

1- PASSAGEM DA CORRENTE ELÉCTRICA ATRAVÉS DA MATÉRIA

1.1- Condução da corrente eléctrica através de substâncias no estado sólido

1.1.1- Condução Eléctrica em Metais

Nos sólidos metálicos, os átomos encontram-se empilhados de forma compacta num arranjo sistemático e regular a que se chama estrutura cristalina. A ligação entre os átomos faz-se através dos respectivos electrões de valência, na chamada *ligação metálica*.

Nesta estrutura os átomos estão tão próximos uns dos outros que os electrões de valência de um dado átomo são atraídos pelos núcleos dos átomos vizinhos, por isso a ligação metálica é *não direccional*. Os electrões de valência nos metais sólidos não estão estritamente associados a um núcleo em particular mas distribuídos pelos diversos átomos, sob a forma de uma *nuvem electrónica* de baixa densidade. Assim sendo, pode-se considerar os metais sólidos constituídos por *cermes* de iões positivos (átomos sem os electrões de valência) e por electrões de valência dispersos sob a forma de uma nuvem electrónica a qual preenche grande parte do espaço (figura 1).

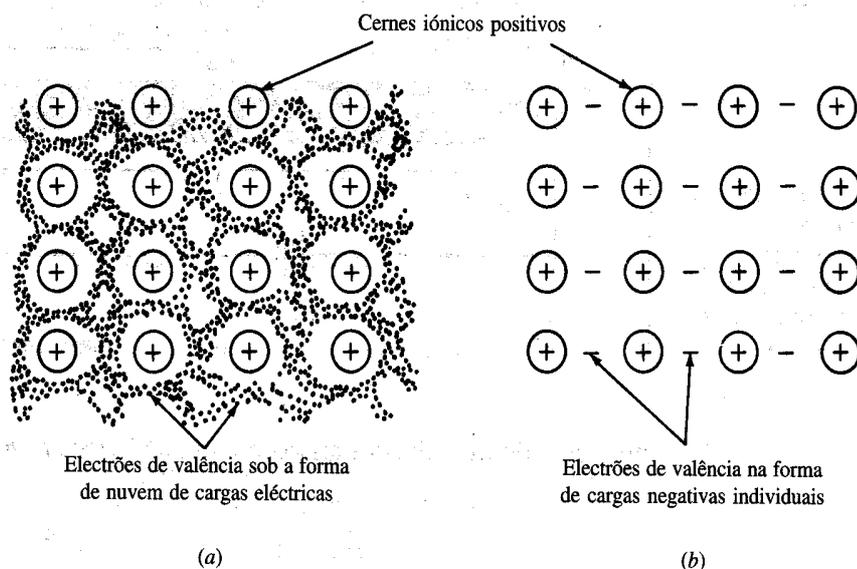


Figura 1: Arranjo esquemático dos átomos num plano de um metal monovalente como a prata

Os electrões de valência estão fracamente ligados aos cernes positivos o que permite a sua grande mobilidade através do cristal metálico, são por isso designados por *electrões livres*. A maioria dos metais pode sofrer deformação em grau considerável sem fracturar, porque os átomos do metal podem escorregar uns sobre os outros sem provocar o colapso da estrutura de ligações metálicas.

Quando se estabelece uma ligação metálica resulta um estado de menor energia (ou mais estável), nesta ligação não são necessários pares de electrões, como no caso das ligações covalentes, nem há restrições relacionadas com a neutralidade eléctrica, como no caso da ligação iónica.

Quando os átomos se ligam uns aos outros para formar um cristal metálico, as energias dos electrões diminuem para níveis ligeiramente baixos. Os electrões de valência num cristal formam a chamada *“banda”* de energia.

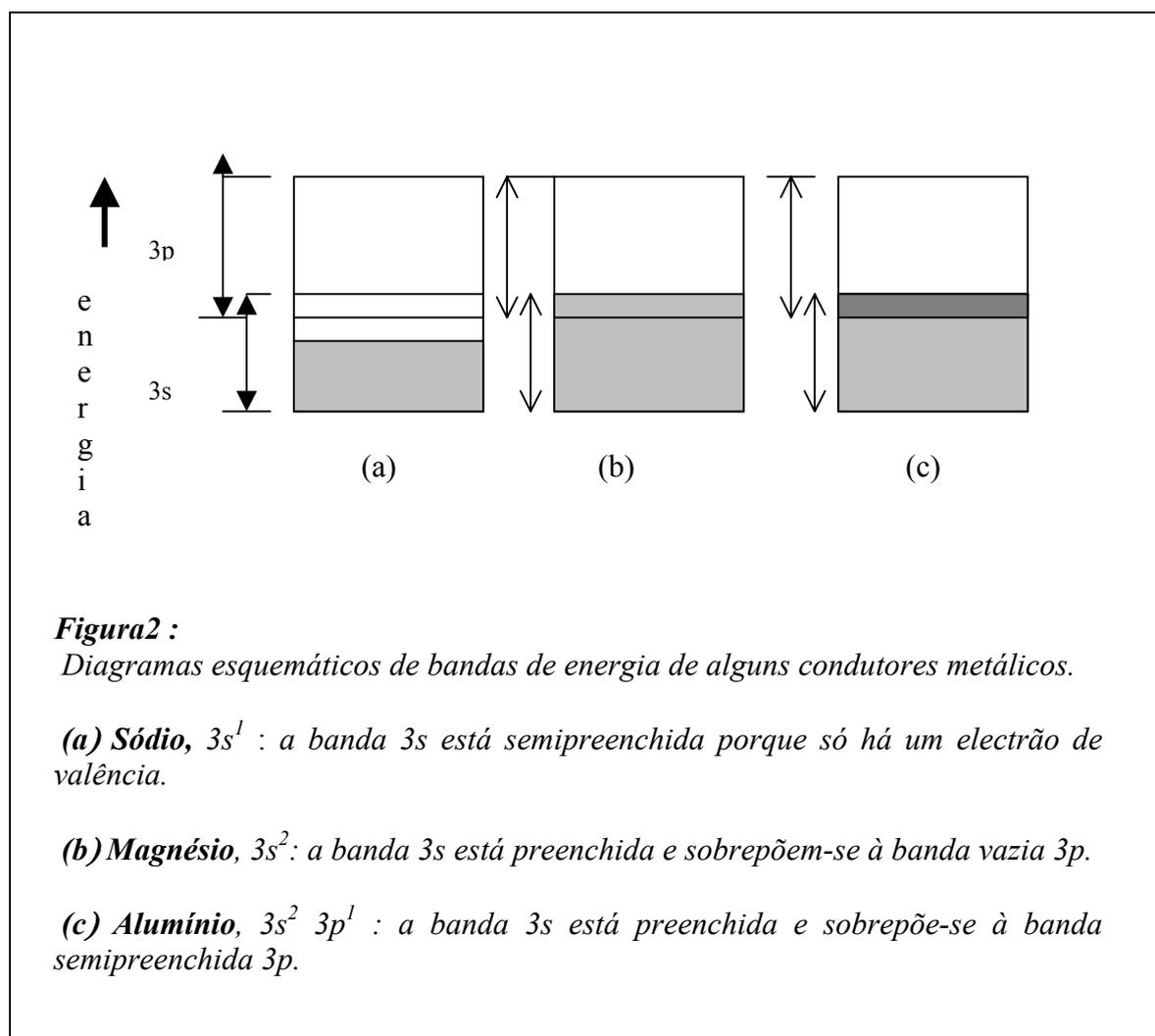


Figura2 :

Diagramas esquemáticos de bandas de energia de alguns condutores metálicos.

(a) Sódio, $3s^1$: a banda 3s está semipreenchida porque só há um electrão de valência.

(b) Magnésio, $3s^2$: a banda 3s está preenchida e sobrepõem-se à banda vazia 3p.

(c) Alumínio, $3s^2 3p^1$: a banda 3s está preenchida e sobrepõe-se à banda semipreenchida 3p.

No modelo clássico de condução eléctrica em sólidos metálicos, admite-se que os electrões exteriores de valência são completamente livres de se moverem entre os cernes positivos. À temperatura ambiente, os cernes iónicos positivos têm energia cinética e vibram em torno das suas posições de equilíbrio na rede. À medida que a temperatura aumenta, estes iões vibram com amplitude crescente, e há uma contínua troca de energia entre os cernes iónicos e os electrões de valência. Na ausência de um potencial eléctrico, o movimento dos electrões é aleatório e restrito, pelo que não há fluxo global de electrões em nenhuma direcção, isto é, não há corrente eléctrica. Na presença de um potencial eléctrico aplicado, os electrões adquirem uma velocidade de deriva segundo a direcção do campo, velocidade essa que é proporcional ao campo aplicado, mas de sentido oposto.

LEI DE OHM

Considere-se um fio de cobre cujas extremidades estão ligadas a uma bateria, como se mostra na figura que se segue, se aplicarmos ao fio uma diferença de potencial, V , haverá passagem de corrente ao longo do fio.

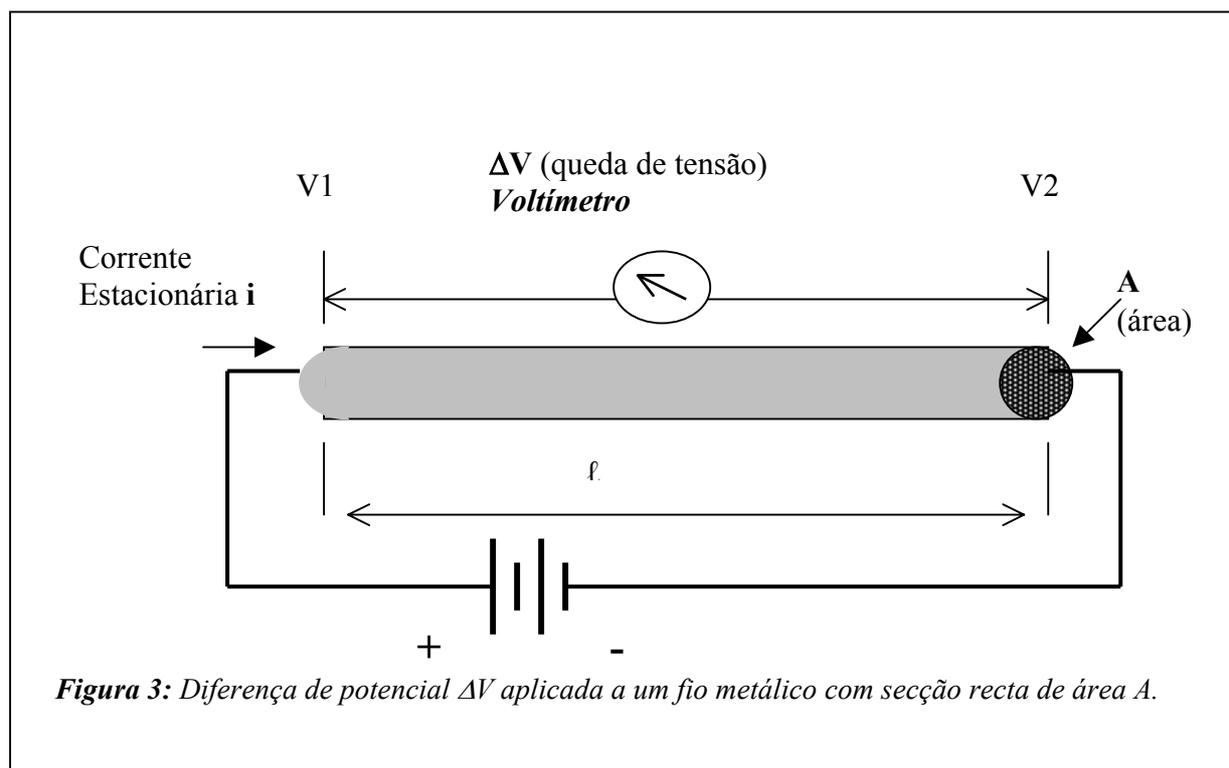


Figura 3: Diferença de potencial ΔV aplicada a um fio metálico com secção recta de área A .

De acordo com a lei de Ohm, a corrente eléctrica é proporcional à voltagem aplicada V e inversamente proporcional à resistência R do fio, isto é,

$$\mathbf{i = V/R}$$

i : corrente eléctrica, A (amperes)

V : diferença de potencial, V (volts)

R : resistência do fio, Ω (ohms)

A resistência eléctrica R de um condutor eléctrico é directamente proporcional ao seu comprimento ℓ e inversamente proporcional à sua área A da sua secção recta. Estas quantidades estão relacionadas com uma propriedade do material designada por resistividade eléctrica, ρ , como se segue

$$\mathbf{R = \rho \cdot \ell/A} \quad \text{ou} \quad \mathbf{\rho = R \cdot A/\ell}$$

As unidades de resistividade eléctrica, que é uma constante para cada material a uma dada temperatura são

$$\mathbf{\rho = R \cdot A/\ell = \Omega \cdot m^2/m = \Omega \cdot m \text{ (ohm-metro)}}$$

É conveniente, por vezes, pensar em termos da passagem da corrente eléctrica do que em termos de resistência, e assim, define-se a condutividade eléctrica, σ , como o inverso da resistividade eléctrica,

$$\mathbf{\sigma = 1/\rho}$$

As unidades de condutividade eléctrica são $(\text{ohm-metro})^{-1} = (\Omega \cdot m)^{-1}$.

A tabela que se segue permite comparar a condutividade eléctrica de alguns metais e não metais à temperatura ambiente.

TABELA I

Condutividades eléctricas de alguns metais e não metais à temperatura ambiente

Metais e ligas	$\sigma (\Omega.m)^{-1}$	Não metais	$\sigma (\Omega.m)^{-1}$
Prata	$6,3 \times 10^7$	Grafite	10^5 (média)
Cobre, pureza comercial	$5,8 \times 10^7$	Germânio	2,2
Ouro	$4,2 \times 10^7$	Silício	$4,3 \times 10^{-4}$
Alumínio, pureza comercial	$3,4 \times 10^7$	Polietileno	10^{-14}
		Diamante	10^{-14}

PROBLEMA

Pretende-se que um fio de 0.20 cm de diâmetro transporte uma corrente de 20 A. A potência máxima dissipada ao longo do fio é de 4W/m (watt por metro). Calcule a condutividade mínima possível de fio em $(\Omega.m)^{-1}$ para esta aplicação.

Resolução

Potência: $P = i V = i^2 R$

Por outro lado , $R = \rho \cdot \ell / A$ e $\rho = 1/\sigma$

Combinando as equações obtém-se,

$$P = i^2 \cdot \rho \cdot \ell / A = i^2 \cdot \ell / (\sigma \cdot A)$$

ou seja, $\sigma = i^2 \cdot \ell / (P \cdot A)$

sabendo que,

$$P = 4W \text{ (em 1m)}; \quad i = 20 A; \quad \ell = 1m; \quad \text{raio} = 0.10 \text{ cm}$$

$$A = \pi (0.0010 \text{ m})^2 = 3,14 \times 10^{-6} \text{ m}^2$$

Tem-se,

$$\sigma = i^2 \cdot \ell / (P \cdot A) = (20A)^2 (1m) / (4W) (3,14 \times 10^{-6} \text{ m}^2) = 3,18 \times 10^7 (\Omega.m)^{-1}$$

Em conclusão: A condutividade do fio para esta aplicação deve ser igual ou maior do que $3,18 \times 10^7 (\Omega.m)^{-1}$

1.1.2- Materiais sólidos maus condutores da corrente eléctrica

SÓLIDOS IÓNICOS – Isolantes de electricidade

Os sólidos iónicos são constituídos por iões de cargas opostas que se encontram submetidos a forças de atracção electrostática, ou de Coulomb, estabelecendo-se desta forma a chamada ligação iónica. A ligação iónica entre os iões conduz a uma diminuição global da energia potencial dos iões. Os iões ligados entre si formam uma estrutura cristalina rígida o que impossibilita a mobilidade dos mesmos, por isso estes sólidos são maus condutores da corrente eléctrica.

O empilhamento de iões num sólido iónico depende do arranjo geométrico possível dos iões e pela necessidade de se manter a neutralidade eléctrica do sólido. A ligação iónica é uma ligação não direccionada relativamente forte.

A condução eléctrica só é possível quando se fornece energia suficiente para vencer as forças electrostáticas existentes, o que conduz à *fusão* do sólido iónico, ou então, através da **dissolução** do sólido iónico usando um solvente apropriado.

SÓLIDOS COVALENTES – Isolantes ou com condutividade direccionada

Nestes sólidos as ligações que se estabelecem entre os átomos são caracterizadas por forças interatómicas relativamente fortes que têm origem na partilha de electrões entre os átomos, formando-se uma ligação de direcção localizada.

✓ *O Diamante – isolante de corrente*

Os átomos de carbono possuem 4 electrões de valência têm por isso uma grande tendência em formar quatro ligações covalentes de igual intensidade. Na forma de diamante, cada átomo de carbono liga-se a quatro átomos de carbono vizinhos formando uma estrutura tetraédrica – tridimensional - bastante rígida. Todos os electrões de valência estão comprometidos nas ligações covalentes que se

estabelecem, não existindo electrões livres capazes de permitir a condução da corrente eléctrica.

A estrutura tetraédrica do diamante é responsável pela elevada dureza do diamante assim como pela sua elevada energia de ligação (711KJ/mol) e alta temperatura de fusão (3 550°C).

✓ *A Grafite*

As moléculas estão dispostas em camadas (estrutura laminar) num arranjo bidimensional, unidas por forças de Van der Waals fracas.

Na grafite os átomos de carbono estão dispostos em anéis de seis membros, cada átomo está ligado através de ligações covalentes a outros três átomos, sobra um electrão que é usado numa ligação pi. Em cada camada de grafite há uma orbital molecular deslocalizada semelhante à existente no benzeno. Os electrões movem-se livremente nesta orbital molecular extensamente deslocalizada, a grafite é por isso um bom condutor de electricidade em direcções ao longo dos planos dos átomos de carbono. As ligações covalentes conferem dureza à grafite, no entanto, as camadas podem deslizar umas sobre as outras, o que torna a grafite untuosa ao tacto e poder ser usada como lubrificante. A grafite pode ser utilizada na construção de eléctrodos, o eléctrodo central das pilhas tipo Leclanché é feito de grafite.

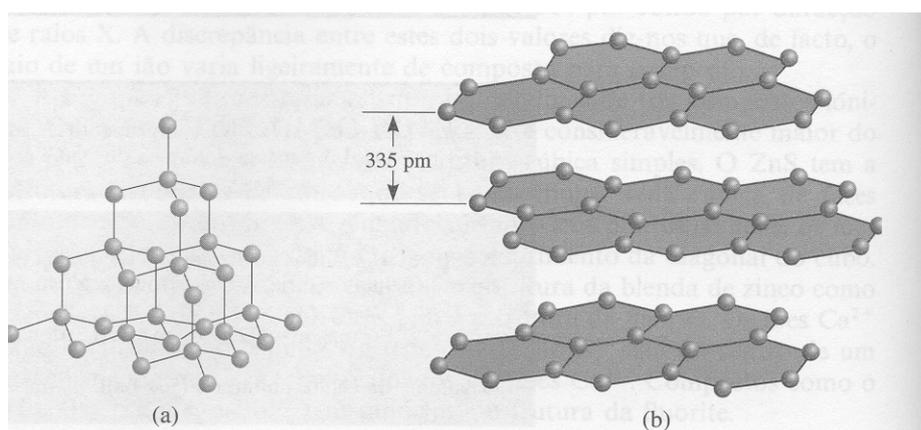


Figura 4: (a) A estrutura do diamante. Cada átomo de carbono está ligado tetraédricamente a outros quatro átomos de carbono.

(b) A estrutura da grafite, planos hexagonais, a distância entre as camadas sucessivas é de 335pm.

Modelo de Bandas de Energia dos Isoladores

Nos isoladores os electrões estão fortemente ligados aos átomos em cuja ligação iónica ou covalente intervêm, em consequência, não estão “livres” de forma a poderem conduzir a corrente eléctrica, excepto quando lhes é fornecida uma energia elevadíssima.

O modelo de bandas dos isoladores compreende uma banda de valência inferior preenchida e uma banda de condução superior vazia. Estas bandas estão separadas por um hiato relativamente grande de energia, E_g . Para que um electrão conduza electricidade é necessário fornecer energia suficiente para que ele “salte” a barreira energética correspondente ao hiato de energia. A energia em jogo pode ser muito elevada da ordem dos 6eV a 7eV, caso do diamante puro.

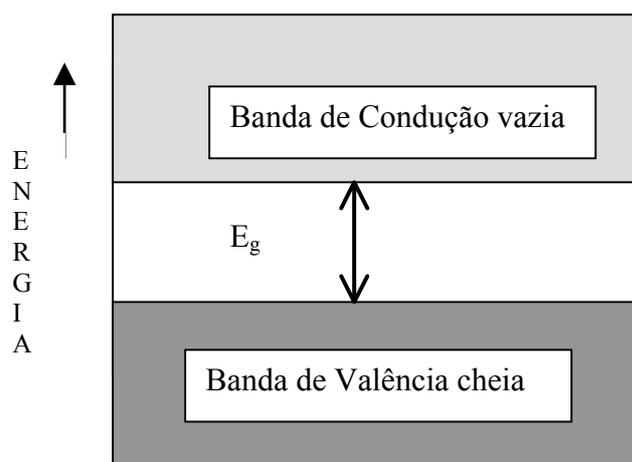


Figura 5 : Diagrama de bandas de energia de um isolador. A banda de valência está cheia e a banda de condução vazia por um grande hiato de energia E_g .

1.1.3- SEMICONDUTORES

1.1.3.1- Semicondutores Intrínsecos

As condutividades eléctricas, nos materiais semicondutores, situam-se entre as dos metais (bons condutores) e as dos isoladores (maus condutores).

Os *semicondutores intrínsecos* são semicondutores puros, é o caso do silício e do germânio, a respectiva condutividade eléctrica é determinada pelas suas propriedades condutoras próprias ou intrínsecas.

O silício e o germânio são elementos do grupo 14 da tabela periódica, têm a estrutura cubica do diamante com ligações covalentes fortemente direccionais. Nesta estrutura cada átomo de Si ou Ge contribui com quatro electrões de valência estando os átomos ligados tetraédricamente à rede cristalina.

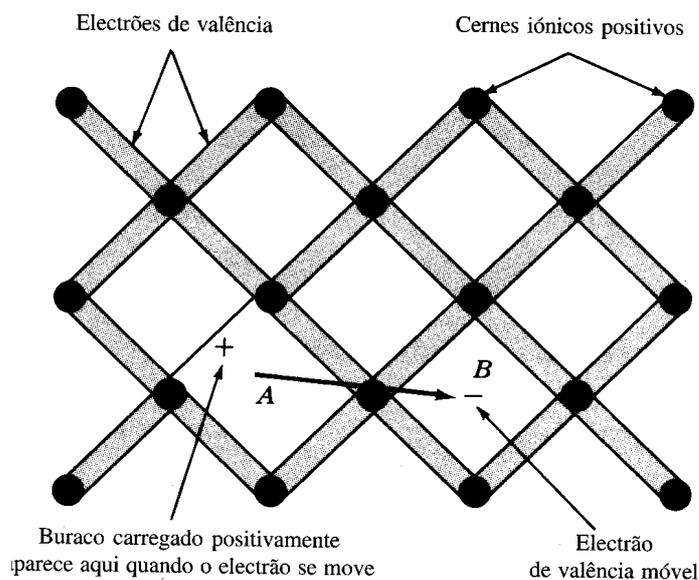


Figura 6: Representação bidimensional da estrutura cúbica tipo diamante do silício e do germânio, mostrando-se os cernes iónicos positivos e os electrões de valência. Um electrão em A foi excitado da ligação em que se encontrava e passou para o ponto B.

O esquema da figura 6 permite exemplificar de forma qualitativa a condutividade eléctrica dos semicondutores puros, tais como o silício e o germânio. Supondo que os círculos, neste diagrama, representam os cernes iónicos positivos dos átomos de Si ou Ge, e os pares de linhas os electrões de valência ligantes, a rigidez da estrutura cristalina não permite a mobilidade dos electrões que participam nas ligações e por conseguinte não podem conduzir electricidade. Esta situação pode ser alterada se for fornecida energia suficiente capaz de excitar os electrões para fora da sua posição ligante. Quando um electrão é excitado para fora da sua posição ligante, transforma-se num electrão livre de condução ao mesmo tempo que se origina um “buraco” positivamente carregado na rede cristalina.

Condução eléctrica num semicondutor puro

Num semicondutor puro como o Si e o Ge, tanto os electrões como os “buracos” actuam como transportadores de carga movendo-se num campo eléctrico aplicado. Tal como é exemplificado na figura 7, os electrões carregados negativamente são atraídos para o terminal positivo de um circuito eléctrico e os “buracos” que se comportam como carregados positivamente são atraídos para o terminal negativo. Note-se que um “buraco” tem uma carga positiva igual em modulo à carga do electrão.

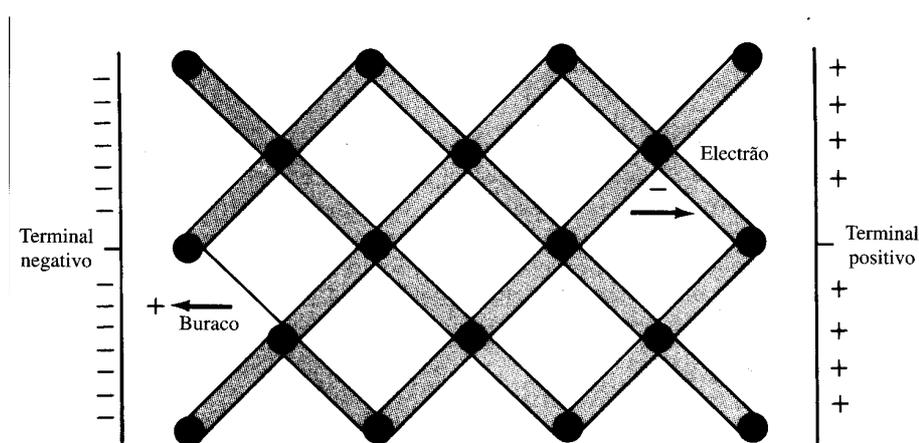


Figura 7: Condução eléctrica num semicondutor como o silício, mostrando-se a migração de electrões e buracos sob a acção de um campo aplicado.

A figura 8 permite visualizar o movimento de um buraco num campo eléctrico aplicado.

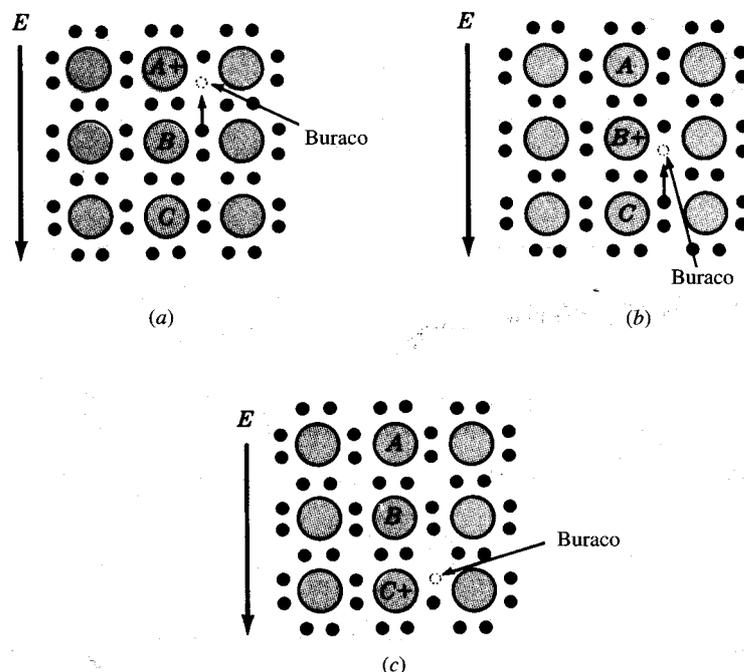


Figura 8: Representação esquemática do movimento de buracos e electrões no silício puro semiconductor durante a condução eléctrica devido à acção de um campo eléctrico.

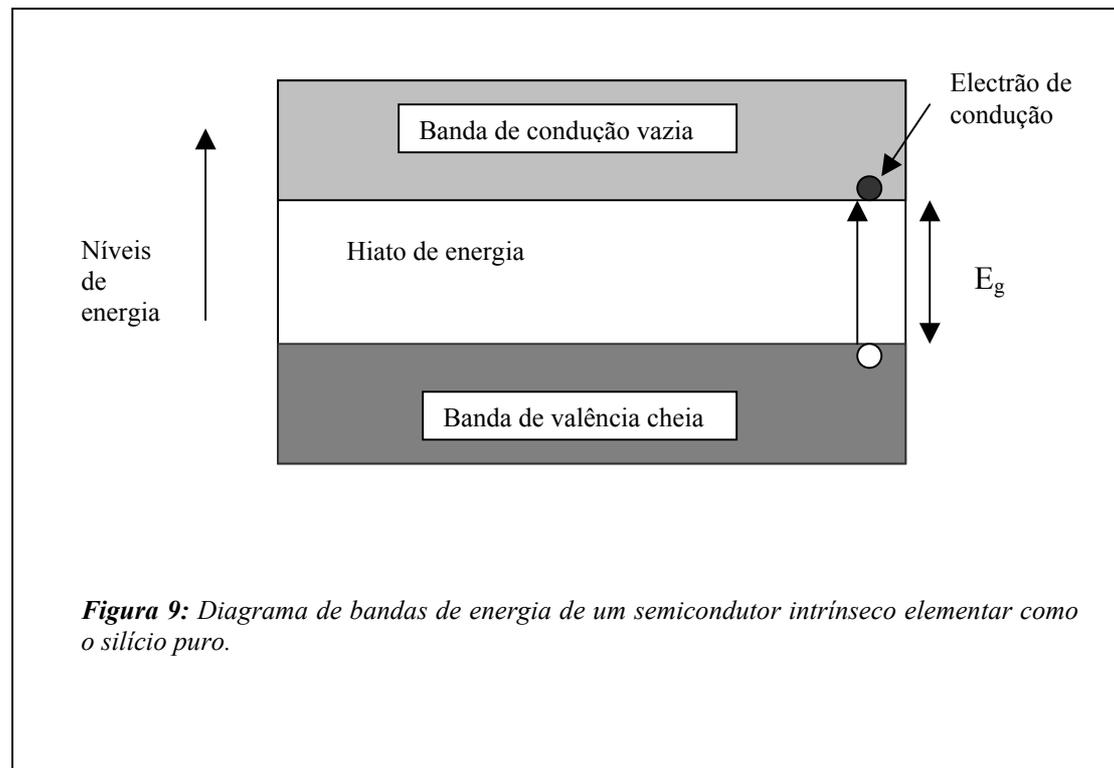
Diagrama de bandas de energia dos semicondutores elementares intrínsecos

O diagrama de bandas de energia permite descrever a excitação dos electrões valência ligantes, que os transforma em electrões de condução.

No diagrama de bandas de energia dos semicondutores intrínsecos (p.e. Si ou Ge), os electrões ligantes de valência do cristal covalentemente ligado ocupam níveis de energia na banda de valência inferior, a qual está completamente preenchida a 20°C (figura 9).

Acima da banda de valência está o hiato de energia proibida, no qual não há estados de energia permitidos. No Si a 20°C, o hiato é de 1,1 eV. Acima do hiato de energia encontra-se a banda de condução praticamente vazia a 20°C. À temperatura ambiente, a energia térmica é suficiente para excitar alguns electrões desde a banda de

valência até à banda de condução, deixando locais vazios, ou buracos na banda de valência. Assim quando um electrão é excitado através de um hiato de energia para a banda de condução, são criados dois transportadores de carga, um electrão carregado negativamente e um buraco carregado positivamente. Tanto os electrões como os buracos transportam corrente eléctrica.



1.1.3.2- Semicondutores Extrínsecos

Os *semicondutores extrínsecos* são soluções sólidas substitucionais muito diluídas. Em relação aos átomos do silício que constituem a rede cristalina, os átomos de impurezas dissolvidos têm valência diferente. As concentrações destes átomos de impurezas situam-se entre 100 a 1000 partes por milhão (ppm).

Semicondutores extrínsecos do tipo n (tipo negativo)

A figura 10 representa um esquema de um modelo bidimensional da ligação covalente da rede cristalina do silício. Quando por exemplo, um átomo como o fósforo, P, situado no grupo 15 da tabela periódica, substitui um átomo de silício (elemento do grupo 14), passa a haver um electrão em excesso para além dos quatro necessários para se estabelecer as ligações covalentes tetraédricas da rede do silício. Este electrão suplementar encontra-se fracamente ligado ao núcleo de fósforo, sendo a energia de ligação de 0,044eV a 27°C. Esta energia corresponde a 5% da energia necessária para que um electrão de valência salte o hiato de energia de 1,1eV no silício puro. Sob a acção de um campo eléctrico, o electrão extra transforma-se num electrão livre, capaz de conduzir corrente, e o átomo de fósforo fica ionizado positivamente.

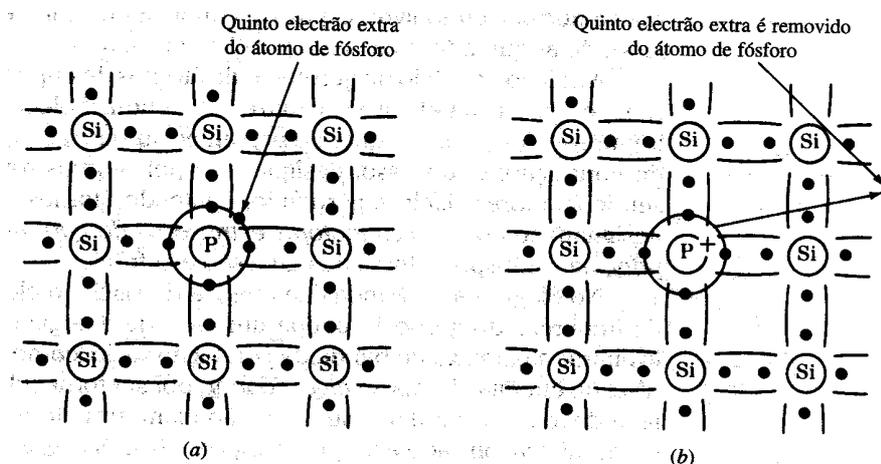


Figura 10: (a) Adição de um átomo pentavalente de fósforo à rede de silício. (b) Sob a acção de um campo eléctrico aplicado o electrão é atraído para o terminal positivo do circuito e o átomo de fósforo fica ionizado com carga +1.

A adição ao Si ou ao Ge de átomos de impurezas do grupo 15, como o P, As, Sb, origina electrões capazes de conduzir electricidade. Estes átomos de impurezas do grupo 15, doadores de electrões, designam-se por **átomos de impurezas doadores**. Os semicondutores Si ou Ge, que contêm átomos de impurezas do grupo 15, designam-se por **semicondutores extrínsecos do tipo n** (tipo negativo).

No diagrama de bandas de energia do silício, figura 11, o electrão extra de um átomo de impureza do grupo 15, ocupa um nível de energia situado no hiato proibido, ligeiramente abaixo da banda de condução vazia. Este nível de energia chama-se **nível doador**, por ser fornecido por um átomo de impureza doador. Quando o electrão extra é perdido, o átomo de impureza doador fica ionizado e adquire carga positiva.

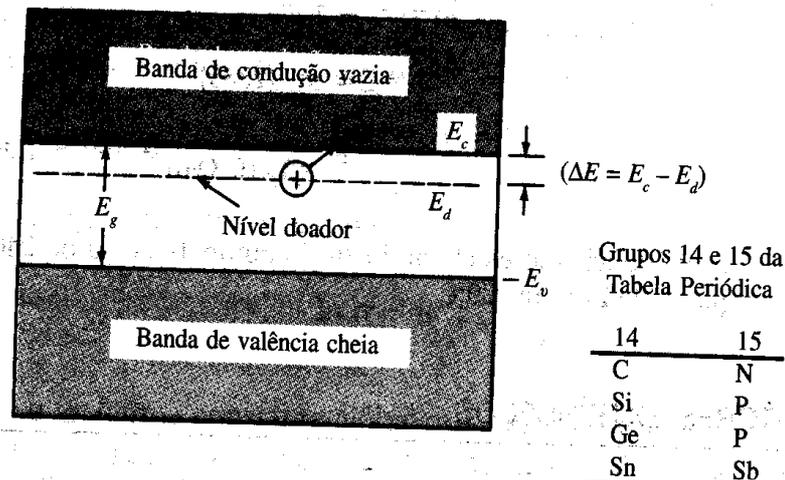


Figura 11: Diagrama de bandas de energia de um semicondutor extrínseco do tipo n, quando dopado por átomos de elementos do grupo 15. Basta uma pequena energia ($\Delta E = E_c - E_d$) para excitar, para a banda de condução, os electrões do nível de energia doador.

Semicondutores extrínsecos do tipo p (tipo positivo)

Sempre que um elemento do grupo 13, como o boro, B, é introduzido na rede de ligações tetraédricas do silício, fica a faltar um electrão nas orbitais ligantes e aparece um buraco na estrutura cristalina do silício (figura 12).

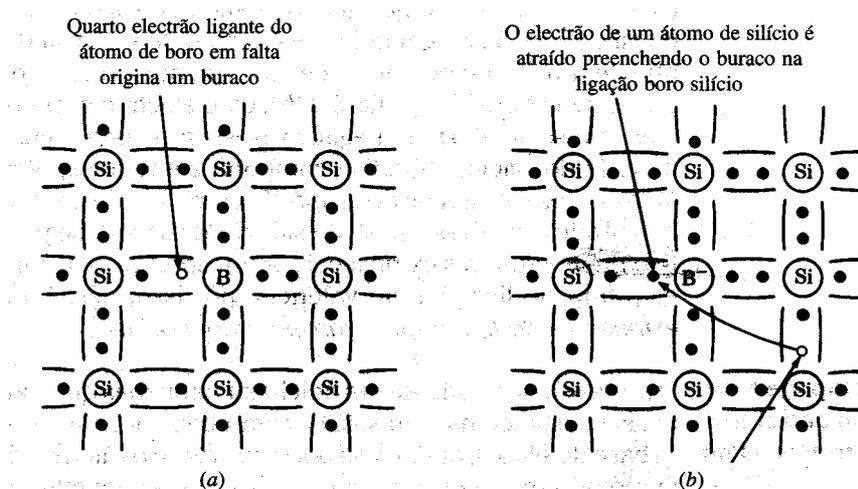


Figura 12:

(a) A adição de um átomo de impureza trivalente o boro (B) à rede do silício origina um buraco numa das ligações B-Si.

(b) Sob a acção de um campo eléctrico aplicado, basta uma pequena energia ($0,045\text{eV}$) para que um electrão de um átomo de Si vizinho seja atraído para preencher um buraco, do que resulta um ião móvel de B com carga -1 . O novo buraco criado na rede resulta como transportador de carga negativa e é atraído para o terminal negativo de um circuito eléctrico.

Quando é aplicado um campo eléctrico exterior ao cristal de silício, um electrão vizinho doutra ligação tetraédrica pode adquirir energia suficiente para se libertar da respectiva ligação, deslocando-se para a ligação em falta (buraco) do átomo de boro. O buraco associado ao átomo de boro fica preenchido por um electrão do átomo de Si vizinho e o átomo de B fica ionizado com carga -1 .

A energia de ligação associada à remoção do electrão de um átomo de Si para um átomo de B vizinho é de apenas $0,0045\text{eV}$, sendo esta quantidade pequena

comparada aos 1,1 eV necessários para transferir um electrão da banda de valência para a banda de condução. Logo que um campo eléctrico seja aplicado, o buraco desloca-se, comportando-se como um transportador de carga positiva, através da rede de silício em direcção ao terminal negativo.

A figura 13, representa um esquema do diagrama de bandas de energia de um semiconductor extrínseco do tipo p. Quando dopado com um átomo de boro, este fornece um nível de energia chamado *nível aceitador*, situado ligeiramente acima ($\sim 0,0045$ eV) do nível mais alto da banda de valência completamente preenchida do silício. Quando um electrão de valência de um átomo vizinho do átomo de boro preenche um buraco electrónico disponível na ligação de valência B-Si, esse electrão é “promovido” ao nível aceitador e origina um ião de boro negativo. Neste processo é criado um buraco electrónico na rede do Si, que se comporta como transportador de carga positiva.

Os átomos dos elementos do grupo 13, tais como o B, Al e o Ga, fornecem níveis aceptadores nos semicondutores à base de Si e designam-se por *átomos aceptadores*. Nestes semicondutores extrínsecos, os transportadores maioritários são os buracos na estrutura de ligação de valência, por isso se designam por *semicondutores extrínsecos do tipo p* (tipo transportador positivo).

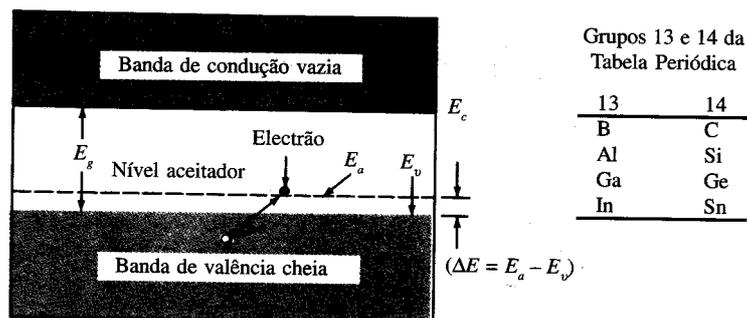


Figura 13: Diagrama de bandas de energia de um semiconductor extrínseco do tipo p. Basta uma quantidade de energia pequena, ΔE , para excitar o electrão da banda de valência para o nível aceitador.

1.1.4- Dopagem de semicondutores extrínsecos de silício

Designa-se por *dopagem* ao processo que consiste em adicionar pequenas quantidades de átomos de impurezas substitucionais ao silício para obter materiais semicondutores extrínsecos. Por sua vez, os átomos de impurezas são designados por *dopantes*. O método mais usual de dopagem de semicondutores do silício é o chamado *processo planar*. Esta técnica de dopagem consiste em introduzir os átomos dopantes em áreas pré-seleccionadas do Si, a partir da superfície, com o objectivo de formar regiões tipo p e n no material. As bolachas (wafers) têm cerca de 10cm de diâmetro e espessura de algumas centenas de micrómetros ($1\mu\text{m} = 10^{-4}\text{cm} = 10^4 \text{ \AA}$). Regra geral os átomos de dopantes são depositados sobre a superfície da bolacha ou junto a ela, por uma técnica de deposição gasosa, segue-se em seguida a difusão, para o interior da bolacha, dos átomos dopantes.

1.2- Condução de corrente eléctrica através dos electrólitos

Designa-se por electrólitos os meios líquidos (por vezes sólidos) não condutores electrónicos (sem electrões livres) mas condutores iónicos, ou seja, contendo iões capazes de transportar carga e de migrar sob a influência da acção de um campo eléctrico transportando desta forma corrente eléctrica.

Os electrólitos podem ser constituídos por sólidos iónicos fundidos (chamados electrólitos puros), ou, por soluções iónicas (soluções electroquímicas) formadas pela dissolução de substâncias ionizadas ou ionizáveis (electrólitos fortes e electrólitos fracos) num solvente molecular como por exemplo a água.

Alguns sólidos apresentam também uma certa mobilidade iónica a nível da sua estrutura o que permite a sua utilização como electrólitos em contacto com um eléctrodo.