

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE SEMICONDUTORES,
UMA PEQUENA INTRODUÇÃO

por Sérgio Guimarães

Departamento de Física. Centro de Ciências Naturais e Exatas. UFSM.
Santa Maria, RS.

RESUMO

O objetivo deste texto é apresentar uma resenha das propriedades eletrônicas de materiais semicondutores voltada principalmente para estudantes de cursos de graduação em física ou áreas afins e que estejam interessados em tomar contato com os aspectos microscópicos que determinam essas propriedades. Será oferecida uma seleção de tópicos cobrindo boa parte dos aspectos que formam o âmago desta ciência.

SUMMARY

GUIMARÃES, P. S., ELECTRONIC PROPERTIES OF SEMICONDUCTORS: INTRODUCTORY REMARKS. Ciência e Natura, 14: 15-28, 1992.

The aim of this text is to present a review of the electronic properties of semiconductor materials devoted mainly to undergraduate physics and related science students interested in contact the microscopic aspects that determine these properties. It will be offered a selection of topics covering most of the core of the subject.

1. INTRODUÇÃO

O problema teórico básico da física da matéria condensada consiste em obter modelos que permitam descrever as diversas propriedades dos sólidos. Os modelos teóricos hoje existentes permitem descrever com boa precisão um grande número dessas propriedades. Por exemplo, quando se faz uso apenas de procedimentos de primeiros princípios, é possível se prever a constante de rede de um material cristalino com precisões superiores a 1% ou as constantes elásticas e as frequências de vibração dos materiais com precisão até da ordem de 5%. Por procedimentos de primeiros princípios estamos considerando aqueles métodos em que não são introduzidos nos cálculos dados obtidos a partir da experiência ou parâmetros que são ajustados de modo ao modelo reproduzir algum resultado medido experimentalmente. Os modelos existentes mesmo sendo capazes de descrever adequadamente um grande número de propriedades ainda não são capazes de descrever todas as características dos materiais a partir de argumentos unicamente de primeiros princípios.

No estudo teórico das propriedades de um material o ponto de

partida consiste na obtenção do estado fundamental do sistema, ou seja, aquele estado do sistema que possui a menor energia. A razão de se estar interessado no estado fundamental do sistema se deve ao fato de que diversas das propriedades do material estão intimamente ligadas a ele. São estas todas aquelas propriedades que podem ser obtidas da descrição da energia total ou da densidade de carga eletrônica, assim como todas as possíveis alterações estáticas dessas quantidades. Por exemplo, o módulo de compressão volumétrica ("bulk modulus") é dado rigorosamente pela variação da energia total do sólido com respeito ao volume do material, assim como as constantes elásticas são dadas pela variação da energia total do sistema com deformações a ele impostas. De modo análogo, a constante dielétrica e a constante piezoelétrica são dadas pelos momentos de dipolo elétrico produzidos, respectivamente, por um campo elétrico externo ou por uma deformação aplicada no material. Sendo assim, obter estas propriedades se resume, rigorosamente, ao problema fundamental de obter a estrutura eletrônica do estado fundamental do sistema para várias situações.

Aqui se pretende apresentar, de maneira breve, alguns dos aspectos mais relevantes dos trabalhos teóricos desenvolvidos no sentido de descrever as propriedades dos sólidos dando ênfase à descrição das propriedades eletrônicas dos materiais semicondutores. O presente texto é voltado a fornecer uma visão introdutória para estudantes de curso de graduação em física e ciências correlatas. Tanto quanto possível serão analisados apenas os aspectos qualitativos desses modelos, sem muita ênfase nos detalhamentos de cálculos matemáticos. Desse modo se recomenda ao leitor interessado em conhecer maiores detalhes que complemente sua informação em alguma das referências citadas ao longo do texto.

2. ASPECTOS TEÓRICOS BÁSICOS

Para obter o estado fundamental de um sistema temos que resolver a equação de movimento para o mesmo, que nesse caso, é a equação de Schrodinger:

$$\hat{H} \psi = E \psi, \quad (1)$$

onde \hat{H} é o hamiltoniano do sistema, dado por:

$$\hat{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{i < j} V_{i,j}, \quad (2)$$

$V_{i,j}$ representa a energia potencial de interação entre as partículas e ψ é a função de onda do sistema. Na equação (2), acima, os índices i e j representam as partículas do sistema, sejam elas elétrons ou núcleos. Uma vez resolvida a equação (1) a função de onda de muitas partículas ψ e a energia total do sistema determinam as suas propriedades a $T=0K$. A maior dificuldade no tratamento deste problema consiste no fato de que qualquer sólido é constituído por um grande número de partículas ($N \sim 10^{23}$) interagentes entre si, o que torna impraticável a sua descrição por métodos unicamente de primeiros princípios, a menos que introduzamos algumas aproximações.

Uma vez que os núcleos possuem massas enormes, se comparadas com a massa dos elétrons, o seu movimento é tipicamente muito mais lento do que o movimento dos elétrons. Assim sendo, para a maioria dos processos de interesse, podemos tratar o movimento dos elétrons considerando que os núcleos são partículas clássicas que se encontram congeladas em posições fixas no espaço. Em vista disso, o problema da obtenção do estado fundamental se resume à determinação da configuração de núcleos que corresponde à menor energia. É fácil ver que, muito embora este problema possa ser enormemente simplificado por esta aproximação de núcleos congelados, ainda assim é um problema bastante complexo a considerar, uma vez que a nuvem eletrônica também se constitui em um sistema composto por algo da ordem de 10^{23} partículas que interagem entre si e com os núcleos. Mas, como todos os elétrons são idênticos e, em princípio, indistinguíveis entre si, esse sistema de elétrons pode ser tratado estatisticamente, levando em conta a característica quanto-mecânica dos elétrons como férmions. Pretende-se, com isso, tentar descrever o movimento da nuvem eletrônica como um movimento de partículas independentes sob a influência de um potencial efetivo V_{EF} devido aos núcleos e aos demais elétrons, que são descritos por uma densidade de carga eletrônica $\eta(r)$. Com isso a equação de movimento do i -ésimo desses elétrons independentes é dada por:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V_{EF}(r) \right] \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r), \quad (3)$$

onde ϕ e ϵ são, respectivamente, a função de onda e o autovalor de energia dos estados de uma partícula.

Uma vez conhecida a solução da equação de movimento do elétron independente podemos obter a energia total do sistema, que é dada em termos das energias de partícula independente e da densidade de carga eletrônica total η a qual, por seu lado, é dada por:

$$\eta(\vec{r}) = \sum |\phi(\vec{r})|^2. \quad (4)$$

Agora, se a densidade de carga eletrônica depende do potencial através da equação de Schrödinger, também o potencial efetivo pode ser obtido da densidade de carga através da solução da equação de Poisson, isto é,

$$-\nabla^2 V_{EF}(\vec{r}) = 8\pi\eta(\vec{r}). \quad (5)$$

Sendo assim, a solução das equações de Schrödinger e Poisson deve ser obtida simultaneamente, o que usualmente só é possível por meio de métodos numéricos ao longo de um processo autoconsistente. Sendo possível obter esta solução, por algum dos diversos procedimentos desenvolvidos nesse sentido, aquelas propriedades do sólido que representam fenômenos estáticos ou quase estáticos passam a poder ser descritas dentro dessa aproximação de partícula independente. Como, a rigor, todas as propriedades dos sólidos se devem a efeitos coletivos do movimento de partículas interagentes, existe uma série de propriedades cuja descrição não pode ser feita adequadamente pela aproximação de um elétron. Apenas para exemplificar, podemos citar entre estas propriedades o "gap" de bandas dos materiais semicondutores.

Um cristal é, como vimos anteriormente (Da Silva, 1990) um arranjo tridimensional ordenado de átomos que apresenta uma periodicidade de translação bem definida. A periodicidade de translação da rede cristalina se reflete na periodicidade de translação do potencial efetivo, ou seja:

$$V_{EF}(\vec{r} + \vec{R}) = V_{EF}(\vec{r}), \quad (6)$$

onde \vec{R} é um vetor de translação da rede, e faz com que os autovalores de energia de um elétron venham a formar as bandas de energia do cristal (Da Silva, 1990).

3. PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS CRISTAIS

Os sólidos cristalinos se classificam em termos de suas propriedades elétricas em isolantes, semicondutores e condutores (metais). À temperatura ambiente ($T \sim 300\text{K}$) os semicondutores possuem resistividades elétricas com valores que se situam na faixa compreendida entre 10^{-2} e 10^7 ohm-cm. Estes valores se situam abaixo dos valores encontrados para os isolantes típicos ($\sim 10^{14}$ - 10^{16} ohm-cm) e logo acima dos valores encontrados para os metais ($\sim 10^{-6}$ ohm-cm), o que fez com que estes fossem, inicialmente,

classificados como maus condutores. Agora, ao contrário dos metais cuja resistividade aumenta com a temperatura, o que se observa experimentalmente de longa data (Wilson, 1932) é que a resistividade dos semicondutores decresce com o aumento da temperatura. Observa-se, também, que a temperaturas muito baixas os semicondutores se comportam eletricamente como se fossem isolantes.

Este comportamento elétrico dos semicondutores é facilmente compreendido se levarmos em conta a sua estrutura eletrônica. As bandas de energia dos semicondutores, como dos isolantes, apresentam a $T=0K$ uma banda de energias proibidas, comumente designada como "gap", abaixo da qual se encontram todos os estados de energia ocupados, enquanto que todos os estados vazios se encontram acima do topo desse gap. A resistividade ρ de um material está associada tanto à concentração n_p dos portadores de carga quanto à sua mobilidade μ_p . Como no caso dos semicondutores puros o número de portadores livres, elétrons e buracos, gerados por efeito de temperatura é o mesmo, podemos escrever (Kittel 1963, 1976) a sua resistividade como:

$$\frac{1}{\rho} = C n (\mu_e + \mu_h), \quad (7)$$

onde C é uma constante e μ_e e μ_h são as mobilidades respectivamente do elétron e do buraco. Como a densidade de portadores livres é dada em função da temperatura por (Henderson 1972; Kittel 1963, 1976):

$$n = A T^B \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right), \quad (8)$$

verifica-se facilmente que a equação (8) tem um comportamento crescente com a temperatura. As constantes A e B na equação (8), acima, dependem dos detalhes da estrutura de bandas do cristal e dos mecanismos que governam o espalhamento dos elétrons pelos átomos do material. Verifica-se, também, da equação acima que a densidade de portadores decresce com o gap de bandas E_g do material. É esse aspecto que diferencia os semicondutores dos isolantes. A largura do gap, que para os semicondutores é da ordem de 1 eV, enquanto que para os isolantes costuma ter valores superiores a 6 eV. Desse modo, a baixas temperaturas, ao se aplicar um campo elétrico a um isolante não se observa a passagem de corrente elétrica pela praticamente total ausência de portadores de carga que a conduzam.

Com o aumento da temperatura ocorre um aumento na vibração

dos átomos na rede cristalina. Essa agitação térmica faz com que se quebrem algumas das ligações químicas entre os átomos no interior do material, o que faz com que elétrons que participam dessas ligações sejam promovidos para a banda de condução do cristal, criando-se estados vazios (buracos) na banda de valência. Esses elétrons de condução e esses buracos, que ocorrem em igual número, se comportam como cargas livres no interior do cristal, razão pela qual passa a existir a possibilidade de se estabelecer uma corrente elétrica no material semicondutor quando sobre ele é aplicado um campo elétrico. Quanto maior for a temperatura maior será a agitação térmica e, conseqüentemente, maior será o número de portadores de carga livres que serão criados. É fácil ver que, para uma dada temperatura, quanto maior for o gap do material menor será o número de portadores criados.

4. DEFEITOS EM CRISTAIS

Tanto os condutores quanto os isolantes são materiais que apresentam características elétricas bem definidas, o que os tornam naturalmente úteis para fins de aplicações tecnológicas no desenvolvimento de dispositivos. Os semicondutores, por outro lado, possuem características que a priori teriam muito pouca utilidade tecnológica. Contudo, o que se observa é que os semicondutores, podem ter suas propriedades fortemente alteradas pela incorporação seletiva de impurezas e é este aspecto que eles se tornam tão atraentes sob o ponto de vista tecnológico. Os efeitos da adição de impurezas em semicondutores já era bastante conhecido mesmo antes do advento da mecânica quântica (Wilson, 1932). Contudo, os estudos nessa área apenas tiveram seu grande desenvolvimento durante o período da segunda grande guerra mundial, quando foi demandado o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos mais eficientes. Foi baseado em trabalhos desenvolvidos durante esse período que Bardeen, Brattain e Shockley (1948, 1949) vieram a desenvolver o transistor, descoberta que lhes valeu o prêmio Nobel e veio a promover uma verdadeira revolução na tecnologia da indústria eletrônica, que desde então se desenvolveu enormemente. É difícil pensar na possibilidade de termos hoje um sem número de equipamentos, que vão desde os nossos relógios digitais até os modernos supercomputadores, não fossem aquelas propriedades determinadas pela presença de defeitos nos materiais semicondutores.

Temos nos referido a impurezas e defeitos em cristais mas não temos tornado suficientemente claro o significado destes termos no nosso contexto, de modo que se torna imperioso defini-los com

maior clareza. É certo, também que o tema impurezas e seus efeitos em semicondutores é suficientemente vasto para não poder ser inteiramente coberto por um trabalho de pequena extensão como o presente. A rigor demandaria um trabalho muito mais longo e, mesmo assim talvez não fosse possível cobrir adequadamente o tema, haja visto o grande número de livros (Shockley 1950; Fowler 1968; Rebane 1970; Bassani e Pastori-Parravicini 1972; Crawford e Slifkin 1975; Stoneham 1975; Watts 1975; Lannoo e Bourgouin 1981; Bourgouin e Lannoo 1983; Shklovsky e Efros 1983) e artigos de revisão (Kohn 1957; Dean 1968, 1973; Williams 1968; Queisser 1974; Bassani et alii 1974; Roitsin 1974; Grimmeiss 1977; Miller et alii 1977; Pantelides 1978) escritos sobre o assunto.

Um material cristalino se caracteriza por apresentar uma periodicidade de translação. Toda quebra nessa periodicidade de translação será, então, considerada como sendo uma imperfeição, um defeito, introduzida na rede. Desse modo, o diamante mais perfeito encontrado na mais fina joalheria será, para nossos fins, considerado como tendo defeito pelo simples fato de ser finito. O número de diferentes imperfeições que podem ocorrer é muito grande, assim como é grande o número de diferentes maneiras como essas imperfeições podem afetar as propriedades do cristal, de modo que se torna conveniente introduzir a nomenclatura utilizada para classificar os defeitos.

De um modo geral as imperfeições podem, numa primeira visão, ser caracterizadas como *puntuais*, quando ocorrem devido à colocação de um átomo em uma posição incorreta da rede, *deslocações*, que representam linhas inteiras de átomos que fogem à regularidade da rede, e *falhas de empilhamentos*, quando essas imperfeições se devem a planos inteiros de átomos que fogem à regularidade cristalina. Existe, ainda, a possibilidade de existirem defeitos puntuais situados em posições da rede suficientemente próximas para que se estabeleça uma interação química entre elas, de modo a que elas passam a se constituir naquilo que se costuma chamar de um defeito complexo. O tratamento tanto das deslocações quanto das falhas de empilhamento, e de modo geral também dos defeitos complexos, é bastante elaborado e foge ao contexto do presente trabalho, de modo que nos ateremos fundamentalmente à descrição dos fenômenos envolvendo apenas defeitos puntuais.

O primeiro ponto a ser estabelecido é a distinção entre um defeito e uma impureza, isto é, uma imperfeição que se deve à presença de um átomo estranho à rede. Existem, basicamente, dois defeitos puntuais que podem ocorrer em uma rede cristalina. O primeiro, designado por *vacância*, corresponde à ausência de um

átomo em um sítio da rede, enquanto que o segundo, chamado de auto-interstício, se refere a um átomo da rede que se posiciona na rede mas fora de um sítio regular. Em compostos binários é possível que um átomo de uma espécie venha ocupar um sítio correspondente à outra espécie, constituindo um anti-sítio. Uma impureza é, como dissemos anteriormente, devida à presença de um átomo estranho à rede que pode ocupar tanto um sítio regular da rede, quando se constitui em uma impureza substitucional, como uma posição intersticial da rede, quando passa a ser uma impureza substitucional. Embora tenhamos feito questão, pela sua relevância, em tornar clara a designação das diferentes imperfeições pontuais que podem ocorrer em um material cristalino, ao longo do texto que se segue iremos utilizar, indistintamente, os termos imperfeição, defeito e impureza para facilitar a linguagem por acreditarmos que tal procedimento não trará prejuízos ao leitor.

A introdução de uma imperfeição na rede cristalina quebra a simetria de translação da rede periódica, o que se reflete em uma quebra da simetria de translação do potencial eletrônico. Sendo assim, se $V_0(\vec{r})$ for o potencial que o elétron veria se estivesse em um cristal perfeito, o potencial que ele passa a enxergar é dado por:

$$V(\vec{r}) = V_0(\vec{r}) + U(\vec{r}) \quad (9)$$

onde $U(\vec{r})$ é um potencial de perturbação originado pela presença do defeito. Uma das consequências da quebra da simetria de translação eletrônica é o aparecimento de estados associados à imperfeição. Estes estados possuem energias com valores discretos e funções de onda que são localizadas em torno do defeito. As energias desses estados de defeitos podem se localizar dentro de uma banda de energia, quando se constitui num estado ressonante, ou no interior do gap, quando é um estado ligado. Em geral são os estados ligados aqueles que estão associados às propriedades de interesse tecnológico. As funções de onda e as energias dos estados ligados podem ser utilizados para classificar esses defeitos em rasos e profundos. As impurezas rasas se caracterizam por possuírem pequenas energias de ionização, isto é, energias próximas de um extremo, máximo ou mínimo, de uma banda de energia do cristal perfeito e, principalmente, por possuírem funções de onda que tem grandes larguras, da ordem de muitos parâmetros da rede cristalina. Por outro lado, os defeitos profundos possuem funções de onda bastante estreita, com largura da ordem da distância entre átomos vizinhos, e grandes energias de ionização.

5. IMPUREZAS RASAS EM SEMICONDUTORES

A introdução de impurezas tem a capacidade de alterar drasticamente as propriedades elétricas dos materiais semicondutores. Por exemplo, a adição de fósforo como impureza substitucional no silício na proporção de um átomo de fósforo para cada átomo de Si (10 p.p.m.) tem a capacidade de diminuir por um fator de 10^3 a resistividade do silício. Para entender esse fenômeno é necessário que compreendamos o comportamento do P como impureza no Si. Quando se cristaliza o Silício formam-se ligações químicas com hibridização $s-p^3$, de modo que cada átomo no cristal se liga a quatro outros átomos, formando-se assim um arranjo tetraédrico regular. Como o P possui cinco elétrons de valência, um a mais que o Si, quando ele substitui o silício na rede, quatro desses elétrons de valência vem a completar as ligações químicas da rede. O quinto, e último, elétron de valência da impureza passa a ter que ocupar um estado que é fracamente ligado, isto é, um estado do qual o elétron pode ser facilmente arrancado se for introduzida uma perturbação externa, por exemplo a agitação térmica. Desse modo, esses elétrons quando promovidos para a banda de condução por efeito de temperatura passam a se comportar como portadores livres de carga adicionais, de modo que contribuem para diminuir a resistividade do material. Uma impureza que se comporta como o fósforo no silício é dita doadora, enquanto que impurezas como o boro, que possuem um elétron de valência a menos do que aquele que vem a substituir, são chamadas de impurezas aceitadoras. Enquanto as impurezas doadoras dão origem a elétrons de condução adicionais as impurezas aceitadoras geram buracos na banda de valência.

O número de portadores de carga devidos à presença de impurezas que são introduzidos por efeito de temperatura é determinado pela equação de Boltzmann:

$$n_i = C \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{2kT}\right), \quad (10)$$

onde ϵ_i é a energia de ionização da impureza. Para determinar a energia de ionização é necessário que resolvamos a equação de Schrödinger para o sistema perturbado.

A função de onda associada a esse estado fracamente ligado pode ser escrita (Luttinger e Kohn 1956; Kohn 1957) como:

$$\psi(\vec{r}) = F(\vec{r}) \psi_0(\vec{r}), \quad (11)$$

onde ψ_0 é a função de onda cristalina associada ao estado que

corresponde ao fundo da banda de condução do cristal perfeito. $F(\vec{r})$ é uma função envelope localizada em torno da impureza e que satisfaz a uma equação de onda semelhante à equação de Schrödinger:

$$\left[\frac{p^2}{2m^*} + U(\vec{r}) \right] F(\vec{r}) = \epsilon_1 F(\vec{r}), \quad (12)$$

na qual m^* é a massa efetiva do elétron no cristal (Kittel 1963, 1976) e ϵ_1 é a energia de ionização do estado de impureza. É certo que a forma exata do potencial de perturbação U vai depender tanto da espécie atômica da impureza quanto da polarização da rede cristalina em torno do defeito. Agora, em uma aproximação razoável (Wannier 1937), pode-se considerar esse potencial como sendo devido a uma carga positiva unitária puntual imersa em um meio com uma constante dielétrica K igual àquela da rede cristalina, isto é,

$$U(\vec{r}) = -\frac{e^2}{K r} \quad (13)$$

Com isso o problema da obtenção dos estados de impureza se torna formalmente igual ao da solução do átomo de hidrogênio, com o que a energia de ionização do n -ésimo estado da impureza é dada por:

$$\epsilon_n = -\frac{e^4 m^*}{2 n^2 \hbar^2 K^2} \quad (14)$$

DOADORES		ACEITADORES	
IMPUREZA	ϵ_1	IMPUREZA	ϵ_1
P	45	B	46
As	53	Al	67
Sb	43	Ga	71
Bi	69	In	154

Tabela 1. Energia de ionização (em meV) para diversas impurezas rasas em cristais de silício.

Esta aproximação por um modelo hidrogenóide, mais conhecida como aproximação da massa efetiva, embora tenha uma concepção bastante simples é capaz de prever com bastante precisão as energias de ionização das impurezas, como pode ser visto da tabela 1, assim como diversas das propriedades ligadas a essas impurezas. Mesmo assim, existem reportadas na literatura diversas tentativas no sentido de obter modelos que determinem esses estados de impureza com maior precisão (veja-se, por ex., Guimarães et alii 1978).

Quando aumenta a concentração de defeitos rasos de mesma

natureza, sejam eles doadores ou aceitadores, em um material semiconductor, a distância média entre essas impurezas diminui. Como resultado, passa-se a observar uma interação entre as impurezas. Isto resulta no aparecimento de efeitos coletivos devidos a essas impurezas interagentes. Um desses efeitos é o alargamento, em energia, da densidade de estados de impurezas no gap, alargamento esse que resulta numa mudança de comportamento elétrico do material, que passa de semiconductor a metálico, numa transição de fase característica induzida pela variação da concentração de impurezas no cristal. Além dessa propriedade esses materiais dopados com impurezas raras passam a apresentar linhas de absorção ópticas características de interações de pares de impurezas (Guimarães e Ferreira da Silva 1988). Quando, por outro lado, o material semiconductor se apresenta dopado tanto com impurezas doadoras quanto por impurezas aceitadoras, observa-se o aparecimento de uma emissão luminescente característica devida a interação entre pares doador-aceitador (Prener e Williams 1956). Essa emissão luminescente, por suas características, tem grande importância tecnológica na fabricação de dispositivos optoeletrônicos, razão porque tem sido largamente estudada na literatura. Como as impurezas em um cristal tendem a se distribuir de uma maneira aleatória, a descrição de ambos os fenômenos acima se torna bastante difícil. Contudo, o seu estudo pode ser feito, muitas vezes, a partir do conhecimento da estrutura eletrônica de um único par isolado da impureza que interagem entre si. Neste caso o tratamento do fenômeno coletivo é feito estatisticamente a partir do conhecimento das propriedades de um par isolado, caracterizado pela separação R entre as impurezas que o compõe, e pela função distribuição $g(R)$ desses pares (Lambe et alii 1966).

No caso da emissão doador-aceitador, pode ser facilmente mostrado (Williams 1960; Skhaffer e Williams 1964) que a energia do foton emitido no processo de luminescência associado a um par separado pela distância R tem uma energia dada por:

$$h\nu(R) = E_g - E_D - E_A - \frac{e^2}{K R} \quad (15)$$

onde E_g é o gap de bandas do semiconductor, E_D e E_A são as energias de ionização do doador e do aceitador e K é a constante dielétrica estática do semiconductor. Se, como normalmente ocorre nesse caso, a concentração de doadores é sensivelmente superior àquela de aceitadores, pode-se mostrar (Reiss et alii 1956) que a função distribuição de pares $g(R)$ é dada por:

$$g(R) = 4 \pi R^2 N_D \exp\left[-\frac{4}{3} \pi R^3 N_D\right] \quad (16)$$

com o que podemos mostrar que, para uma concentração N_D de doadores, a emissão luminescente tem sua intensidade máxima na energia:

$$h \omega_0 = E_g - E_p - E_A - \frac{e^2}{k} [\pi N_D]^{1/3} \quad (17)$$

6. DEFEITOS PROFUNDOS EM SEMICONDUTORES

As impurezas que fornecem estados profundos no gap dos materiais semicondutores podem dar origem a uma série de efeitos que favorecem o desempenho dos dispositivos. É bem conhecido o efeito do uso de ouro como impureza de modo a obter processos de recombinação bastante rápidos em junções de silício que requerem tempos de acionamento da ordem de nanossegundos. O ganho quântico elevado de fotocondutores é, normalmente, obtido pela captura de portadores de carga por impurezas profundas. Outra aplicação importante dos defeitos profundos é a fotocondutividade, que em cristais de silício e germânio é ativada pela incorporação de impurezas de ouro, zinco, mercúrio e cádmio. Em diodos emissores de luz (LED's) os centros profundos são, em geral, o fator que determina o comprimento de onda da luz emitida. Outros tantos efeitos devidos à presença de defeitos profundos em semicondutores são bastante interessantes sob o ponto de vista acadêmico sem que, contudo, tenha sido descoberta uma utilidade prática para eles. É este o caso das oscilações com frequência da ordem de MHz observadas em cristais de silício, assim como uma extensa variedade de efeitos de correntes de carga limitadas no espaço e efeitos de resistências negativas entre dois terminais. A par desses efeitos positivos citados acima, existem outros efeitos indesejáveis oriundos da presença de defeitos profundos. Por exemplo, não se pode evitar facilmente a presença de defeitos profundos em compostos semicondutores de gap largo, as quais podem dar origem a capturas indesejáveis de portadores livres de carga, efeitos de resistência negativa ou mesmo efeitos de oscilações, os quais vem a se tornar uma fonte de enormes frustrações para os usuários prospectivos desses materiais na fabricação de dispositivos.

7. CONCLUSÃO

A aplicação de semicondutores se torna ainda mais vasta se considerarmos que propriedades inteiramente novas passam a ser estabelecidas ao se formarem junções de semicondutores quer com outros semicondutores quer com metais ou mesmo com isolantes. Isto ensejou o desenvolvimento de uma gama enorme de novos

dispositivos, assim como deu origem a uma extensa pesquisa em busca de novos materiais passíveis de dar origem a dispositivos. O aprimoramento das técnicas de crescimento de cristais, que permitiu que se viesse a sintetizar materiais com maior grau de pureza, assem como estabelecer a espessura do material formado a nível de camada de átomos. A partir de cristais mais puros pode-se obter dispositivos com melhor desempenho, fator de primordial importância tanto na indústria espacial quanto para o desenvolvimento de supercomputadores mais rápidos e poderosos. O controle da espessura das amostras crescidas deu origem a diversos novos materiais como os poços quânticos e as super-redes cristalinas

A procura de novos materiais semicondutores não tem se restringido à obtenção de materiais cristalinos de melhor qualidade ou de ligas desses cristais semicondutores, tem sido dada grande ênfase também à procura de materiais semicondutores não cristalinos, dado o fato de que a sua sintetização é economicamente mais atraente, muito embora os dispositivos feitos a partir desses materiais via de regra sejam menos eficientes do que aqueles obtidos a partir de materiais cristalinos. É por esta razão que células solares de uso terrestre são muitas vezes fabricadas a partir de pastilhas de silício amorfo pois, neste caso, o fator custo prepondera sobre o desempenho. Também compostos orgânicos, polímeros, têm apresentado em alguns casos propriedades elétricas semelhantes aos semicondutores cristalinos, razão pela qual o seu estudo tem se desenvolvido enormemente nos últimos anos. Neste caso o interesse se deve não só pelo aspecto tecnológico, pelas aplicações que eles podem vir a ensejar, mas também pelo aspecto acadêmico, de vez que ainda não são perfeitamente conhecidos os processos de condução de carga nesses semicondutores orgânicos ou mesmo como se processam as dopagens, que também podem ser neles efetuadas.

REFERÊNCIAS

- BARDEEN J., BRATTAIN W. H., Phys. Rev. 74, 230(1948).
BARDEEN J., BRATTAIN W. H., Phys. Rev. 75, 1208(1949).
BASSANI F., IADONIZI G., e PRECIZI B., Rep. Prog. Phys. 37, 1099(1974).
BASSANI F., PASTORI PARRAVICINE G., *Electronic States and Optical Transitions in Solids* (Pergamon, Oxford)(1975).
BOURGOUIN J., LANNOD M., *Point defects in Semiconductors II: Experimental Aspects* (Springer-Verlag, Berlin)(1983).
COULSON C. A., *Radiation Damage and Defects in Semiconductors*, Conference Series no. 16, J. E. Whitehouse ed. (Institute of Physics, London), p. 249(1972).

- CRAWFORD J. H., JR., e SLIFKIN L. M. editores, *Point Defects in Solids*, Vol. 2, (Plenum, New York)(1975).
- DEAN P. J., *Trans. Met. Soc. of AIME*, 242, 1384(1968).
- DEAN P. J., *Prog. Solid State Chem.*, 8, 1(1973).
- FOWLER W. B. editor, *Physics of Color Centers* (Academic, New York)(1968).
- GRIMMEISS G. H., *Ann. Rev. Matter Sci.* 7, 341(1977).
- GUIMARÃES P. S., PARADA N. J., e FERREIRA L. G., *Sol. State Comm.* 27, 137(1978).
- KITTEL C., *Quantum Theory of Solids* (Wiley, New York)(1963).
- KITTEL C., *Introduction to Solid State Physics*, 5^a ed. (Wiley, New York)(1976).
- KOHN W., in *Solid State Physics*, vol. 5, 257(1957).
- LANNDO M., e BOURGDUIN J., *Point Defects in Semiconductors I: Theoretical Aspects* (Springer-Verlag, Berlin)(1981).
- MILLER G. L., LANG D. V., e KIMERLING L.C., *Annu. Rev. Matter Sci.* 7, 377(1977).
- MILNES A. G., *Deep Impurities in Semiconductors* (Wiley, New York)(1973).
- PANTELIDES S. T., *Rev. Mod. Phys.* 50, 797(1978).
- PRENER J. S., e WILLIAMS F. E., *Phys. Rev.* 101, 1427(1956).
- REBANE K. K., *Impurity Spectra of Solids* (Plenum, New York)(1970).
- QUEISSER H. J., *Festkorperprobleme* 11, 45(1971).
- REISS H., FULLER C. S., e MORIN F. J., *Bell Syst. Tech. J.* 35, 535(1956).
- ROITSIN A. B., *Sov. Phys. Semicond.* 8, 1(1974).
- SHAFFER J., e WILLIAMS F. E., *Physics of Semiconductors* pp. 811-818 (Dunod, Paris)(1964).
- SHKLOVSKY B. I., e EFRDS A. L., *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Springer-Verlag, Berlin)(1983).
- SHOKLEY W., *Bell Syst. Tech. J.* 28, 453(1949).
- SHOKLEY W., *Electrons and Holes in Semiconductors* (Van Nostrand, New York)(1950).
- DA SILVA C. A., *III Encontro Regional de Atualização em Física*
- WANNIER G., *Phys. Rev.* 52, 191(1937).
- WATTS R. K., *Point Defects in Solids* (Wiley, New York)(1977).
- WILLIAMS F. E., *J. Phys. Chem. Solide* 12, 265(1960).
- WILLIAMS F., *Phys. Status Solidi* 25, 493(1968).
- WILSON A. H., *Proc. R. Soc. A* 134, 277(1932).