamente, o orbital 1s (interno) mantém sua energia inicial (discreta) em r_o indicando não estar envolvido na formação de OM. Entretanto, forçando-se os átomos a distâncias interatômicas inferiores, a interação dos orbitais 1s é iniciada e, conseqüentemente, inicia-se a formação da banda 1s.

A ATB, em síntese, trata o sólido como uma grande molécula. Os orbitais, que se estendem por todo o sólido, são denominados orbitais cristalinos ⁽¹²⁾ e seu preenchimento segue o processo *aufbau*. O orbital cristalino de maior energia ocupado corresponde à energia de Fermi.

4. PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURA

Os modelos físicos explicam a condutividade a partir da perda de degenerescência, quando da aplicação de um campo elétrico, de funções de onda isoenergéticas (k e –k) que se propagam em direções opostas no cristal. As funções k que se propagam no sentido do campo são estabilizadas enquanto as funções –k, que se propagam em sentido oposto, são desestabilizadas. Como resultado, elétrons em estados –k passam a ocupar estados k que, anteriormente à aplicação do campo elétrico, encontravam-se desocupados acima da energia de Fermi. Desta forma, origina-se um momento eletrônico não-nulo no sentido do campo ^(18,21).

No modelo de elétrons livres de Sommerfeld, assume-se que os elétrons não pertencem aos átomos, mas ao sólido como um todo. Tal consideração não só afeta os elétrons de valência dos átomos, mas também aqueles pertencentes às suas camadas internas. Apesar de constituir-se numa boa aproximação para a descrição das propriedades eletrônicas em metais, ao ser estendida aos sólidos não-metálicos (semicondutores e isolantes), é totalmente falha pela razão de que prevê, erroneamente, o caráter metálico a estes materiais. Todavia, como será destacado adiante, os semicondutores e os isolantes apresentam elétrons de valência envolvidos em ligações e podem não exibir comportamento livre ^(17,18,21).

O efeito do potencial periódico sobre a distribuição energética dos elétrons livres é a separação dos estados energéticos em bandas permitidas e proibidas ⁽¹⁷⁾. O modelo conhecido como *teoria de bandas*, diferentemente do anterior, nos permite prever que sólidos com bandas semipreenchidas apresentarão a energia de Fermi no interior de uma banda permitida e, portanto, sob aplicação de um campo elétrico responderão com a condução de corrente. Em contrapartida, materiais apresentando uma banda proibida separando uma banda menos energética completamente ocupada (banda de valência, BV) de uma banda mais energética completamente vazia (banda de condução, BC), a 0 K, comportam-se como isolantes ^(12,14). Tal comportamento é esperado uma vez que não existem estados de energia desocupados imediatamente acima da energia de Fermi.

A ATB explica a condutividade de maneira semelhante ao modelo do elétron sob potencial periódico, uma vez que os orbitais cristalinos indicam a mesma probabilidade do elétron estar em qualquer cela unitária no retículo. Sua movimentação no sólido ocorre por meio do fenômeno quântico de tunelamento⁽¹⁷⁾.

Em primeira análise, a ATB faz previsões análogas às descritas para o modelo do elétron sob potencial periódico prevendo caráter metálico a qualquer sólido constituído de átomos com camadas de valência semipreenchidas. Na verdade, como será mostrado na seqüência, a propriedade de condução não depende exclusivamente da configuração de valência dos átomos formadores do sólido. Fatores como: estrutura e diferenças de energia entre OA e hibridização, também devem ser considerados e, uma vez que a ATB é o único modelo aqui descrito cujos fundamentos são baseados nos OA, é o mais apropriado para tais considerações.

4.1 METAIS

Edwards e Sienko⁽²⁴⁾ observaram que os sólidos metálicos originados a partir de átomos com camadas de valência parcialmente preenchidas perdem seu caráter metálico quando os parâmetros de rede superam um determinado valor crítico. Em contrapartida, Phillips⁽²⁵⁾ mostrou que sólidos isolantes sujeitos a elevadas pressões tornam-se condutores. Como dito anteriormente e esquematizado na Figura 9, a largura da banda é proporcional ao grau de interação entre os OA, fator dependente do parâmetro de rede. Contudo, os metais apresentam estruturas altamente empacotadas (Figura 10) proporcionando a maximização da interação entre OA de diferentes átomos ⁽²⁰⁾.



Figura 10: Retículos (a) cúbico de face centrada e (b) cúbico (fcc) de corpo-centrado (bcc) são exemplos de estruturas compactas.

Na Figura 11 é mostrada a Tabela do Estado Sólido. Esta é o resultado de uma reorganização da Tabela Periódica de Elementos de modo que os sólidos elementares e compostos estejam agrupados de acordo com as ligações químicas formadas em função do número de elétrons de valência.

Os sólidos elementares formados a partir dos elementos das colunas I a III e das colunas IX e X correspondem, respectivamente, aos metais do tipo B e A. Seu caráter metálico é bem explicado em termos do modelo de elétrons livres, uma vez que são constituídos por elementos eletropositivos, facilmente ionizáveis, e com camadas de valência semi-preenchidas contendo de 1 a 3 elétrons. As forças coesivas do sólido (ligações metálicas), que se originam na interação eletrostática entre elétrons de valência deslocalizados e os núcleos iônicos, são de longo alcance, não apresentam caráter direcional e envolvem várias partículas simultaneamente, favorecendo estruturas cristalinas altamente compactas: cúbicas e hexagonais^[26]. Contudo, a condutividade também pode ser explicada segundo a ATB, uma vez que tais estruturas apresentam altos números de coordenação e, consequentemente, grande interação entre OA, originando bandas largas e sobrepostas ^(11,14,20-22).

	I	п	ш	IV	v	VI	VII	VIII	IX	x	
[н	He	Li		
ſ		Be	В	С	N	0	F	Ne	Na		
		Mg	Al	Si	Р	S	Cl	Ar	к		
Metais de transição	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Ca	Metais de transição interna
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Cs	Ba	
	Au	Hg	TI	Pb	Bi	Po	At	Rn	Fr	Ra	

Metais tipo B Ametais Metais tipo A

Figura 11: A Tabela do Estado Sólido (20,22).

4.2 ISOLANTES

A propriedade de condução também depende da diferença de energia entre os OA (como citado no item 4). Para os compostos A^NB^{8-N} formados entre metais do tipo A e ametais (coluna V a VII), as diferenças energéticas entre OA são extremas. Tais compostos formam ligações com elevada polaridade (ligações iônicas), nas quais os elétrons de valência do metal são transferidos para o ametal originando íons, eletronicamente inertes, porém, carregados ^(12,14,20). A BV do sólido é formada pelos compactos OA de valência do ânion e, portanto, apresenta-se pouco alargada em razão da reduzida sobreposição destes OA. Por outro lado, a BC, formada essencialmente pelos difusos OA do cátion, são alargadas em virtude da maior sobreposição destes orbitais. A Figura 12 ilustra tal comportamento nas bandas formadas para o NaCl⁽¹²⁾.

Torna-se simples, contudo, entender por que os compostos formados por átomos cujos OA de valência diferem drasticamente em energia são isolantes. A BV e a BC são formadas por íons com configuração eletrônica de camada fechada. A primeira, completamente preenchida, e a última, vazia, são separadas por uma grande barreira energética (*band gap*) que impede que elétrons possam ser acelerados preferencialmente quando da aplicação de um campo elétrico. Na verdade, tal energia corresponde à necessária para transferir elétrons do ânion ao cátion no cristal. Nestes sólidos, as forças de coesão são provenientes do balanço entre interações eletrostáticas (de longo alcance e não-direcionais) atrativas entre cátions e ânions e repulsivas entre íons de mesma carga. Os sólidos puramente iônicos apresentam, portanto, estruturas com altos números de coordenação nas quais as interações atrativas são maximizadas, tais como hexagonal-compactas e cúbico-compactas. A estrutura favorável depende unicamente da razão de raio iônico entre cátion e ânion e da valência dos íons ^(12,20).





4.3 SEMICONDUTORES

Na coluna IV da Tabela do Estado Sólido reúnem-se os elementos com configuração eletrônica ns^2np^2 . Em primeira análise, os modelos de distribuição eletrônica em sólidos discutidos neste trabalho atribuem caráter metálico ao C, ao Si, ao Ge, ao Sn e ao Pb, uma vez que a presença de dois elétrons nos OA np levaria à formação de bandas np parcialmente preenchidas ^(4,14). Contudo, o que se observa é que apenas o Pb apresenta caráter metálico, enquanto C (diamante) Si, Ge e Sn (fase α) comportam-se como isolantes à temperatura de 0 K ^(14,20).

Tal observação indica que, à exceção do Pb, estes sólidos apresentam a BV totalmente preenchida e um *band gap* separando-a dos próximos estados permitidos desocupados na BC. Adicionalmente, em lugar de formarem estruturas com densidades de empacotamento em torno de 0,7-0,8, como os metais, os elementos do grupo IV cristalizam-se formando estruturas

tetraedricamente coordenadas, como a estrutura tipo diamante (Figura 1), cuja densidade de compactação é de apenas 0,34 ^(5,14).

Esta evidente anomalia pode somente ser entendida com base na ATB, uma vez que, como será evidenciado adiante, nestes sólidos os orbitais *n*s e *n*p não mantêm seu caráter individual (formando bandas separadas que se sobrepõem à medida que o parâmetro de rede é reduzido), mas são hibridizados (4,12,14,20).

O conceito de hibridização emergiu como uma tentativa de explicação para a ocorrência de quatro ligações covalentes idênticas em moléculas, como o CH₄, para as quais os OA do átomo central envolvidos nas ligações não apresentam a mesma simetria. No exemplo citado, os OA do carbono envolvidos nas quatro ligações com os átomos de hidrogênio são: 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z. Segundo tal conceito, as ligações covalentes não são formadas necessariamente por OA puros, mas por OA hibridizados^(19,27).

Os híbridos são construídos a partir de combinações lineares dos OA de um dado átomo. Para os elementos do grupo IV, os estados envolvidos são os OA de valência *n*s e *n*p. Para elementos de outros grupos, outros OA podem estar envolvidos. As ligações covalentes formadas por metais de transição, por exemplo, podem envolver orbitais d na hibridização ⁽¹⁴⁾. A combinação linear entre os quatro OA de valência dos elementos do grupo IV origina quatro estados híbridos cujas funções e orientação no espaço são mostradas na Figura 13 ^(14,16,27). Nesta Figura pode-se observar que os híbridos formam um arranjo tetraédrico orientando-se aos vértices de um cubo e são separados entre si por ângulos idênticos de 109º 28'.



Figura 13: As combinações lineares entre os orbitais atômicos ns e np formando os quatro híbridos sp³ e sua orientação espacial tetraédrica sobre o átomo com ângulos de 109° 28' entre diferentes híbridos ⁽¹⁴⁾.

Uma vez que possuem $\frac{1}{4}$ de caráter *n*s e $\frac{3}{4}$ de caráter *n*p, tais híbridos são denominados sp³ e sua energia é também vinculada a esta relação e dada pela equação 3:

$$E_h = \left(E_s + 3E_p\right) / 4 \qquad (3)$$

Os híbridos sp³ são equivalentes em energia e em densidade eletrônica e formam quatro ligações fortemente direcionadas (ligações covalentes) com os estados híbridos de átomos vizinhos originado a configuração molecular tetraédrica mostrada na Figura 14.



Figura 14: Configuração molecular tetraédrica originada na ligação entre híbridos sp³ de átomos adjacentes ⁽²⁸⁾.

A origem do *band gap* entre BV e BC em sólidos formados por átomos cujos orbitais são hibridizados pode ser discutida com base em dois pontos de vista ligeiramente distintos. Um primeiro ponto de vista é denominado *aproximação do orbital ligante*^(20,22) no qual a formação das bandas ocorre mediante a hibridização dos orbitais e conseqüente interação entre átomos vizinhos. Um segundo ponto de vista é mais próximo à Teoria de Orbitais Moleculares. Neste último, as bandas resultam de combinações entre os orbitais *n*s e *n*p no próprio átomo e nos átomos vizinhos ⁽¹²⁾.

Na aproximação do orbital ligante a construção da estrutura de bandas pode ser esquematizada a partir de diagramas de níveis energéticos para a formação de ligações entre híbridos convenientemente direcionados no eixo de ligação. Na Figura 15a são mostrados os estados energéticos 3s e 3p para o silício. Os átomos isolados contêm dois elétrons no nível 3s e dois nos níveis 3p. A formação do híbrido sp³ (Figura 15b) envolve a transferência de um elétron

do nível 3s para um nível 3p desocupado. Neste processo, a energia total da configuração eletrônica passa de $(2E_s + 2E_p)$ para 4 E_h e, conseqüentemente, sofre um aumento de $(E_p - E_s)$. Tal diferença energética, denominada *energia de promoção* ^(14,20,22), corresponde a um importante parâmetro, uma vez que ligações covalentes serão formadas apenas quando a energia de promoção for devidamente compensada no processo ^(12,20,22).



Figura 15: Esquema ilustrando as energias dos orbitais atômicos 3s e 3p de átomos de Si isolados; a energia dos seus híbridos sp³; os estados ligantes e antiligantes originados na sobreposição entre híbridos sp³ de átomos vizinhos; a formação da banda ligante (banda de valência) e antiligante (banda de condução) nos sólidos ^(12,14,20).

Ao serem aproximados no eixo de ligação, os híbridos sp³ de átomos vizinhos interagem da maneira como fora descrito anteriormente na aproximação LCAO. A interação entre dois híbridos origina uma combinação em fase (OM ligante) e uma fora de fase (OM antiligante). A estabilização do OM ligante, bem como a desestabilização do OM antiligante, dependerão da intensidade da sobreposição entre os estados híbridos dos átomos vizinhos (Figura 15c). Dependerão, portanto, do parâmetro de rede. Este efeito de sobreposição de orbitais é conhecido como *energia covalente* ⁽²⁰⁾. Para cada átomo contendo quatro híbridos, as interações com átomos vizinhos resultam, portanto, em quatro OM ligantes e quatro antiligantes. Os quatro primeiros podem acomodar os oito elétrons envolvidos nas ligações e, portanto, no sólido dão origem a uma banda de valência

totalmente preenchida (Figura 15d), enquanto que os OM antiligantes formam uma BC totalmente vazia.

O OM de menor energia e que, portanto, corresponderá ao mínimo da BV será formado pela combinação em fase da totalidade de orbitais híbridos em átomos adjacentes (Figura 16a). Em contrapartida, o estado formado pela combinação totalmente fora de fase (Figura 16b) será o mais energético e formará o topo da BC ^(12,14,20).



Figura 16: Formação do orbital molecular (a) totalmente ligante e (b) totalmente antiligante entre os átomos *i* e *j* a partir de híbridos sp^{3 (12)}.

As interações entre diferentes híbridos sp³ num mesmo átomo permitem que um elétron percorra ligações formadas por diferentes átomos do sólido, conferindo-lhes a deslocalização que é, essencialmente, a causa da formação das bandas ^(14,20,22). O efeito de alargamento da banda devido a deslocalização eletrônica é comumente denominado *metalização* ^(12,14,20). Em síntese, as bandas se formam única e exclusivamente devido ao fato de que dois elétrons não podem ter os mesmos quatro números quânticos num dado orbital cristalino.

Frente aos parâmetros descritos a partir da aproximação do orbital ligante, é possível prever que a estrutura adotada pelos sólidos do grupo IV depende fortemente das relações entre energia de promoção, energia covalente e metalização. Quanto maior a diferença de energia entre os orbitais *n*s e *n*p de valência, maior torna-se a energia de promoção, portanto, maiores devem ser a energia covalente e a metalização do sólido, uma vez que tais fatores reduzem a energias dos estados ligantes formadores da BV.

Para o diamante, Si e Ge, tal balanço é favorável em torno da formação dos estados híbridos e, portanto, da configuração molecular tetraédrica que direciona a estrutura cristalina tipo diamante (Figura 1). Tal estrutura é favorecida pela configuração eletrônica descrita no diagrama da Figura 14, onde todos os elétrons encontram se em orbitais ligantes. Na ocasião de assumirem estruturas altamente compactas, o diagrama apresentaria bandas *n*s e *n*p sobrepostas devido ao alargamento causado pela maximização da sobreposição de orbitais. Contudo, como mostrado na Figura 17, os elétrons próximos à energia de Fermi, nestes sólidos, ocupariam estados não-ligantes e, por esta razão, tal estrutura é desfavorecida com relação à estrutura tetraédrica ⁽⁵⁾. Por outro lado, para sólidos contendo poucos elétrons na camada de valência, as estruturas

favorecidas são as altamente compactas, uma vez que os elétrons ocupariam estados ligantes de menor energia aos que ocupariam numa estrutura tetraédrica.

O Pb, apesar de pertencer ao grupo IV, é uma exceção. Na estrutura tetraédrica o Pb apresentaria reduzida energia covalente devido à baixa sobreposição de orbitais. A grande diferença energética entre seus estados 6s e 6p também preveniriam a hibridização e, por esta razão, as bandas formadas seriam a 6s (totalmente preenchida) e a 6p (parcialmente preenchida). Contudo, torna-se favorável ao Pb uma estrutura onde ocorra uma maximização da sobreposição dos seus orbitais para que os estados eletrônicos na banda 6p sejam maximamente estabilizados. Por esta razão, o Pb, diferentemente dos demais sólidos IV, assume a estrutura cúbica de face centrada (Figura 10a) ^(5,11).



Figura 17: Bandas de energia formadas para as estruturas (a) tipo diamante e (b) cúbica compacta.

A aproximação do orbital ligante atribui a formação de bandas às interações entre híbridos de átomos adjacentes. Fornece, portanto, uma visão localizada. A Teoria de Orbitais Moleculares, por sua vez, apresenta uma visão deslocalizada na qual as bandas são formadas mediante combinações dos orbitais *n*s e *n*p do sólido como mostrado na Figura 18.

Na Figura 18, a formação das bandas na estrutura tetraédrica é esquematizada em função da integral de ligação que mede a força de interação entre átomos vizinhos no sólido. Os dois níveis no extremo esquerdo da Figura correspondem aos OA dos átomos isolados. À medida que os orbitais se sobrepõem, as bandas correspondentes a cada OA são formadas apresentando combinações ligantes com menores energia (formando a base da banda) e combinações antiligantes formando o topo da banda. Se a interação entre os átomos é fraca, serão formadas,

como indicado na Figura 18, uma banda *n*s de menor energia que pode conter dois elétrons por átomo e uma banda *n*p mais energética com capacidade para seis elétrons por átomo. A partir de uma determinada interação crítica, demarcada na Figura pela linha tracejada, as duas bandas interceptam-se e, neste ponto, considera-se a força de interação correspondente como a necessária para que ambos os OA *n*s e *n*p participem igualmente da ligação. A partir de então, a configuração eletrônica passa a ser $ns^2 np^2$ e para interações mais fortes do que a crítica ocorre a formação de um *band gap* de hibridização entre uma banda de hibridização ligante menos energética e uma banda de hibridização antiligante de maior energia. Cada uma destas bandas pode agora agrupar quatro elétrons por átomo e, conseqüentemente, os sólidos do grupo IV no estado fundamental apresentarão uma BV completamente preenchida e uma BC vazia ^(12,14,16).



Integral de ligação

Figura 18: Esquema ilustrando (à esquerda) as bandas originadas a partir dos orbitais atômicos e (à direita) as bandas de hibridização nos sólidos do grupo IV separadas por um *band* gap de hibridização. As posições do Sn, Ge, Si e C são indicadas de acordo com valores de *band gap* determinados experimentalmente^(12,14,16).

As integrais de ligação (forças de ligação) para os elementos C, Si, Ge e Sn estão indicadas na Figura 18. Para tais elementos há um aumento na separação energética entre os níveis de valência *n*s e *n*p conforme se desce no grupo, o que corresponde ao aumento na energia de promoção discutida anteriormente. Entretanto, tal elevação na energia de promoção é pouco

significativa frente à variação observada na força de ligação entre átomos vizinhos para tais sólidos. Na Figura pode-se notar que para o carbono, onde as forças de ligação são bastante intensas, abre-se um elevado *band* gap (5,5 eV) entre a BV e a BC, o que confere ao diamante o caráter isolante. Para o Si e Ge, os *band gaps* medidos experimentalmente (1,1 e 0,7 eV) são significativamente inferiores. Por esta razão, apesar de apresentarem comportamento isolante a 0 K, tais sólidos são classificados como semicondutores, uma vez que temperaturas finitas ou irradiações no visível podem excitar alguns elétrons do topo da BV de maneira suficiente para que estes transponham a barreira energética imposta pelo *band gap* e atinjam a BC ^(12,14,16). A excitação de um elétron à BC vazia deixa um buraco na banda de valência (estado eletrônico desocupado). Tais entidades –elétron (e⁻) na banda de condução e buraco (h⁺) na banda de valência– correspondem aos portadores de carga responsáveis pela geração de corrente no material na presença de um campo elétrico ⁽⁷⁾.

O Sn na sua fase α apresenta *band gap* 0,1 eV e encontra-se próximo à interação crítica. Na verdade, a temperaturas acima de 291 K este elemento apresenta uma transição de fase para uma estrutura compacta. O Pb apresentaria força de interação abaixo da crítica na estrutura tetraédrica e, portanto, não formaria bandas hibridizadas e mesmo com estrutura tetraédrica comportaria-se como um metal ^(5,11).

4.4 SEMICONDUTORES III-VE II-VI

Voltando à Tabela do Estado Sólido (Figura 11), foi discutido no item 4.2 que as combinações entre metais do tipo A e ametais resultam em compostos iônicos apresentando estruturas altamente compactas. Entretanto, os compostos A^NB^{8-N} formados entre metais do tipo B e ametais, resultam em sólidos semicondutores com estruturas baseadas na coordenação tetraédrica, como visto para os semicondutores elementares (Figura 14).

Como mencionado no item 2, tais compostos subdividem-se nas classes III-V, II-VI, I-VII ou ainda IV-IV, formando combinações apresentando o octeto completo de détrons de valência que, como fora descrito anteriormente, é uma característica necessária para a estabilização da estrutura tetraédrica ⁽¹¹⁾.

Sem dúvida a classe mais conhecida e estudada corresponde à III-V, na qual se destaca o arseneto de gálio. O grande interesse por este sólido foi motivado pelo fato de que de que num cristal de GaAs, um determinado campo elétrico acelera elétrons à velocidades seis vezes maiores do que em cristais de Si. Tal discrepância decorre do fato de que a massa efetiva do elétron no GaAs é inferior à observada para o Si. Contudo, o GaAs representa uma opção já explorada para a construção de transistores de resposta ultra-rápida ⁽²⁹⁾.

O GaAs, assim como os demais semicondutores III-V, apresenta uma estrutura derivada da tipo diamante (Figura 1). Tal estrutura, conhecida como esfarelita, ZnS-cúbica ou zinco-blenda,

difere da anterior apenas no fato de que é composta por duas espécies atômicas: a espécie mais eletronegativa representando um ânion e a outra, um cátion. Ambas são arranjadas em tetraedros regulares, como mostrado na Figura 14, de maneira que um cátion no centro do tetraedro é ligado a quatro átomos do ânion e vice-versa ⁽²⁰⁾. A estrutura zinco-blenda está esquematizada na Figura 19a.





A mesma estrutura também é comum entre os compostos semicondutores II-VI. Entretanto, além desta, tais sólidos também podem cristalizar-se com a estrutura denominada wurtzita ou ZnS-hexagonal. Apesar de manter a mesma coordenação tetraédrica de cátions e ânions, tal estrutura difere da anterior na seqüência da sobreposição de camadas. A estrutura zinco-blenda apresenta seqüência de camadas ABCABC, enquanto a wurtzita, esquematizada na Figura 19b, é formada segundo o seqüenciamento ABAB⁽¹¹⁾.

Uma vez que os semicondutores III-V e II-VI apresentam estruturas de mesma coordenação que os pertencentes à classe IV, é possível concluir que tais sólidos, apesar da diferença de eletronegatividade entre os elementos, apresentam ligações fortemente direcionadas e localizadas, indicativa da formação de ligações covalentes entre híbridos formados sobre os diferentes elementos.

Como discutido no item 3.2 e esquematizado na Figura 8b, a natureza dos OM formados em moléculas heteronucleares depende da diferença de energia entre os OA de valência dos elementos. Dependem, portanto, da sua diferença de eletronegatividade. Nos casos extremos de diferença de eletronegatividade, como fora exemplificado para o NaCl na Figura 12, há uma total transferência dos elétrons de valência do elemento de menor ao de maior eletronegatividade, originando íons como cargas pontuais que, pelas razões descritas no item 4.2, favorecem a formação de sólidos isolantes com estruturas altamente coordenadas e, portanto, compactas. Nestes sólidos a BV é essencialmente formada pelos OA do ânion, enquanto que a BC é formada pelos OA do cátion.

Nos sólidos III-V e II-VI, apesar de existir, as diferenças de eletronegatividade não são tão acentuadas e, portanto, não há transferência total, mas parcial, de densidade eletrônica do átomo de menor ao de maior eletronegatividade. Tal efeito, mais pronunciado para os sólidos II-VI, confere um caráter parcialmente iônico à ligação química tornando-a polarizada.

Contudo, tais sólidos representam uma classe intermediária entre os sólidos denominados covalentes, nos quais as ligações químicas entre átomos idênticos são totalmente covalentes e resultam em estruturas fortemente influenciadas pelo caráter direcional das ligações, e os sólidos denominados iônicos, nos quais os átomos envolvidos apresentam grandes diferenças de eletronegatividade e resultam na formação de estruturas compactas onde as forças Coulômbicas atrativas são maximizadas. Os semicondutores III-V e II-VI são, portanto, classificados como sólidos iono-covalentes.

Nestes sólidos, as bandas não são formadas por combinações de mesma proporção entre os OA de ambos os elementos, como ocorre para os semicondutores IV onde as ligações são totalmente covalentes, muito menos por OA de um único elemento, como ocorre com os sólidos totalmente iônicos. São, na verdade, o resultado de combinações onde os OA do elemento mais eletronegativo contribuem de forma mais significativa com a formação da BV, enquanto os OA do elemento de menor eletronegatividade, contribuem em maior proporção para a formação da BC.

Por esta razão, no GaAs, por exemplo, a distribuição de densidade eletrônica é mais concentrada sobre os átomos de As, cujos OA contribuem de maneira mais significativa para a formação da BV. Tal comportamento pode ser observado no cálculo de densidade eletrônica para o GaAs demonstrado na Figura 20.



Figura 20: Cálculo da densidade eletrônica de carga na estrutura cristalina do GaAs. As cores vermelha e azul indicam, respectivamente, alta e baixa densidade eletrônica ⁽¹⁴⁾.

Para os sólidos iono-covalentes onde ocorrem transferências parciais de densidade eletrônica, torna-se inapropriado tratar as ligações como covalentes ou iônicas. Para tais sólidos, parâmetros como a *fração de caráter iônico* (f_i) e a *fração de caráter covalente* (f_c) das ligações químicas tornam-se importantes ^(12,14). A relação entre tais frações é óbvia: a soma de ambas deve ser igual à unidade. Por exemplo, para sólidos totalmente covalentes, como o Ge, $f_c = 1 e f_i = 0$. Por outro lado, para sólidos iônicos como o NaCl, $f_i \approx 0,9^{(14)}$.

Obviamente há uma grande relação entre estrutura e diferença de eletronegatividade para os compostos A^NB^{8-N}, uma vez há um vasto número de cristais entre o limite totalmente covalente, para o qual a estrutura é tetraédrica, e o totalmente iônico, onde são encontradas as estruturas octaédricas ou cúbicas ^(11,12).

Mooser e Pearson ⁽³⁰⁾ realizaram um estudo no qual cem diferentes compostos foram arranjados num gráfico cuja abscissa corresponde à diferença de eletronegatividade de Pauling e a ordenada, ao número quântico principal médio entre os dois átomos formadores do composto.

Duas populações distintas foram evidenciadas pelo gráfico obtido por Mooser e Pearson, mostrado na Figura 21. A população ocupando a região superior e à direita do gráfico é formada por compostos isolantes octaedricamente coordenados, enquanto a população ocupando a região inferior e à esquerda do mesmo gráfico, corresponde aos compostos tetraedricamente coordenados e, portanto, semicondutores. Considerando apenas a abscissa, o gráfico mostra claramente o comportamento já descrito anteriormente: aumentando-se a *fc* da ligação química, os compostos tendem a assumir a configuração tetraédrica. Entretanto, mostra também que no caso de compostos formados por elementos com altos números quânticos principais, mesmo as pequenas diferenças de eletronegatividade não impedem que estes assumam estruturas de alta coordenação. Tal fato pode claramente ser associado ao comportamento descrito anteriormente para o Pb, no qual a estrutura tetraédrica é desestabilizada em virtude da baixa sobreposição de orbitais atômicos. O mesmo efeito pode ser esperado, portanto, para compostos A^NB^{8-N} formados entre elementos que, assim como o Pb, apresentariam reduzida sobreposição de OA na estrutura tetraédrica.



Figura 21: Gráfico obtido por Mooser e Pearson para a diferença de eletronegatividade de Pauling entre elementos em função do número quântico principal médio para 100 diferentes compostos binários ⁽³⁰⁾.

Outra importante relação foi encontrada por Phillips ^(12,14,31-33). Nos seus estudos, o autor estimou a f_i e a f_c das ligações químicas em compostos em termos de medidas apropriadas de *band gap.* Para o caso de sólidos homonucleares, como Si e Ge, existem apenas interações covalentes. Portanto, como descrito anteriormente no item 4.3, a separação entre os OM ligantes (formadores da BV) e antiligantes (formadores da BC) é resultante da energia covalente (E_c). Para tais sólidos, a E_c pode ser medida através da separação entre o centro das duas bandas e, portanto, é maior que a energia do *band gap*. No caso de sólidos heteronucleares (AB), para os quais são constatadas transferências eletrônicas parciais, a interação iônica adicional causa um aumento na energia do *band gap* proporcional à diferença energética entre os OA de A e B, ou seja, proporcional à diferença de eletronegatividade entre A e B. Tal aumento é denominado *energia iônica ou polar* (E_i) ^(20,22) e corresponde à diferença energética entre os OA de valência dos átomos A e B. Nas séries isoeletrônicas como Ge, GaAs e ZnSe, a distância de ligação é praticamente invariável. Uma vez que a E_c é dependente da intensidade de sobreposição de orbitais, Phillips assume que para tais compostos, a E_c é invariável e pode ser determinada mediante espectroscopia de absorção para o sólido homonuclear da série, no caso o Ge. Contudo, o aumento no *band gap* observado quando se passa do Ge ao ZnSe é totalmente atribuído à transferência de densidade eletrônica existente entre os átomos do sólido. Uma vez que na série, tal efeito é mais pronunciado para o ZnSe, a E_i neste sólido é responsável pelo maior *band gap* com relação ao apresentado pelo GaAs.

Para compostos não isoeletrônicos, a E_c varia com a distância interatômica aproximadamente na seguinte proporção: $E_c \propto d^{-2.5}$. Como conseqüência, dentro da classe dos semicondutores III-V, a E_c é reduzida conforme o número quântico médio dos elementos do composto é aumentado. Tal comportamento resulta da redução da sobreposição de orbitais. Contudo, a série GaP, GaAs, InAs e InSb, por exemplo, apresenta ordem decrescente de energia de *band gap*. O mesmo comportamento é observado para os semicondutores II-VI.

A diferença de energia entre os centros das bandas de valência e condução, denominada *Penn gap* (E_p), é dada pela equação 4.

$$E_p = \left(E_c^2 + E_i^2\right)^{1/2}$$
 (4)

Para um sólido totalmente covalente, $E_p = E_c$. Para compostos, a fração de caráter iônico, ou ionicidade da ligação, segundo o modelo de Phillips, é dada pela equação 5.

$$f_i = \left(E_i / E_p \right)^2 \tag{5}$$

A partir dos valores de E_c e E_i determinados para cristais do tipo A^NB^{8-N}, Phillips obteve um gráfico onde tais compostos são posicionados de acordo com os valores calculados e, assim como ocorrera com Mooser e Pearson, encontrou uma grande correlação entre a ionicidade da ligação química e a estrutura cristalina adotada pelo composto⁽³¹⁾. Tal gráfico é apresentado na Figura 22.

Nota-se claramente na Figura 22 que a população de compostos na região inferior do gráfico, que apresentam reduzidos valores de f_i e, portanto, maiores f_{c_i} apresentam a estrutura tetraedricamente coordenada zinco-blenda (Figura 19a). Conforme a f_i é aumentada, os

compostos com estrutura wurtzita passam a ser encontrados. Embora também seja tetraedricamente coordenada, esta estrutura difere da anterior pelo fato de possuir uma constante de Madelung (A) ligeiramente superior (A_{ZB} = 1,638 e A_W = 1,641). Phillips encontrou, também como Mooser e Pearson, uma interface separando as populações com estruturas tetraedricamente e octaedricamente coordenadas (cujas constantes de Madelung são superiores a 1,7) ⁽¹¹⁾.



Figura 22: Gráfico de Phillips para energia iônica (E_i) em função da energia covalente (E_c) para cristais do tipo $A^N B^{8-N}$ [12,14].

Tal interface corresponde a um único valor de ionicidade e foi denominada fração de caráter iônico crítica ($f_i^c = 0,785$) abaixo da qual os compostos $A^N B^{8-N}$ apresentam a estrutura tetraédrica. Acima deste valor, assumem as estruturas hexa-coordenadas. Os compostos com maiores ionicidades adotam estruturas com maiores A em virtude desta ser uma medida da capacidade do retículo cristalino em maximizar as interações eletrostáticas atrativas entre os cátions e os ânions.

Dentre tais compostos, os semicondutores III-V encontram-se entre aqueles com menores f_i e, portanto, esta é a razão pela qual assumem somente a estrutura zinco-blenda. Por sua vez,

os semicondutores II-VI podem assumir tanto a estrutura zinco-blenda como também a wurtzita em virtude de apresentarem f_i superiores aos III-V. Entretanto, os compostos pertencentes a ambas as classes de semicondutores apresentam valores de f_i inferiores ao valor crítico (0,785). Portanto, tais compostos apresentam estruturas governadas pelo caráter covalente da sua ligação química que, assim como os semicondutores IV, resultam das interações entre orbitais híbridos sp³ formados a partir de combinações lineares dos OA de valência *n*s e *n*p de ambos os átomos.

O diagrama de níveis de energia esquematizado na Figura 23 mostra a formação das bandas do semicondutor GaAs segundo a aproximação do orbital ligante.



Figura 23: Esquema ilustrando as energias dos orbitais atômicos *n*s e *n*p dos átomos Ga e As isolados; os híbridos sp³ formados sobre cada um dos átomos; os orbitais moleculares ligantes e antiligantes originados na combinação entre híbridos de átomos adjacentes; a formação da banda ligante (banda de valência) e antiligante (banda de condução) nos sólidos ^(20,22).

Tal diagrama pode ser adaptado a qualquer outro semicondutor III-V ou II-VI desde que as energias e a configuração eletrônica inicial sejam respeitadas. Os OA de ambos os elementos são hibridizados. A energia de promoção envolvida pode ser mais facilmente entendida considerando os seguintes passos isoladamente: inicialmente, um elétron (para semicondutores III-V), ou dois

http://lqes.iqm.unicamp.br

elétrons (para semicondutores II-VI), são transferidos do ametal ao átomo metálico. Em seguida, sobre cada elemento ocorre a excitação de um elétron *n*s a um OA *n*p resultando na configuração eletrônica de hibridização sp³. Contudo, energia de promoção para a formação de híbridos é resultante das energias de excitação de cada um dos elementos, somadas à diferença de energia entre os orbitais *n*p do ametal e do metal ^(20,22).

Portanto, assim como ocorre com os semicondutores IV, nem todas as combinações III-V e II-VI resultam em cristais semicondutores tetraedricamente coordenados, como verificado nos estudos de Mooser e Pearson, e Phillips. A estrutura dependerá de um fino balanço entre energia de promoção, energia covalente e energia iônica.

Elevadas energias de promoção ocorrem para compostos altamente iônicos bem como para compostos com elevado número quântico principal médio. Como demonstrado por Mooser e Pearson, tais compostos cristalizam-se com estruturas hexa-coordenadas. Elevadas energias covalentes resultam de fortes interações entre híbridos, e como fora discutido no item 4.3, culminam na estabilização da estrutura tetraédrica. Por último, elevadas energias iônicas, levam a estruturas compactas como caracterizado por Phillips.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O intuito de correlacionar modelos de ligação química e estrutura cristalina para semicondutores III-V e II-VI mostrou-se ser uma tarefa nada pontual, uma vez que percebemos que a propriedade de condução resulta de um grande balanço entre a estrutura eletrônica e a estrutura cristalina dos sólidos.

Portanto, acreditamos ter sido muito importante uma descrição inicial dos modelos de distribuição eletrônica em sólidos, discutindo tanto os modelos físicos como os químicos. Tal discussão mostrou que ambos apresentam falhas de previsões de propriedades para os semicondutores. Mostrou, sobretudo, que tais falhas podem somente ser contornadas e as propriedades de semicondução entendidas, mediante um modelo fundamentado nos orbitais atômicos sendo, portanto, um modelo químico.

Observamos que os semicondutores III-V e II-VI fazem parte de uma grande quantidade de compostos do tipo A^NB^{8-N} cujas propriedades e estruturas variam drasticamente dentre dois extremos: os semicondutores totalmente covalentes e os isolantes iônicos.

Com base nestas discussões, foi possível identificar nas ligações químicas presentes nos semicondutores III-V e II-VI, o diferencial que faz com que os primeiros assumam somente a estrutura zinco-blenda, enquanto a classe II-VI assuma, além desta, também a estrutura wurtzita. Tal diferencial consiste basicamente no balanço entre ionicidade e covalência da ligação química.

6. REFERÊNCIAS

- (1) KITTEL, C. Introduction to solid state physics. Brisbane: John Wiley & Sons, 1986.
- PAPAVASSILIOU, G. C. Three and low-dimensional inorganic semiconductors. Prog. Solid St. Chem., v.25, p.125, 1997.
- (3) STEIGERWALD, M. L., BRUS, L. E. Semiconductor crystallites: a class of large molecules, Acc. Chem. Res. 23, 1990, 183.
- (4) TANNER, B. K. Introduction to the physics of electrons in solids. Cambridge: Cambridge University Press, 1995.
- (5) SMART, L., MOORE, E. Solid state chemistry, London: Chapman & Hall, 1992.
- (6) http://www.zaiko.kyushu-u.ac.jp/~watanabe/SemiconSS/SCStruct03/Image58.jpg, 27/11/2002.
- (7) YOFE, A. D. Low-dimensional systems: quantum size effects and eletronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-twodimensional systems. Adv. Phys., v.42, p.173, 1993.
- (8) WOGGON, U., GAPONENKO, S. V. Excitons in quantum dots. Phys. St. Solid B, v.189, p.285, 1995.
- (9) ALIVISATOS, A. P. Semiconductor Clusters, nanocrystals, and quantum dots. Science, v.271, p.933, 1996.
- (10) VEPREK, S. Electronic and mechanical properties of nanocrystalline composites when approaching molecular size. **Thin Solid Films**, v.297, p.145, 1997.
- (11) BORG, R. J., DIENES, G. J. The physical chemistry of solids. San Diego: Academic Press, 1992.
- (12) COX, P. A. The electronic structure and chemistry of solids. Oxford: Oxford University Press, 1987.
- (13) LEVIN, A. Solid-state quantum chemistry: the chemical bond and energy bands in tetrahedral semiconductors. New York: McGraw-Hill, 1977.
- (14) ELLIOTT, S. R. The physics and chemistry of solids. New York: John Wiley & Sons, 2000.
- (15) AZÁROFF, L. V., Brophy, J. J. Electronic Processes in Materials. New York: McGraw-Hill, 1963.
- (16) PETTIFOR, D. G. Bonding and structure of molecules and solids. Oxford: Clarendon Press, 1995.
- (17) BUBE, R. H. Electrons in solids: an introduction survey. San Diego: Academic Press, 1992.
- (18) ALTMANN, S. L. Band theory of solids: an introduction from the point of view of symmetry. Oxford: Clarendon Press, 1995.

- (19) MURRELL, J. N., KETTLE, S. F., TEDDER, J. M. The chemical bond. New York: John Wiley & Sons, 1978.
- (20) HARRISON, W. A. Elementary electronic structure. London: World Scientific Pub. Co., 1999.
- (21) MCWEENY, R. Coulson 's valence, Oxford: Oxford University Press, 1979.
- (22) PANTELIDES, S. T. Universal valence bands for rocksalt-type compounds and their connection with those of tetrahedral crystals. Phys. Rev. B, v.11, p.5082, 1974.
- (23) IBACH, H., LÜTH, H. Solid State Physics, an introduction to principles of materials science. Springer-Verlag, 1995.
- (24) EDWARDS, P. P., SIENKO, M. J. Phase separation metal solutions and expanded fluid metals. J. Am .Chem. Soc., v.103, p.2967, 1981.
- (25) PHILLIPS, J. C. Covalent-ionic and covalent-metallic transitions of tetrahedrally coordinated A^NB^{8-N} crystals under pressure. **Phys. Rev. Lett.**, v.27, p.1197, 1971.
- (26) CRESSONI, J. C., PETTIFOR, D. G. Theory of structural trends within the sp bonded elements. J. Phys. Condens. Matter., v.3, p.495, 1991.
- (27) PAULING, L. The nature of chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry. New York: Cornell University Press, 1960.
- (28) http://www.webelements.com/webelements/compounds 07/12/2002.
- (29) TURTON, R. The quantum dot, a journey into the future of microelectronics. New York: Oxford University Press, 1995.
- (30) MOOSER, E., PEARSON, W. B. On the crystal chemistry of normal valence compounds. Acta Cryst, v.12, p.1015, 1959.
- (31) PHILLIPS, J. C. Ionicity of chemical bonds in crystals. **Rev. Mod. Phys**, v.42, p.317, 1970.
- (32) PHILLIPS, J. C. Chemical bond and solid-state physics. Phys. Today, v.23, p.23, 1970.
- (33) PHILLIPS, J. C. Bonds and bands in semiconductors. Science, v.169, p.1035, 1970.

Esta monografia corresponde ao Exame Geral de Qualificação de Doutorado de Ricardo Romano, apresentada ao Instituto de Química da UNICAMP, em 24 de fevereiro de 2003, tendo a banca sido constituída pelos Profs. Drs.: Marco-Aurélio De Paoli (IQ-UNICAMP), Eduardo Joaquim de Souza Vichi (IQ-UNICAMP) e Yoshitaka Gushikem (IQ-UNICAMP).