

## **Sólidos**

Conforme as condições de temperatura e pressão, uma amostra de qualquer substância pode se apresentar no estado sólido, no estado líquido ou no estado gasoso.

No estado gasoso, a distância média de separação entre os átomos (ou moléculas) que formam a amostra é muito grande comparada aos seus diâmetros e a interação entre os átomos (ou moléculas) pode ser ignorada.

No estado líquido ou no estado sólido, a distância média de separação entre os átomos (ou moléculas) que formam a amostra é comparável aos seus diâmetros e a interação entre seus átomos (ou moléculas) não pode ser ignorada. Neste caso, a intensidade da interação entre os átomos (ou moléculas) da amostra é da mesma ordem de grandeza que a intensidade da interação que mantém unidos os átomos em moléculas isoladas.

Numa amostra de substância no estado sólido ou no estado líquido, os átomos (ou moléculas) podem ou não existir como entidades isoladas. De qualquer modo, as propriedades de um dado átomo (ou molécula) da amostra são modificadas pelos átomos (ou moléculas) da sua vizinhança. Assim, por exemplo, os níveis de energia dos elétrons mais exteriores de um dado átomo (ou molécula) são distorcidos pelos átomos (ou moléculas) da sua vizinhança.

### **Sólidos Cristalinos**

Nos sólidos cristalinos (ou cristais), os átomos (ou moléculas) ocupam posições regularmente distribuídas no espaço, formando uma rede regular que chamamos de rede cristalina. A configuração regular pode alcançar distâncias muito grandes, inclusive macroscópicas.

Quando submetidas a condições normais de solidificação, todas as amostras metálicas, um grande número de materiais cerâmicos e alguns polímeros formam estruturas cristalinas. Existe um grande número de diferentes redes cristalinas, desde as mais simples, como aquelas exibidas pelos metais, até as muito complexas, como aquelas exibidas pelos materiais cerâmicos e pelos polímeros. As propriedades dos sólidos cristalinos dependem da estrutura cristalina subjacente, isto é, de como os átomos (ou moléculas) se distribuem no espaço para formar a rede cristalina.

Nos sólidos não cristalinos, isto é, nos sólidos amorfos, como em amostras de concreto, asfalto, vidro, cera e plástico, a configuração regular dos átomos (ou moléculas) prevalece apenas nas vizinhanças dos átomos (ou moléculas) individuais. Sobre distâncias maiores, prevalece a desordem. Por isso, podemos considerar tais sólidos como líquidos altamente viscosos.

Uma base para classificar os sólidos cristalinos é a natureza das forças que mantêm unidos os átomos (ou moléculas) no ordenamento da rede cristalina. A energia de coesão dos átomos (ou moléculas) num cristal depende das forças de ligação dominantes entre esses átomos (ou moléculas). O mesmo esquema de classificação que é apropriado para as ligações moleculares é também útil para os sólidos cristalinos. Entretanto, necessitamos aqui de uma nova categoria, que chamamos de ligação metálica. Assim, podemos classificar os sólidos cristalinos em sólidos iônicos, sólidos covalentes, sólidos moleculares e sólidos metálicos.

## Sólidos Cristalinos Iônicos

Nos sólidos cristalinos iônicos, a rede é formada por íons alternadamente positivos e negativos, resultantes da transferência de um (ou mais de um) elétron de um tipo de átomo para o outro. A estabilidade da rede cristalina é mantida pela atração eletrostática entre os íons presentes, tais como os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  na molécula de cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ , Fig.1) e os íons  $\text{Li}^+$  e  $\text{F}^-$  na molécula de fluoreto de lítio ( $\text{LiF}$ ).

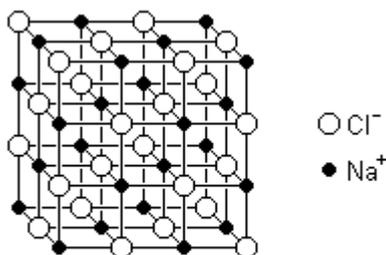


Fig.1

Devido às forças eletrostáticas relativamente intensas entre os íons, os sólidos iônicos são geralmente duros, frágeis e têm um elevado ponto de fusão. Como esses sólidos não têm elétrons livres, sua condutividade elétrica é muito baixa, isto é, eles são isolantes. Contudo, se uma quantidade apropriada de energia é fornecida a um sólido iônico, fazendo com que ele se transforme num líquido, ele se torna um bom condutor de eletricidade. Por outro lado, como a energia necessária para produzir vibrações na rede cristalina é menor do que cerca de 1 eV, alguns cristais iônicos absorvem radiação eletromagnética com comprimentos de onda na região dos maiores comprimentos de onda do infravermelho.

## Sólidos Cristalinos Covalentes

Nos sólidos cristalinos covalentes, ao contrário do que ocorre nos sólidos cristalinos iônicos, não existe transferência de carga entre os átomos para formar íons, mas sim um compartilhamento de pares de elétrons de valência entre os átomos, formando ligações covalentes.

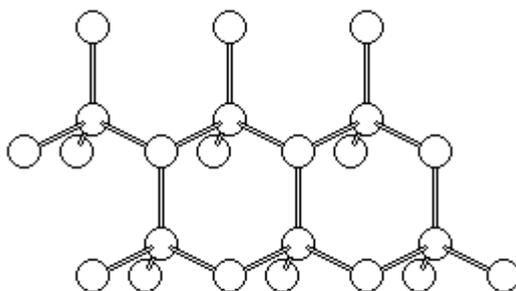


Fig.2

A estrutura cristalina de um sólido covalente fica definida pela direcionalidade dessa ligação. Por exemplo, os átomos tetravalentes de carbono, germânio e silício formam ligações covalentes nas combinações moleculares. Cada um desses átomos tem quatro elétrons na camada eletrônica mais externa, ou seja, tem quatro elétrons

de valência, cujos orbitais são orbitais híbridos s-p<sup>3</sup>. No cristal correspondente, cada átomo forma ligações covalentes com os quatro átomos mais próximos, ficando no centro de um tetraedro regular, com quatro átomos semelhantes nos vértices (Fig.2). Assim, quatro ligações covalentes idênticas podem ser formadas e cada átomo contribui com um elétron para cada uma dessas ligações.

Nesse tipo de estrutura, organizada por ligações covalentes, cada elétron está fortemente ligado, de modo que não existem elétrons livres para participar de qualquer processo de condução e os sólidos cristalinos covalentes têm uma condutividade elétrica muito baixa, isto é, são isolantes. Além disso, são extremamente duros e difíceis de deformar. Por outro lado, a energia necessária para produzir vibrações na rede cristalina dos sólidos covalentes é relativamente alta, da ordem de alguns elétrons-volts, e como as energias dos fótons associados às radiações da região visível do espectro eletromagnético estão entre 1,8 eV e 3,1 eV, muitos sólidos covalentes são transparentes à luz, ou seja, são incolores.

### **Sólidos Cristalinos Moleculares**

Nos sólidos cristalinos moleculares constituídos por moléculas apolares, os elétrons se encontram emparelhados e não podem formar ligações covalentes. As moléculas conservam a sua individualidade, mas estão ligadas por forças de Van der Waals, as mesmas que existem entre as moléculas de um gás ou de um líquido. As forças de Van der Waals são bastante fracas e são derivadas da interação entre dipolos elétricos. Pelo movimento dos elétrons ao redor dos núcleos, numa molécula apolar, pode acontecer que, por um breve instante, a distribuição de carga seja tal que parte da molécula fique positiva e parte negativa. Enquanto está polarizada, esta molécula induz em outra molécula de sua vizinhança uma distribuição de carga semelhante e as duas se atraem. No instante seguinte, as moléculas voltam às configurações originais e não mais se atraem. Isto se repete aleatoriamente com todos os pares de moléculas do sólido. Os gases nobres, os gases comuns como o oxigênio e o hidrogênio e muitos compostos orgânicos formam sólidos moleculares desse tipo.

Em alguns sólidos cristalinos moleculares, as moléculas são polares, como no caso do gelo. As moléculas de água são polares porque, em cada uma delas, o átomo de oxigênio atrai mais para perto de si os elétrons que formam as ligações covalentes com os átomos de hidrogênio. Então, a parte de uma molécula correspondente ao átomo de oxigênio é negativa e as partes correspondentes aos átomos de hidrogênio, positivas. A ligação entre as moléculas, que chamamos de ligação hidrogênica, se dá pela atração eletrostática entre a parte negativa de uma molécula e a positiva de outra. Os sólidos moleculares têm condutividade elétrica muito baixa, isto é, são isolantes.

### **Sólidos Cristalinos Metálicos**

Um sólido cristalino metálico é formado a partir de átomos com alguns elétrons fracamente ligados nas camadas mais externas, elétrons esses que passam a se mover por todo o sólido, quando de sua formação. Assim, um sólido metálico é constituído por uma rede ordenada de íons positivos que são mantidos juntos por uma espécie de gás de elétrons livres. A mobilidade dos elétrons de valência que constituem esse gás de elétrons livres é que torna os metais bons condutores de eletricidade.

## Bandas de Energia

Um átomo qualquer pode ser pensado como constituído pelos elétrons mais externos, os elétrons de valência, ligados mais ou menos fracamente ao íon positivo correspondente a esse átomo sem esses elétrons.

Quando um grande número de átomos se agrupa para formar um sólido macroscópico, os elétrons de valência, perturbados pelos átomos vizinhos, tornam-se mais ou menos livres para se mover pelo sólido inteiro. Se os níveis de energia são bem espaçados num átomo isolado, no sólido, esses níveis passam a formar bandas de energia, isto é, conjuntos de um número muito grande de níveis de energia muito pouco espaçados. Além disso, se o princípio de exclusão de Pauli limita o número de elétrons que podem ocupar certo nível de energia num átomo isolado, da mesma forma ele limita o número de elétrons que podem ocupar cada banda de energia no sólido macroscópico. Entre uma banda e outra, não existem níveis de energia possíveis de serem preenchidos pelos elétrons e dizemos que aí existe uma banda proibida.

Os níveis atômicos s e p podem conter 2 e 6 elétrons respectivamente. Portanto, num sólido macroscópico formado por N átomos, as correspondentes bandas de energia s e p podem conter, respectivamente, até 2N e 6N elétrons. O átomo de sódio, por exemplo, tem a seguinte configuração eletrônica:



de modo que as bandas 1s, 2s e 2p estão completas, ou seja, existem, respectivamente, 2N, 2N e 6N elétrons ocupando todos os seus níveis de energia. De acordo com o princípio de exclusão de Pauli, não é possível que outros elétrons ocupem qualquer estado dessas bandas.

A banda mais elevada, a 3s, está apenas com metade de seus níveis de energia preenchidos. Os elétrons que preenchem esses níveis são os que formam a ligação metálica, isto é, são os elétrons de valência nos átomos isolados originais. Por isso, chamamos esta banda de banda de valência.

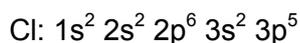


Fig.3

Na verdade, a situação do sódio é um pouco mais complicada, porque a banda superior 3p, completamente vazia, se superpõe à banda 3s (Fig.3). Se a temperatura do sólido é  $T = 0 \text{ K}$ , os N elétrons da banda 3s ocupam os seus níveis mais baixos. Se

$T \neq 0$  K, existem níveis superiores ocupados por elétrons excitados por frações da energia interna do sólido macroscópico e níveis inferiores, de onde provieram tais elétrons, desocupados. Quanto maior a temperatura, mais níveis superiores estão ocupados e mais níveis inferiores estão desocupados. Se este sólido é colocado numa região de campo elétrico, mesmo que relativamente pouco intenso, os elétrons desta banda podem ser acelerados e, portanto, podem absorver energia e ocupar níveis de energia vazios mais altos. Estes elétrons são, portanto, elétrons de condução, ou seja, elétrons que constituem a corrente elétrica. Por isso, também chamamos esta banda de banda de condução. O sólido é um condutor de eletricidade.

O cloreto de sódio (NaCl) é um isolante para campos elétricos não muito intensos. Os números atômicos do cloro e do sódio são, respectivamente, 17 e 11 e suas configurações eletrônicas são:



e



O sólido macroscópico de cloreto de sódio é formado pelos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ . Quando esses íons são formados, a energia do nível 3s do sódio fica mais alta porque o átomo de sódio tem que absorver energia para liberar o elétron  $3s^1$  e a energia do nível 3p do cloro fica mais baixa porque o átomo de cloro libera energia ao absorver esse elétron.

Se a temperatura do sólido macroscópico constituído de N moléculas de NaCl é  $T = 0$  K, ele tem uma banda 3p cujos 6N níveis de energia estão completamente preenchidos pelos 5N elétrons do cloro somados aos N elétrons do sódio. Além disso, o sólido tem uma banda superior 3s cujos 2N níveis de energia estão completamente vazios.

Por outro lado, como:

$$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

e

$$1 \text{ J} = 6,24 \times 10^{18} \text{ eV}$$

temos, para a temperatura  $T = 300$  K:

$$k_B T = 2,58 \times 10^{-2} \text{ eV}$$

Desse modo, se esse sólido está em equilíbrio térmico com o ambiente, pode existir apenas um número muito pequeno de elétrons excitados da banda 3p para a banda 3s por frações da energia interna do sólido. Então, como a lacuna de energia (banda proibida) entre as duas bandas é de cerca de 10 eV e como um campo elétrico não muito intenso aplicado a uma amostra de NaCl não é suficiente para excitar elétrons da banda 3p para a banda 3s, apenas os pouquíssimos elétrons que já estão na banda 3s podem ser acelerados por efeito desse campo e eles não chegam a constituir uma corrente elétrica mensurável. Assim, o NaCl é um isolante quando sua temperatura é igual à temperatura ambiente.

### **Semicondutores**

Semicondutores são substâncias cuja condutividade elétrica, ao contrário do que ocorre com os condutores normais, aumenta com a temperatura. São, pois, condutores em temperaturas usuais e isolantes em baixas temperaturas. Além do

germânio, do silício e de alguns outros elementos, são semicondutores uma grande quantidade de substâncias, entre as quais se destacam os compostos binários, constituídos por átomos de grupos diferentes da tabela periódica como, por exemplo, GaAs, AlSb e InSb.

### **Semicondutores Intrínsecos**

Semicondutores intrínsecos são substâncias puras, sem qualquer tipo de impureza e que têm, a  $T = 0$  K, uma banda proibida de largura menor do que 3 eV, banda esta entre uma banda de valência com todos os níveis ocupados e uma banda de condução com todos os níveis desocupados. Nessa temperatura, comportam-se como isolantes.

O silício e o germânio são exemplos de semicondutores intrínsecos. O primeiro tem uma banda proibida de 1,1 eV e o segundo, de 0,7 eV.

Para  $T \neq 0$  K, existem níveis de energia na banda de condução ocupados por elétrons excitados por frações da energia interna e existem níveis de energia na banda de valência, de onde provieram esses elétrons, desocupados. Quanto maior a temperatura, mais níveis na banda de condução estão ocupados e mais níveis na banda de valência estão desocupados. Na presença de um campo elétrico, a corrente elétrica resultante tem uma contribuição que se deve aos elétrons da banda de condução e outra que se deve aos elétrons da banda de valência. Para cada elétron na banda de condução existe um nível de energia vazio (uma lacuna) na banda de valência, de modo que, sob o efeito do campo elétrico, os elétrons dessa banda podem ser excitados para níveis de energia vazios dela mesma, deixando os níveis de energia originais vazios. Esta contribuição para a corrente elétrica pode ser descrita como o movimento das lacunas no sentido do campo elétrico (e no sentido contrário ao dos elétrons). As lacunas atuam, assim, como se tivessem carga elétrica positiva. Como a largura da banda proibida é pequena nos semicondutores, o aumento da condutividade devido ao aumento da temperatura é muito maior do que nos isolantes usuais.

### **Semicondutores Extrínsecos**

A condutividade de um material semicondutor pode ser aumentada por diversas ordens de grandeza pela adição de quantidades muito pequenas de certas substâncias chamadas impurezas. Chamamos esse procedimento de dopagem e chamamos os semicondutores resultantes de semicondutores extrínsecos. Conforme o tipo de dopagem, os semicondutores extrínsecos podem ser do tipo n ou do tipo p.

Os átomos de silício e germânio têm as seguintes configurações eletrônicas:

Si:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

e

Ge:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$

Os dois átomos têm quatro elétrons de valência. Num sólido macroscópico puro, cada átomo fica ligado a outros quatro por ligações covalentes.

Por outro lado, um átomo de arsênio tem a seguinte configuração eletrônica:

As:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$

Este átomo tem cinco elétrons de valência. Se uma amostra de silício (ou de germânio) é dopada com um pequeno teor de arsênio, de maneira que alguns átomos de arsênio substituem alguns átomos de silício (ou de germânio) na rede cristalina, quatro elétrons de valência de cada átomo de arsênio participam de ligações covalentes com os quatro átomos de silício (ou de germânio) vizinhos. O quinto elétron de valência de cada átomo de arsênio fica apenas levemente ligado ao seu átomo original, ocupando, assim, algum nível de energia um pouco abaixo da banda de condução do sólido (Fig.4).

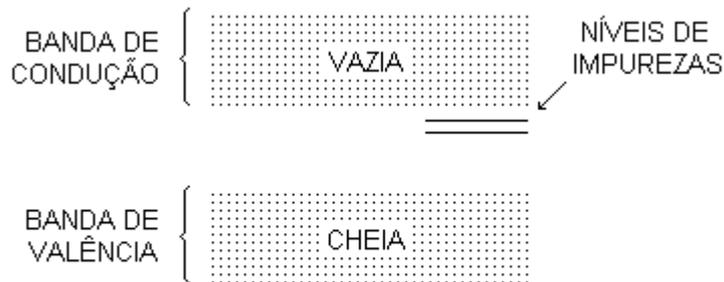


Fig.4

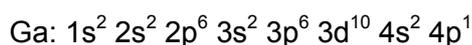
Estes níveis de energia são chamados níveis doadores, já que os elétrons que os ocupam podem ser facilmente excitados para níveis da banda de condução por frações da energia interna do sólido.

Por causa do sinal negativo da carga dos portadores de corrente elétrica, o semicondutor extrínseco em questão é chamado de semicondutor tipo n. Além do arsênio, outros átomos de elementos do grupo V da tabela periódica, que têm cinco elétrons de valência, podem atuar como impurezas doadoras.



Fig.5

Um átomo de gálio tem a seguinte configuração eletrônica:



Este átomo tem três elétrons de valência. Se uma amostra de silício (ou de germânio) é dopada com um pequeno teor de gálio, os três elétrons de valência de cada átomo de gálio participam de ligações covalentes com três dos quatro átomos de silício (ou de germânio) vizinhos. Correspondentemente ao quarto elétron de valência de cada átomo de silício (ou de germânio), existem níveis de energia um pouco acima da banda de valência (Fig.5).

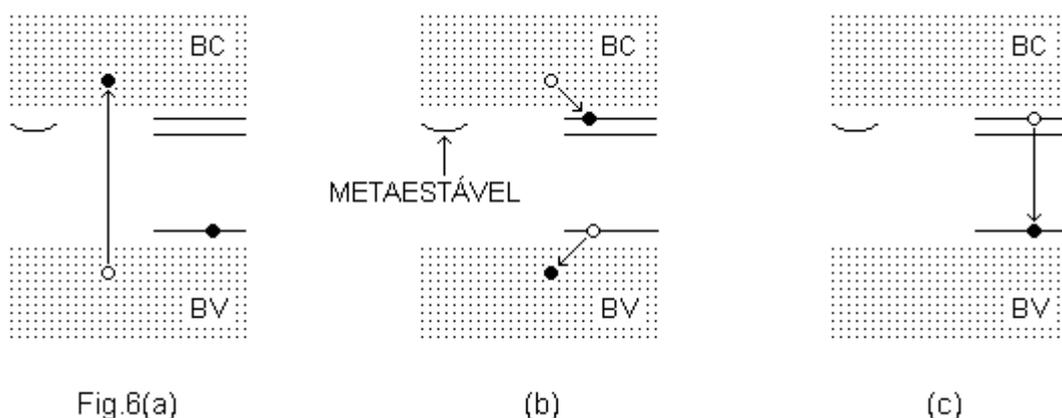
Nessa situação, para completar a quarta ligação covalente, os átomos de silício (ou de germânio) aceitam elétrons da banda de valência excitados por frações da energia interna do sólido. Portanto, existem lacunas nessa banda e esses níveis são chamados de níveis aceitadores.

Por causa do sinal positivo da carga dos portadores de corrente elétrica, o semiconductor extrínseco em questão é chamado de semiconductor tipo p. Além do gálio, outros átomos de elementos do grupo III da tabela periódica, que têm três elétrons de valência, podem atuar como impurezas receptoras.

### Luminescência e Fosforescência

De modo geral, quando os elétrons de um sólido são excitados por absorção de radiação eletromagnética ou por outro processo qualquer, eles não permanecem por muito tempo nos respectivos níveis mais altos, decaindo por vários processos, todos com probabilidades de mesma ordem de grandeza. Se o processo de decaimento mais provável envolve a emissão de radiação eletromagnética na região visível do espectro, dizemos que existe luminescência.

Nos sólidos, a luminescência está ligada à presença de impurezas e aos defeitos da estrutura cristalina.



Quando um elétron da banda de valência (BV) é transferido para a banda de condução (BC), ele deixa, na banda de valência, uma lacuna, ou seja, um nível de energia incompleto (Fig.6(a)). Se a estrutura cristalina do sólido em questão não contém defeitos nem impurezas, o elétron volta à banda de valência pela emissão de radiação eletromagnética com uma energia muito alta para ficar na região visível do espectro.

Se a rede cristalina contém algumas impurezas que dão origem a níveis de energia entre a banda de valência e a banda de condução, pode acontecer que um elétron de um nível de energia de impureza inferior preencha a lacuna na banda de valência e um elétron da banda de condução preencha um dos níveis de energia de impureza superiores (Fig.6(b)). Nestas duas transições radiativas, existe emissão de radiação eletromagnética com energia muito baixa para ficar na região visível do espectro.

Por outro lado, um elétron pode passar de um nível de energia de impureza superior para um nível de energia de impureza inferior que esteja vazio. Nesta transição, a radiação eletromagnética emitida pode ter energia tal que ela fique situada

na região visível do espectro. Esse processo é o que constitui o que chamamos de luminescência (Fig.6(c)).

Em certos casos, em vez de passar pelo processo ilustrado na Fig.6(b), o elétron da banda de condução vai para um nível de energia a partir do qual ele não pode atingir um nível de energia de impureza mais baixo, por uma transição radioativa, sem violar um ou outro princípio de conservação. Por isso, o elétron fica preso a esse estado por um intervalo de tempo que pode chegar a segundos ou minutos (Fig.7). Como esse intervalo de tempo é muito grande para a escala atômica, dizemos que o estado em questão é meta-estável.

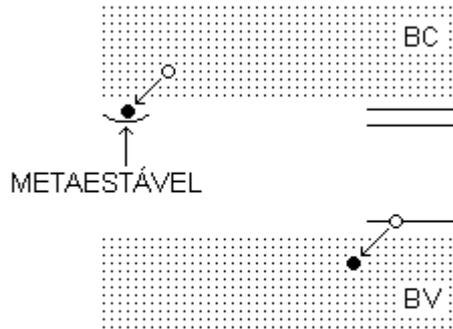


Fig.7

O elétron permanece no estado metaestável até que algum processo o faça regressar à banda de condução. Então, a partir dela, ele pode passar por qualquer um dos três processos descritos acima. Dizemos que existe fosforescência quando o elétron, depois de regressar à banda de condução, passa pelo processo de luminescência. Nesse caso, o sólido permanece brilhando até muitos segundos depois do término da excitação. Um exemplo de substância em que ocorre fosforescência é o sulfato de zinco. Substâncias fosforescentes são usadas em tubos de televisão e em detectores de partículas elementares.

### Exercício 1

Descubra o que são as redes de Bravais.

### Exercício 2

Discuta por que, quando um grande número de átomos se agrupa para formar um sólido macroscópico, os níveis de energia passam a formar bandas de energia ao invés de permanecer discretizados.