

2 História dos semicondutores

A história do desenvolvimento de um novo material é sempre tortuosa, repleta de idas e voltas, e, por isso mesmo, rica em aprendizado. Semicondutores foi um tipo de material que teve dificuldade de ser aceito, inicialmente, na sua própria existência. No entanto, em um período de mais ou menos 30 anos (1930-1960) ele deu um salto no seu conhecimento técnico e científico, tornando-se o material que revolucionou a tecnologia e a própria sociedade.

Vamos inicialmente caracterizar o que entendemos por um semicondutor. Como o nome diz, ele caracteriza-se por possuir uma condutividade elétrica intermediária entre os metais e os isolantes. A figura 1 exemplifica esses valores para materiais puros. Mas uma característica fundamental dos semicondutores é sua flexibilidade de alterar suas propriedades em função de sua composição ou de uma ação externa. Em particular, a condutividade pode variar em várias ordens de grandeza alterando o grau de dopagem, necessitando para isso pequenas quantidades de dopante. A condutividade, diferente do caso dos metais, aumenta com a temperatura. Podemos ainda aumentar a condutividade dos semicondutores iluminando-os.

Vamos utilizar a história dos semicondutores como motivadora para entendermos os fundamentos desse material. Isso não quer dizer que vamos estudar os semicondutores sob o ponto de vista histórico, o que seria tortuoso e pouco pedagógico. Mas apenas utilizar fatos históricos como motivação para adquirir o conhecimento básico sobre esse material. Para isso, vamos dividir a história em quatro partes. i) A primeira parte considera os primórdios do desenvolvimento do conceito de semicondutores, até o início dos estudos do Si e Ge, por volta de 1930. ii) A segunda parte vamos nos interessar pelo rápido desenvolvimento dos semicondutores, entre os anos de 1930-1960, com o advento do transistor e a *competição* entre o Si e o Ge. iii) Na terceira parte vamos olhar para o desenvolvimento dos lasers de semicondutores e o crescente interesse na opto-eletrônica. iv) Finalmente, na quarta parte, vamos discutir os novos materiais semicondutores. Quando chegarmos nessa etapa, vamos abandonar o nosso guia histórico e vamos olhar mais horizontalmente, para a diversidade de aplicações e de novos fenômenos físicos que os semicondutores possibilita(ra)m, seguindo o

plano geral do curso.

Há vários artigos que apresentam resumidamente a história dos semicondutores. Utilizaremos os artigos de Busch [1], Lukasiak e Jakubowski [2], Seidenberg [3] e o de Jenkins [4]. Para quem estiver interessado há também o livro do Orton sobre o assunto [5].

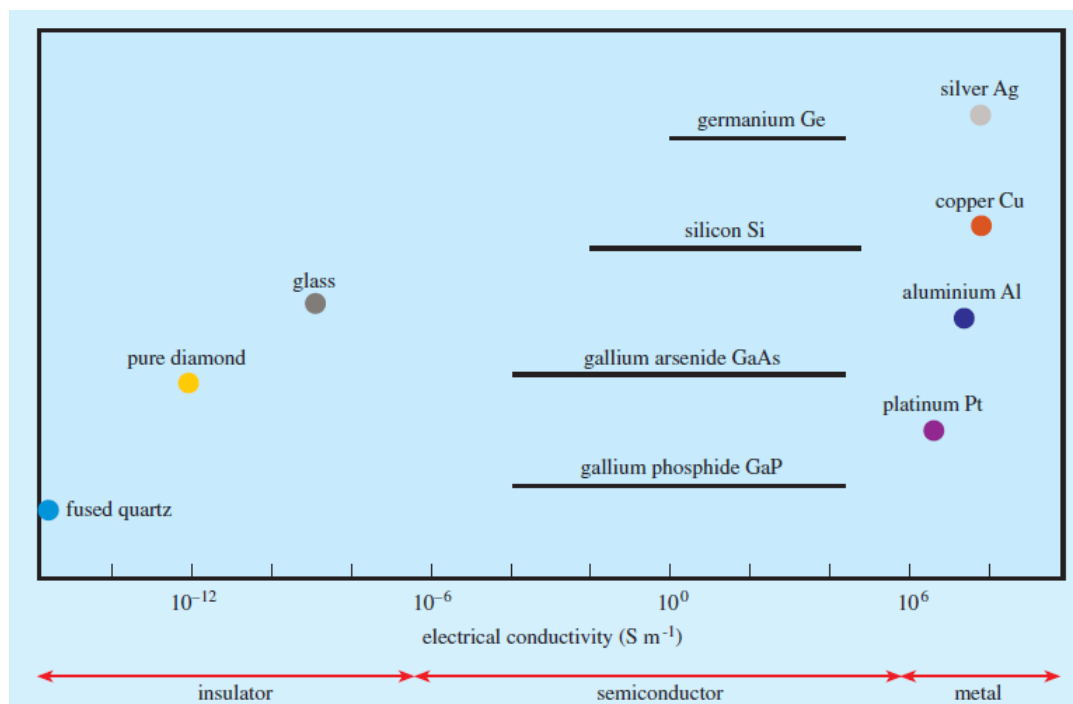


Figura 1: Condutividade elétrica para isolantes, semicondutores e metais (ref. 4).

2.1 “História primitiva da física e da química dos semicondutores: das dúvidas para fatos em cem anos” (ref. 1)

O título dessa sub-seção reproduz o título do artigo de G. Bush (ref. 1) e que resume a situação nos primórdios do estudo da condução de carga e dos materiais associados a esse fenômeno. Os primeiros estudos sobre a condução de eletricidade em sólidos e líquidos foram realizados por Stephen Gray (1666/1667-1736) e que viveu em Londres e Canterbury. Sua comunicação foi feita por meio de uma carta ao secretário da *Royal Society* em 1731 (8 de fevereiro) (ref. 6). Ele foi o primeiro a estudar a condução de eletricidade. Seus experimentos foram realizados em um tubo longo de vidro fechado por rolha de cortiça. Basicamente,

excitando o tubo por meio de fricção, ele observou que o vidro do tubo e a cortiça atraíam folhas leves de metal e penas. Ele consegue desenvolver uma linha de transmissão de 250 m.

A utilização do conceito de *condutor elétrico* deve-se a Jean Théophile Désagulliers (nascido em 1683 em La Rochelle, França, e viveu em Londres até 1744 como refugiado religioso). Em sua “Dissertation sur l’électricité des corps” (ref. 7) ele distingue os corpos em elétricos e não-elétrico, introduzindo o termo *condutor elétrico* pela primeira vez.

Deve-se a Alessandro Volta (1745-1827) a utilização da palavra *semicondutor* pela primeira vez, em 1782, em um artigo lido perante a *Royal Society* em Londres em 1782 (14 de março) (ref. 8). Mais precisamente, ele utiliza a expressão *materiais de natureza semicondutora*. Partindo da sua invenção, a pilha, A. Volta iniciou uma série de experimentos para medir a velocidade na qual um eletrômetro descarrega-se colocando-o em contato com diversos materiais. Metais descarregam-se instantaneamente, semicondutores lentamente e isolantes não se descarregam. Basicamente, a distinção nos três tipos de materiais básicos estava feita.



Figura 2: Eletrômetro de A. Volta, desenvolvido no século XVIII por ele, Abraham Bennet, entre outros.

Chegamos a um momento onde temos uma fonte segura para realizar os experimentos de condução elétrica. A pilha de A. Volta. Humphry Davy, considerado o pai da eletroquímica,

vai realizar uma serie de investigações sobre a influência da temperatura na condutividade de vários metais (Cu, Ag, Sn, Pb, Fe e Pt). Esses são os primeiros experimentos que caracterizam a condutividade metálica. Os resultados foram sintetizados por Davy em 1840: “*o poder de condutividade dos corpos metálicos varia com a temperatura, e é mais baixo, em uma razão inversa, a medida que a temperatura sobe*” (ref. 9). Esse resultado, que estabelece o comportamento da condutividade com a temperatura para os metais, só será compreendido quase cem anos mais tarde.

Nos antecipando historicamente, o primeiro cálculo, clássico, para a condução dos elétrons nos materiais é feita por Drude, [10]. Ele deduz a expressão para a condutividade

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (1)$$

onde n é a concentração volumétrica dos portadores de carga, m a massa desses portadores, e a respectiva carga e τ o tempo de espalhamento. Na interpretação de Drude, esse espalhamento ocorre com os átomos que compõe o material. Expressão similar é obtida mais tarde por Sommerfeld, em uma análise quântica do problema. Vamos postergar para mais adiante a discussão detalhada, mas, em uma primeira análise, vemos que as grandezas que podem depender da temperatura são n e τ . Ver Apêndice Propriedades de Transporte.

A existência de um material distinto começa a ser feita justamente por resultados que desviam desse. Michael Faraday (ref. 11) estende os trabalhos de Davy para uma grande variedade de compostos. O que ele observa é que vários desses compostos apresentam uma variação da condutividade com a temperatura **oposta** aquela observada por Davy. Em particular, o Ag_2S (sulfeto de prata) apresentava resultado bem peculiar: a temperatura ambiente ele é um condutor pobre mas a aproximadamente 175 C a condutividade sobe rapidamente próxima dos valores para metais. Infelizmente, Faraday não publica nenhum resultado quantitativo ou gráficos. Suas conclusões são qualitativas e reproduzimos aqui um trecho do seu trabalho [12]: “*The effect of heat in increasing the conductiong power of many substances, especially for electricity of high tension, is well known. I have lately met with an*

extraordinary case, for electricity of low tension, or that of the voltaic pile, and which is in direct contrast ith the influence of heat upon metallic bodies, as observed and described by Sir Humphrey Davey.”

Os primeiros trabalhos quantitativos serão feitos por Johann Wilhelm Hittorf, University of Münster, Alemanha e publicados em 1851 [13]. Ele estuda a condutividade elétrica do Ag_2S e do Cu_2S em função da temperatura [13]. Para isso, ele utiliza tubos de raios catódicos, comparando a resistividade medida com o comprimento de um fio de platina de mesma resistência. Ele publica apenas uma tabela [Tabela 1]. G. Busch [1], no seu artigo, interpreta a tabela em um gráfico que reproduzimos aqui [Figura 3].

<i>Halbschwefelkupfer</i>			
Bei der Temp. 0° C.		1130 Meter Platindraht, dessen Durchmesser 0,4987**.	
"	10	681	Meter
"	51	120	"
"	67	68	"
"	85	40	"
"	103	22,4	"
"	107	9,4	"
"	113	8,3	"
"	136	5,2	"
"	152	3,8	"
"	184	2,2	"
"	192	2	"
<i>Schwefelsilber</i>			
Temperatur.	Widerstand.		
84,1° C.	537	Meter Platindraht (Durchm. 0,4987**)	
93	395	"	"
113,2	142	"	"
129,2	120	"	"
148	67	"	"
155,2	40,5	"	"
165,2	25,6	"	"
170	13,8	"	"
180,5	0,88	"	"
195	0,77	"	"
Für niedrigere Temperaturen als 84°, habe ich keine Bestimmungen gemacht, da meine Widerstandsrollen nicht ausreichen.			

Tabela 1: Resistividade elétrica do Cu_2S e do Ag_2S em função da temperatura [13]. Extraído da ref. 1.

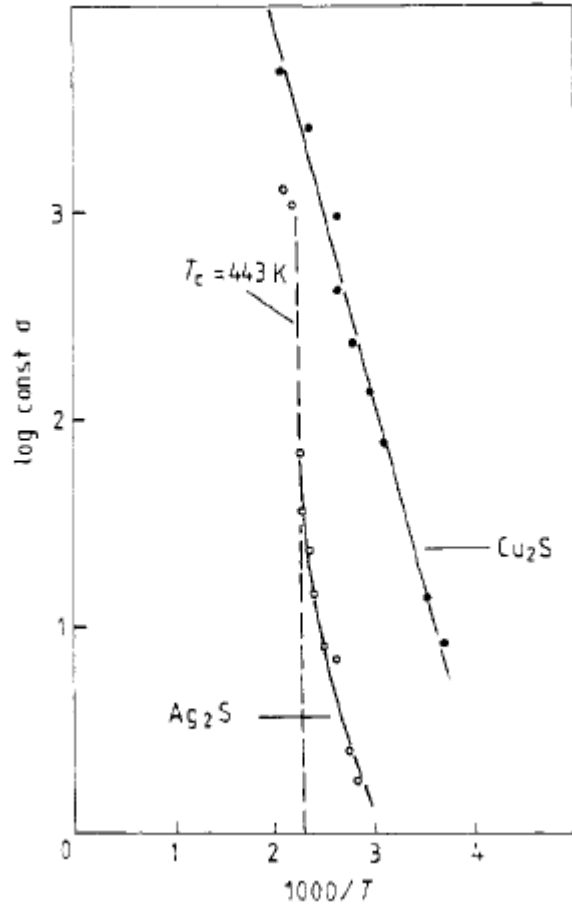
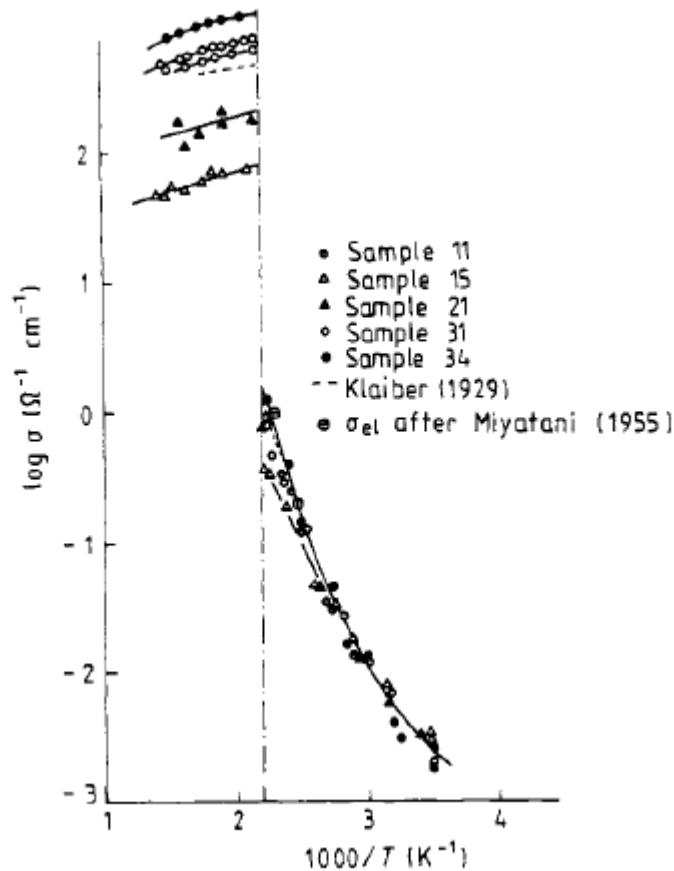


Figura 3: Gráfico da Tabela 1 realizado por Bush [1].

Os resultados de Hittorf chamam a atenção por vários motivos. Em primeiro lugar, observamos a dependência exponencial da condutividade com a temperatura ($\sigma \propto \exp(-1000/T)$) para o Cu_2S , que, sabemos, caracteriza os semicondutores. Para o Ag_2S , o resultado é menos evidente (diga-se, para a decepção de Bush), apresentando uma dependência não linear para σ em função de $1/T$. Chama a atenção a descontinuidade em $1000/T \approx 2.2$ (ou 170°C). Sabemos hoje que isso deve-se a uma transição de fase de primeira ordem, quando o Ag_2S muda sua estrutura de ortorrômbica (β) para uma estrutura cúbica (α). Acima de 170°C , os átomos de enxofre formam uma rede cúbica de corpo centrado e os quatro átomos de prata ocupam os 42 sítios possíveis, aleatoriamente. Esses resultados foram confirmados em 1959, por Junod [14], caracterizando uma transição semicondutor-metal a 170°C (ver fig. 4).

Exercício: Esquematize a rede ortorrômica e a estrutura α do Ag_2S .



pasted1pasted1

Figura 4: Condutividade elétrica do Ag_2S em função da temperatura (ref. 14).

Bush conclui que Hittorf foi, provavelmente, o primeiro a realizar uma medida quantitativa da condutividade elétrica em função da temperatura. Não tinha, no entanto, o conhecimento do mecanismo de condução, se eletrônica ou iônica. Essa questão só será resolvida em 1933 [15] quando se demonstrou que a condutividade do Ag_2S é eletrônica.

A dificuldade de resolver a origem da corrente permanece por muitos anos. Um experimento digno de nota, mas que não resolve a questão, é o desenvolvido por H. A. Rowland e Edwin Herbert Hall (mas que será identificado apenas com o nome de *efeito Hall*). Hall era estudante de Rowland na Universidade John Hopkins (Baltimore, EUA). O interesse de Hall estava em uma afirmação de Maxwell no seu livro “*Electricity and Magnetism*”: “it must be carefully remembered that the mechanical force which urges a conductor carrying a current

across the lines of magnetic force, acts, not on the electric current, but on the conductor which carries it...". Rowland já havia tentado, sem sucesso, verificar a afirmação. Hall, com autorização de Rowland, realizou um experimento partindo da ideia que, se a corrente do condutor é atraída pelo magneto, ela deveria ser desviada para um lado do fio, aumentando a resistividade. O resultado não foi bem sucedido dentro dos limites experimentais. Hall vai então observar a diferença de potencial transversal, em ângulos retos entre a corrente e o campo magnético. O experimento foi realizado em uma folha fina de ouro montada sobre uma superfície de vidro e a diferença de potencial foi observada em 1879 (28 de outubro) [19]. Ele encontra a relação conhecida que a diferença de potencial é proporcional a corrente e ao campo magnético. Logo depois, Rowland repetiu o experimento com ferro e encontrou sinais opostos da diferença de potencial observada no ouro e em germânio-prata [20]. Esse experimento, como sabemos, vai desempenhar um grande papel no estudo da natureza dos condutores eletrônicos e, mais recentemente, na descoberta de novos estados da matéria (como veremos mais adiante na discussão do efeito Hall Quântico Inteiro e Fracionário).

Exercício: Deduza a relação obtida por Hall para um sólido com transporte eletrônico.

Interação com a luz - efeito fotovoltaico e fotocorrente Vamos voltar um pouco na cronologia para introduzirmos a propriedade dos semicondutores em relação a luz, ou, mais precisamente, o efeito fotovoltaico. A primeira observação desse efeito foi realizada por Alexandre-Edmond Becquerel, em 1839 (ele é o pai de Antoine-Henri Becquerel, que vai ganhar o prêmio Nobel de Física em 1903, juntamente com Pierre e Marie Curie pelos seus trabalhos sobre a radioatividade em sais de urânio; Alexandre-Edmond tinha apenas 19 anos na época dos experimentos) em experimentos com eletrólitos. Trabalhando com eletrodos de cloreto de prata recobertos por platina em uma solução aquosa eletrolítica de ácido nítrico, ele observou que se um dos eletrodos fosse iluminado a força eletromotriz entre os eletrodos

aumentava [16]. Essencialmente, a foto-voltagem era gerada na interface metal-semicondutor da Ag/AgCl.

O próximo passo na interação dos semicondutores com a luz, e um passo importante no estudo dos semicondutores em geral, foi realizado nos anos 1870s. Em 1873, Willoughby Smith descobriu a fotocondutividade do Se quando trabalhava com cabos submarinos. Ele testava resistores confiáveis e quando o campo magnético foi aplicado ao longo da corrente com alta resistência e observou que quando iluminado a resistência do Se diminuía dramaticamente. Em suas próprias palavras [17]

“Being desirous of obtaining a more suitable high resistance for use at the Shore Station in connection with my system of testing and signalling during the submersion of long submarine cables, I was induced to experiment with bars of selenium, a known metal of very high resistance...”

“The early experiments did not place the selenium in a very favourable light for the purpose required, for although the resistance was all that could be desired...yet there was a great discrepancy in the tests, and seldom did different operators obtain the same results. While investigating the cause of such great differences in the resistance of the bars, it was found that the resistance altered materially according to the intensity of light to which it had been subjected.”

Sabemos hoje que a mudança da condutividade do Se deve-se a absorção de luz - fotocondutividade - e essa foi a descoberta fundamental de Smith, embora ele considerasse o Se como um metal. O Se na verdade é um semicondutor, com estrutura cristalina trigonal (fig. 5) e gap de 1.74 eV. A descoberta da fotocondutividade em metais só será feita quatorze anos depois por Hertz e somente em 1907 que o Se será considerado um semicondutor. Em 1876 William Grylls Adams e Richard Evans Day [18] descobriram que o Se produz eletricidade quando iluminado. A quantidade de eletricidade produzida era muito pequena, insuficiente para permitir qualquer utilização. Mas era uma primeira demonstração da conversão de luz em eletricidade sem a necessidade de calor ou movimento mecânico.

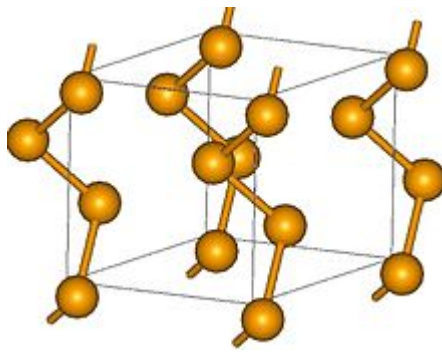


Figura 5: Estrutura cristalina do Se.

Em 1883 Charles Fritts constrói o que vem a ser a primeira célula fotovoltaica. Para isso ele fundiu Se em filmes finos sobre um substrato de metal e prensou uma folha fina de ouro no topo da superfície para ter o segundo contato. O filme de ouro era fino o suficiente para permitir a passagem de luz. As dimensões da sua célula eram de 30 cm^2 de área e espessura em torno de $30 \mu\text{m}$. Ele obteve uma eficiência inferior a 1%. Esse vaquando o campo magnético foi aplicado ao longo da corrente6 demorou muitos anos para melhorar. A primeira célula fotovoltaica com utilização prática foi desenvolvida em 1954 nos laboratórios da Bell por Daryl Chapin, Calvin Souther e Gerald Person, utilizando uma junção p-n de silício. A figura quando o campo magnético foi aplicado ao longo da corrente6 mostra a eficiência das células solares de hoje.

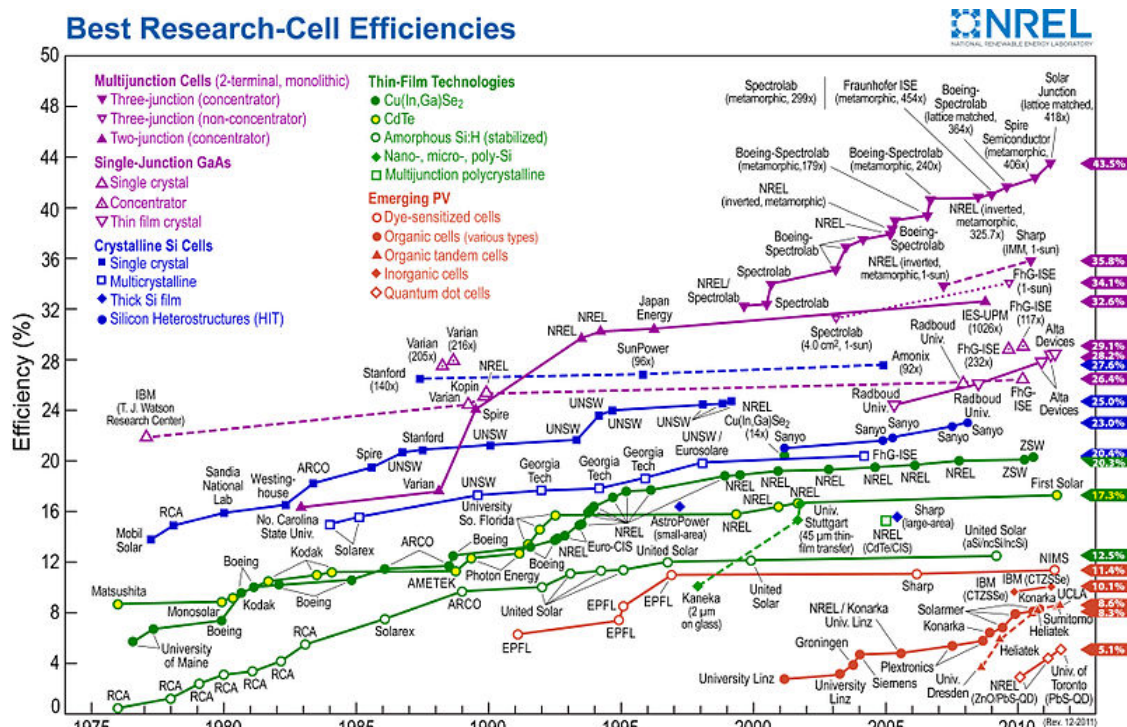


Figura 6: Eficiência das células solares. Extraído da Wikipedia (http://en.wikipedia.org/wiki/Solar_cell_efficiency).

Retificação A retificação é uma das descobertas fundamentais para o desenvolvimento dos dispositivos semicondutores. Ela acontece em 1874, no estudo da retificação em contatos entre metais e óxidos de sulfetos. Karl Ferdinand Braun [21] destaca-se pelo seu estudo sistemático, estudando o fluxo de corrente em vários sulfetos como a *galena* (sulfeto de chumbo) e fios finos metálicos que tocavam os sulfetos - dispositivo conhecido como *cat's whiskers*. Em 1883 ele descobre que a retificação melhorava quando o contato metálico era feito pontual. Embora esses *cat's whiskers* tenham sido o primeiro dispositivo semicondutor, eles tinham pouca aplicação prática. Somente depois de 1887, quando Hertz mostrou a existência de ondas de radio que sua utilização começou. O próprio Braun começa a experimentar os retificadores de semicondutores para a recepção de sinais sem fios. Sir J. C. Bose vai fazer a primeira patente de um retificador de semicondutor feito de galena, em 1901 [22].

Compreendendo os semicondutores Em 1897 J.J. Thomson descobre os elétrons. Logo depois Carl Viktor Emanuel Riecke realiza um experimento no Instituto de Física de Göttingen em 1901 que põe em evidência que a condução de carga nos sólidos é realizada por elétrons [25]. No seu experimento, Riecke ligou um cilindro de cobre entre dois cilindros de alumínio em uma linha principal de uma bateria, alimentando todo o laboratório por um ano. Ele então determinou o peso do cilindro de cobre antes e depois do experimento. Caso a corrente fosse transportada por íons de cobre, uma massa de 1,14 kg de cobre deveria ter se depositado nos eletrodos. A medida não mostrou nenhuma mudança de massa, dentro da precisão experimental, evidenciando a condução eletrônica. Esse resultado foi confirmado por Tolman e Steward [24] em 1916, chegando inclusive a provar a razão e/m para os elétrons em um metal, com valor aproximadamente igual ao do elétron livre. Qual massa estamos falando aqui, permanece incerta por muitos anos.

O próprio Riecke, em 1898 [25], e P. Drude (University of Leipzig) [26] em 1900 propuseram as primeiras teorias para a condução elétrica nos metais assumindo que um gás de elétrons transportava a corrente. O modelo de Riecke considera a possibilidade de carga positiva ou negativa, com a possibilidade de concentrações e mobilidades diferentes. Riecke assume um crescimento linear da concentração dos portadores com a temperatura enquanto que Drude não faz nenhuma suposição nessa direção. Ambos concordam com a diminuição da mobilidade com a temperatura para explicar a diminuição da condutância com a temperatura nos metais.

Johann Koenigsberger, professor de física da Universidade de Freiburg im Breisgau realiza uma série de experimentos sobre a condutividade de óxidos e sulfetos [27]. Ele propõe [28] um modelo de condutividade que assumia a expressão

$$\rho = \rho_0(1 + \alpha t \pm \beta t^2) \exp[Q/(t + 273)]$$

onde o primeiro termo respondia pela diminuição da mobilidade com a temperatura e

o segundo termo expressava a dissociação dos átomos no condutor metálico em seu íon e elétrons (condutores). Em 1914 Koenigsberger [29] apresenta uma divisão dos materiais em estado sólido em três grupos em função de sua condutividade: metais, isolantes e “condutores variáveis”. Para os isolantes, Q tende para o infinito enquanto que para os metais, a altas temperaturas, Q tende a zero. Para os “condutores variáveis” Q tem um valor “finito”.

A primeira vez que a palavra semicondutor é utilizada, no entanto, foi em 1910 por Weiss, estudante de Koenigsberger, em sua tese de doutorado “Experimentelle Beiträge zur Elektrophysik aus dem Gebiet der Thermoelektrizität” [30]. Ele mede a potência termoelétrica, o efeito Thomson e o coeficiente Peltier em vários metais com óxidos e sulfetos de ferro e titânio e compara com a teoria de Riecke, Drude Thomson, Lorentz e Koenigsberger. É nesse trabalho que a palavra “*Halbleiter*” (i.e. semicondutor) aparece pela primeira vez.

Antes de prosseguirmos, é interessante olharmos em detalhe o modelo de Drude e sua extensão feita por Sommerfeld. Para isso, faremos um desvio para o Apêndice *Propriedades de Transporte*.

A situação nesse altura é que temos materiais com “condução variável”, onde a condutividade aumenta com a temperatura. A condutividade é feita por elétrons mas medidas demonstram que a carga pode ser positiva ou negativa. Uma dificuldade extra, presente em todo instante, era a falta de repetibilidade das medidas. Claramente os resultados dependiam da inhomogeneidade dos materiais, impurezas, imperfeições estruturais e contatos não confiáveis. Essa é uma das razões que o estudo dos semicondutores ganha uma má fama que perdurará por vários anos. Em 1924 Gudden, na Universidade de Göttingen, publica um estudo detalhado da condutividade elétrica de substâncias cristalinas [31], excluindo os metais comuns. A figura 7 publicada por Gudden exemplifica os seus resultados para o Cu_2O e mostra a dificuldade de obter-se resultados reproduzíveis. Em 1930, em um artigo de revisão [32] Gudden considera que nenhuma substância “quimicamente pura” seria um semicondutor. As propriedades observadas deviam-se inteiramente a “impurezas”, concluindo que “semiconductors in the scientific sense of the word - *if they exist at all* - are by far scarcer

than originally assumed”.

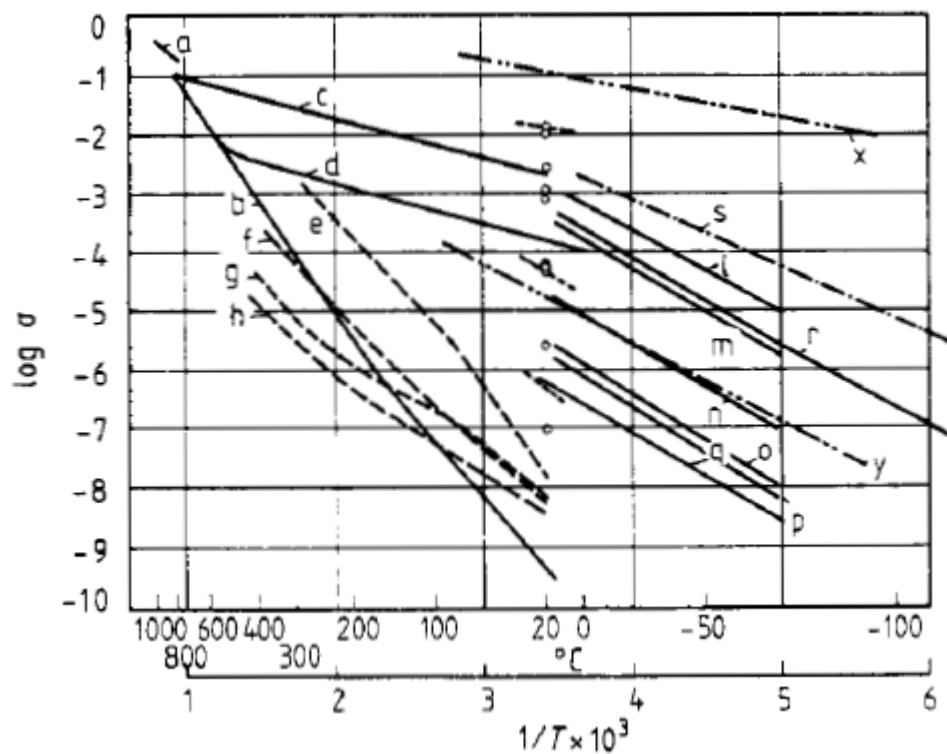


Figura 7: Condutividade elétrica do Cu_2O obtido por diferentes autores [31].

No início dos anos 1930s Frenkel [33], Wagner e Schottky [34] e Jost [35] desenvolveram modelos para defeitos pontuais em redes, permitindo compreender a condutividade difusiva e iônica. A figura 8 mostra exemplos de redes iônicas, com defeitos de cátion e ânions. Esse modelo permitia explicar a diferença do sinal de carga nos materiais e também mostrava que a existência de impurezas não era necessária. Gudden mantém sua posição negativa em relação aos semicondutores e sua teoria mesmo em 1939, como manifestou-se em um seminário em Zurique, mantendo-se cético em relação a existência de semicondutores intrínsecos.

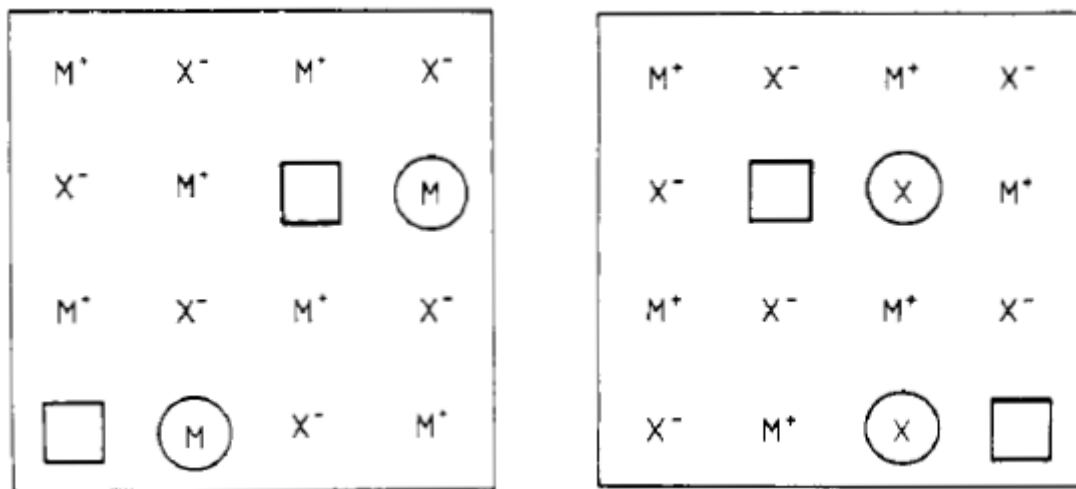


Figura 8: (Esquerda) Rede iônica com vacâncias nos ânions: condução elétrica e (Direita) rede iônica com vacâncias no cátion: condução por buracos.

O fato é que a física dos semicondutores não faz sentido em materiais que não possuem pureza e estrutura conhecida. Isso permanece verdadeiro até hoje: as propriedades dos semicondutores dependem fundamentalmente de sua composição e estrutura.

Teoria O avanço na compreensão dos semicondutores - dos materiais sólidos, para sermos mais exatos - só vai ocorrer com o aparecimento da mecânica quântica. O primeiro trabalho foi feito por Maximillian Strutt [36], engenheiro dos Laboratórios Phillips na Holanda (e mais tarde professor de Engenharia Elétrica na ETH de Zurique), que resolveu a equação de Schrödinger para um potencial periódico em 1928, resultando na equação diferencial de Mathieu que já havia sido resolvida por Floquet em 1873. A figura 9 reproduz seus resultados, mostrando as soluções reais (cinza) e imaginárias (branco). Ele sugere que os resultados podem auxiliar na compreensão dos condutores metálicos e particularmente da supercondutividade. Felix Bloch retoma o problema em 1928 [38]. Ele era pós-doutor no Instituto de Física Teórica da Universidade de Leipzig, sob supervisão de Heisenberg. Ele mostra o caráter matemático geral das auto-funções do potencial periódico, as *funções de Bloch*. Embora ele tenha obtido a dependência correta da condutividade com a temperatura para baixas

temperaturas ($\propto T^5$) ele não propõe nenhuma explicação para a existência dos diferentes tipos de materiais [38]. Em 1930, Rudolf Peierls [40] apresenta o conceito de “gap proibido” que foi utilizado por Brillouin para os sólidos, ainda no mesmo ano. Ainda em 1930, Kronig e Penney [41] desenvolveram um modelo simples e analítico para o potencial periódico.

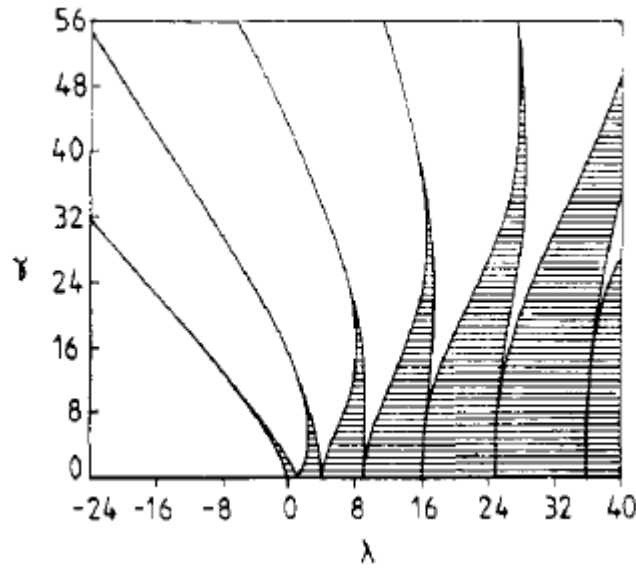


Figura 9: Solução de Floquet para a equação diferencial de Mathieu. Áreas em cinza correspondem as soluções reais e as áreas em branco as soluções imaginárias [1].

Finalmente em 1931 Wilson publica seus trabalhos clássicos sobre a teoria dos sólidos, baseado na ideia de bandas cheias e vazias [42, 43]. Ele caracteriza os semicondutores distinguindo entre semicondutores intrínsecos e extrínsecos, considerando a presença de doadores e aceitadores. Wilson é considerado o pai da teoria de bandas. A figura 10 mostra a estrutura de bandas no modelo de Wilson. A figura 11 mostra a formação dos diferentes materiais, enfatizando a presença de impurezas nos semicondutores. Ele explica a dependência exponencial com a temperatura da condutividade. Em 1931 Heisenberg [44] introduz o conceito de *buracos*, como sendo os estados vazios na banda que atuam como cargas positivas, explicando a diferença de sinal no coeficiente de Hall nos semicondutores.

É importante ressaltar que os valores quantitativos para o gap e outras grandezas não era possível de ser calculado com precisão. Temos até o momento apenas um modelo que

permite uma interpretação qualitativa.

Daqui para a frente, o desenvolvimento dos semicondutores será feito através do desenvolvimento do Si e Ge e a purificação desses materiais. Vamos aqui re-orientar nossa discussão para esses dois materiais.

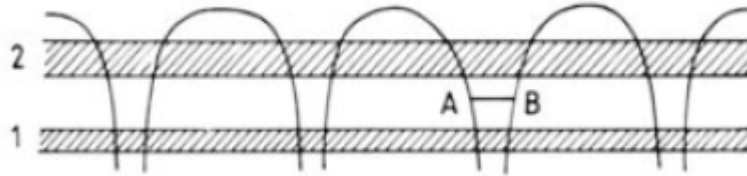


Figura 10: Primeiro diagrama de banda de energia de um semiconductor extrínseco obtido por Wilson.

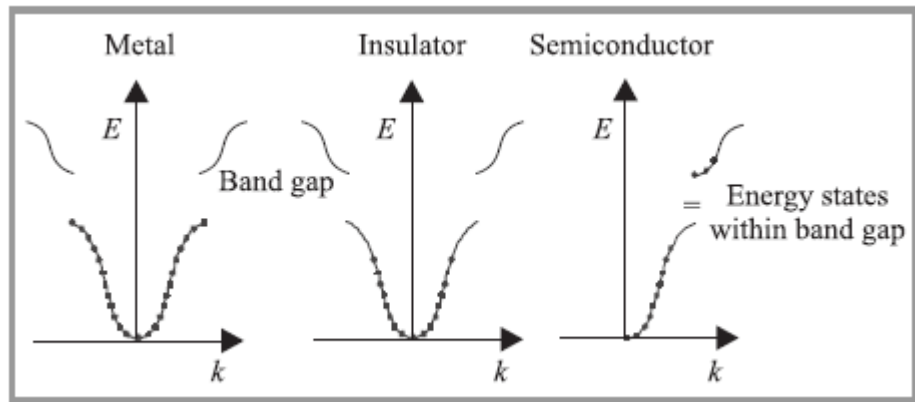


Figura 11: Estrutura de bandas dos sólidos de acordo com Wilson.

Referências

- [1] Georg Bush, Eur. j. Phys. **10**, 254 (1989).
- [2] Lidia Lukasiak e Andrzej Jakubowski, *History of Semiconductors*, J. of Telecommunications and Information Technology **1**, 3 (2010).
- [3] Philip Seidenberg, *From Germanium to Silicon: A History of Change in the Technology of the Semiconductors*, in A. Goldstein e W. Aspray, eds., Facets: New Perspectives on the History of Semiconductors, IEEE Center for the History of Electrical Engineering, p. 35, New Brunswick, EUA (1997).
- [4] Tudor Jenkins, *A brief history of ... semiconductors*, Physics Education **40** 430 (2005).
- [5] John Orton, *The Story of Semiconductors*, Oxford University Press (2004, reimpressão 2006).
- [6] S. Gray, *Several Experiments Concerning Electricity*, Phil. Trans. R. Soc. **37**, 18 (1731).
- [7] Désagulliers, J.T., *Dissertation sur l'électricité des corps*, Brun (Bordeaux, França), 1742.
- [8] Volta A., *Del modo di render sensibilissima la più debole electtricità sia naturale, sia artificiale*, Phil. Trans. R. soc. **72**, 237 (1782).
- [9] Davy H., *Further researches on the magnetic phenomena produced by electricity with some new experiments on the properties of electrified bodies in their relation to conductivity powers and temperature*, Phil. Trans. R. Soc. **111**, 235 (1821).
- [10] Drude P., *Zur Elektronentheorie der Metalle*, Ann. Phys., Ppz., **1**, 566 (1900).

- [11] Faraday M., *On a new law of electric conduction*, Phil. Trans. R. Soc. **123**, 507 (1833).
- [12] Faraday M., *Experimental Researches in Electricity* vol. 1, seção 432, ed. Bernard Quaritch, Londres (1839).
- [13] Hiltorf J. W., *Über das elektrische Leitungsvermögen des Schwefelsilbers und des Kupfersulfürs*, Ann. Phys., Lpz. **84**, 1 (1851).
- [14] Junod P., *Relations entre la structure cristalline et les propriétés électroniques des combinaisons Ag_2S , Ag_2Se et Cu_2Se* , Helv. Phys. Acta **32**, 567 (1959).
- [15] Wagner C., *Über die Natur des elektrischen Leitvermögens des α -Silbersulfids*, Z. Phys. Chem. **21**, 42 (1933).
- [16] Becquerel A. E., *On electric effects under the influence of solar radiation*, C.R. Acad. Sci. **9**, 711 (1839).
- [17] Smith W., *The action of light on selenium*, J. Soc. Telegraph Eng. **2**, 31 (1873).
- [18] Adams W. G. e Day R. E., *The action of light on selenium*, Proc. R. Soc. A **25**, 113 (1876).
- [19] Hall E. H. , *On a new action of the magnet on electric currents*, Phil. Mag. **9**, 225 (1879).
- [20] Rowland H. A., *Preliminary notes on Mr. Hall's recent discovery*, Phil. Mag. **9**, 432 (1880).
- [21] Braun F., *Über die Stromleitung durch Schwefelmetalls*, Ann. Phys. Chem. **153**, 556 (1874).
- [22] Bose J.C., *Detector for electrical disturbances*, US Patent 755840, aplicação preenchida em setembro de 1901.

- [23] Riecke V. E., *Ist die metallische Leitung verbunden mit einem Transport von Metallionen?*, Phys. Z. **2**, 639 (1901).
- [24] Tolman R.C. e Stewart T.D., *The electromotoric force produced by the acceleration of metals*, Phys. Rev. **8**, 97 (1916); *The mass of the electric carriers in copper, silver and aluminum*, Phys. Rev. **9**, 164 (1917).
- [25] Riecke V. E., *Zur Theorie des Galvanismus und der Wärme*, Ann. Phys. Chem. **66**, 353 (1898) e 545; *Über die Elektronentheorie des Galvanismus und der Wärme*, Jahrb. radioakt. Elektron. **3**, 24 (1906).
- [26] Drude P., *Zur Elektronentheorie der Metalle*, Ann. Phys. Leipzig **1**, 566 (1900).
- [27] Koenigsberger J. e Schilling K., *Über die Leitfähigkeit einiger fester Substanzen*, Phys. Z. **9**, 347 (1908).
- [28] Koenigsberger J. e Reichenheim O., *Über ein Temperatugesetz der elektrischen Leit Substanzefähigkeit fester einheitlicher Substanzen und einige Folgerungen darau*, Phys. Z. **7**, 570 (1906).
- [29] Koenigsberger J., *Das elektrische Verhalten der variablen Leiter und deren Beziehung zur Elektronentheorie*, Jahrb. Radioakt. Elektron. **11**, 84 (1914).
- [30] Weiss J., *Experimentelle Beiträge zur Elektronentheorie aus dem Gebiet der Thermoelektrizität*, Inaugural Dissertation Albert-Ludwigs Universität, Freiburg im Breisgau (1910).
- [31] Gudden B., *Elektrizitätsleitung in Kristallisierten Stoffen unter Ausschluss der Metalle*, Ergeb. Exakten naturwiss. **3**, 116 (1924).
- [32] Gudden B., *Über die Elektrizitätsleitung in Halbleitern*, Sitzungsber. Phys. - Med. Soz. Erlangen **62**, 289 (1930).

- [33] Frenkel J., *Über die Wärmebewegung in festen und flüssigen Körpern*, Z. Phys. **35**, 652 (1926).
- [34] Wager C. e Schottky W., *Theorie der geordneten Mischphasen*, Z. Phys. Chem. **11**, 163 (1931).
- [35] Jost W., *Diffusion and electrolytic conduction in crystals (ionic semiconductors)*, J. Chem. Phys. **1**, 466 (1933).
- [36] Strutt M.J.O., *Zur Wellenmechanik des Atomgitters*, Ann. Phys., Lpz., **86**, 319 (1928).
- [37] Bloch F., *Über die Quantenmechanik der Elektronen in kristallgittern*, Z. Phys. **52**, 555 (1928).
- [38] Bloch F., *Zum elektrischen Widerstandsgesetz bei tiefen Temperaturen*, Z. Phys. **59**, 208 (1930).
- [39]
- [40] R. Peierls, *Zur Theorie der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit von Metallen*, Annalen der Physik Leipzig **4**, 121 (1930).
- [41] R. Kronig e W.G. Penney, *Quantum mechanics of electrons in crystals lattices*, Proceedings of the Royal Society of London **A130**, 499 (1931).
- [42] Wilson A.H., *The Theory of Electronic Semiconductors I*, Proc. R. Soc. A **133**, 458 (1931).
- [43] Wilson A.H., *The Theory of Electronic Semiconductors II*, Proc. R. Soc. A **134**, 277 (1931).
- [44] Heisenberg W., *Zum Paulischen Ausschliessungsprinzip*, Ann. Phys., Lpz., **10**, 888 (1931).