

A Crônica da Física do Estado Sólido: III. Teoria de Bandas*

José Maria Filardo Bassalo

Departamento de Física, Universidade Federal do Pará
66075 - 900 - Guamá, Belém, Pará

Trabalho recebido em 30 de outubro de 1992

Resumo

Nesta terceira parte da Crônica da Física do Estado Sólido mostramos como evoluíram os conceitos relacionados à Teoria de Bandas. Iniciamos com o trabalho de Bloch que fundamentou essa Teoria e prosseguimos examinando os demais trabalhos que a consolidaram, tais como os desenvolvidos por Bethe, Peierls, Morse e Brillouin. Em seguida, tratamos das pesquisas realizadas por Heisenberg e Wilson que levaram ao conceito de *buraco* ou *lacuna*, importante para o desenvolvimento dos modelos de semi-condutores do *tipo-p* e do *tipo-n*. Por fim, examinamos a invenção do *transistor* por Bardeen, Brattain e Shockley e a consequente *eletrônica transistorizada miniaturizada*, responsável pela revolução da estrutura social do Homem a partir da segunda metade de nosso século XX.

Abstract

In this third part of the *Chronicle of the Solid State Physics* we show as the concepts of the Band Theorie evolved. We begin with the Bloch's work that established this Theory and continue with others works that consolidated it, such as Bethe, Peierls, Morse and Brillouin. Afterwards, we consider the researches of Heisenberg and Wilson that carried out to the concepts of *hole*, important for the development of *p-type* and *n-type* semiconductor models. Finally, we examine the *transistor* invention by Bardeen, Brattain and Shockley and the consequent *miniaturized transistorised electronics (microelectronics)*, responsible by the revolution of the social structure in the second middle of XX Century.

I. Introdução

Na seqüência da Crônica da Física do Estado Sólido^{1,2} analisaremos neste trabalho, a Teoria de Bandas. Nesta teoria são estudadas, basicamente, as propriedades condutoras, semi-condutoras e não-condutoras dos sólidos. Em consequência desse estudo, foram descobertas novas propriedades dos sólidos, em razão das quais foi possível a construção de dispositivos eletrônicos que retificam, amplificam e geram sinais eletromagnéticos, como as antigas válvulas a vácuo³. Esses dispositivos - os hoje famosos *diodos* e *transistores semicondutores* - foram os responsáveis pela revolução social ocorrida com o Homem em seu coti-

diano, a partir de 1948, pois provocaram a miniaturização dos principais componentes eletrônicos constituintes dos aparelhos eletrodomésticos de lazer e de trabalho. Essa Tecnologia decorrente da *eletrônica transistorizada* também será objeto de análise nesta Crônica.

O artigo pioneiro e fundamentador da Teoria de Bandas⁴ foi escrito pelo físico suíço-norte-americano Felix Bloch (1905-1983; PNF, 1952), em 1928⁵. Em seu trabalho, Bloch assumiu que os elétrons se movimentavam rede metálica sob a ação de um potencial periódico uni-dimensional, muito maior que a energia cinética dos movimentos eletrônicos através do metal. Usando

*Este artigo é em homenagem ao engenheiro eletrônico JURANDYR NASCIMENTO GARCEZ, Professor da UFPA, de quem recebi as primeiras aulas sobre Teoria de Bandas.

esse método - conhecido como *ligações fortes (tight-binding)* -, Bloch resolveu a equação de Schrödinger por intermédio da análise de Fourier e da Teoria de Grupos, descobrindo com isso o hoje famoso *Teorema de Bloch*. Esse teorema permitiu a Bloch demonstrar que a função de onda do elétron em um auto-estado de energia de uma rede periódico perfeito é dada, na forma tridimensional, pela *função* ou *estado de Bloch*: $\psi(\vec{r}) = \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}) u(\vec{r})$, onde $u(\vec{r} + \vec{a}) = u(\vec{r})$ (sendo \vec{a} o período da rede), \vec{k} é o "vetor de onda do cristal" e \vec{r} é a coordenada do elétron⁶. Nesse trabalho, Bloch calculou o calor específico dos sólidos, ocasião em que demonstrou ser o mesmo, em baixas temperaturas, proporcional à temperatura absoluta T. Ao analisar a dinâmica dos elétrons no metal calculou a interação entre os elétrons e os *quanta* decorrentes da vibração dos íons. O estudo dessa interação permitiu-lhe calcular a condutividade elétrica (σ), ao resolver a equação cinética de Boltzmann. Ainda no trabalho de 1928, Bloch demonstrou que $\sigma \propto T^{-1}$, para $T > \theta$, sendo θ , a temperatura de Debye⁷. Posteriormente, em 1930⁸, encontrou ser $\sigma \propto T^{-5}$, para baixas temperaturas⁹.

Um outro trabalho importante para o desenvolvimento da Teoria das Bandas foi o realizado pelo físico germano-norte-americano Hans Albrecht Bethe (1906-; PNF, 1967), também, em 1928¹⁰. Aluno do físico alemão Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld (1868-1951) em Munique, este sugeriu-lhe como tema de tese de doutoramento, o problema de espalhamento de elétrons em cristais, pois o problema era um assunto de fronteira desde que os físicos norte-americanos Clinton Joseph Davisson (1881-1958; PNF, 1937) e Lester Halbert Germer (1896-1971), em 1927, confirmaram a hipótese ondulatória do elétron¹¹, ao observarem de modo experimental a difração de elétrons em cristais¹². Como a difração máxima observada experimentalmente não correspondia às energias previstas teoricamente, Sommerfeld sugeriu a Bethe que tentasse explicar essa discrepância¹³.

Para explicar a discordância existente, Bethe utilizou o método desenvolvido por seu sogro, o físico alemão Paul Peter Ewald (1888-1985), em 1917¹⁴, em seu estudo sobre a interferência de raios-X por cristais¹⁵. Desse modo, ao considerar que os elétrons (com energia potencial negativa em um metal), têm energia cinética maior dentro do que fora do mesmo,

com conseqüente diminuição de seu comprimento de onda, Bethe explicou aquela discrepância. Além do mais, estudou, também, o fenômeno da "reflexão seletiva", pela qual os elétrons incidindo em um metal, em certos intervalos de energia, são completamente refletidos. Esse efeito teve a explicação de Bethe, ao utilizar (baseado na idéia de Ewald) uma aproximação de "ligação fraca" (*weak-binding*) para tratar a função de onda do elétron em um cristal de estrutura periódica, chegando desse modo e de maneira independente, à mesma função considerada por Bloch, e vista anteriormente¹⁶.

De posse do formalismo, Bethe demonstrou ainda que para determinadas direções de incidência e para certos intervalos de energia do elétron, não se podiam construir soluções para sua propagação através do cristal. Contudo, a conexão desses intervalos com as *bandas proibidas* só foi encontrada mais tarde, em 1930, pelo físico norte-americano Philip McCord Morse, conforme veremos mais adiante. Embora o conceito de *banda proibida* estivesse implícito nos cálculos de Bethe, este não conseguiu explicitá-lo em sua tese.

O estudo da Teoria de Bandas teve, também, a participação do físico inglês Rudolf Ernest Peierls (1907-) em seu trabalho sobre a Física do Estado Sólido que começou em Leipzig, enquanto aluno de doutoramento do físico alemão Werner Karl Heisenberg (1901-1976; PNF, 1932), a partir de 1928. Inicialmente, Heisenberg propôs como tema de tese o estudo da condutividade, considerando a construção da função de onda para um sistema de muitos elétrons, a fim de considerar a interação elétron-elétron, uma vez que, no modelo de Bloch, a função de onda de elétron único por ele considerada, não permitia incorporar essa interação. Como Peierls não acreditasse que esse modelo de multi-elétrons pudesse explicar a condutividade, Heisenberg sugeriu-lhe, então, o estudo das anomalias do *efeito Hall*¹⁷.

Em 1879/1880¹⁸, o físico norte-americano Edwin Herbert Hall (1855-1938) observou que quando uma corrente elétrica (I) percorre uma longa lâmina de ouro colocada em um campo magnético perpendicular à direção da corrente, surge um campo elétrico perpendicular ao campo magnético e à corrente, que provoca uma diferença de potencial (V_H) entre as extremida-

des da lâmina, dada por: $V_H = R_H I$, onde R_H é a chamada *resistência Hall*¹⁹. Muito embora essa voltagem concorde com alguns resultados experimentais envolvendo álcalis e certos metais (cobre, ouro, prata, chumbo, paládio e manganês), no entanto, em outros metais (por exemplo, bismuto), há diferenças acentuadas em sua intensidade, assim como o sinal é trocado. Além do mais, foi observado que essa voltagem varia com a temperatura e com o campo magnético. Tais anomalias não haviam sido explicadas pela teoria semi-clássica dos metais desenvolvida por Sommerfeld, em 1927/1928²⁰.

Para estudar tais anomalias, Peierls considerou, em 1929²¹, que a taxa temporal dos componentes do pacote de ondas de um elétron em campos elétrico e magnético é dada pela força de Lorentz²². Neste trabalho, Peierls generalizou o trabalho de Bloch de 1928 (no qual tratou o pacote de ondas do elétron como gaussiano), ao assumir que a velocidade de grupo (v_g) do elétron de energia (E), é dada por: $v_g = dE/dk$, onde k é o *vector de onda* do cristal ($\hbar k$ é o *momento linear* do elétron). Esse resultado mostrou-lhe que v_g decresce com k , em completo desacordo com a hipótese do elétron livre; isso significa dizer que o elétron se comporta como tendo uma "massa efetiva m^* " (definida por: $m^* = (\hbar)^2 / (d^2E/dk^2)$) negativa devido, também, à curvatura negativa da função $E(k)$.

Desse modo, incluindo as colisões elétron-rede em sua generalização da equação integral de Bloch (deduzida da equação de transporte de Boltzmann²³), Peierls obteve a *constante de Hall* que se reduz ao resultado clássico, no limite em que as bandas são ligeiramente cheias; contudo, no limite de bandas quase cheias o resultado clássico é reproduzido, somente para "portadores" de *carga positiva*, cujo número é igual ao número de estados *não-cheios* (*vacâncias*) na banda. (É oportuno esclarecer que com esse trabalho Peierls *quase* chegou ao conceito de *lacuna* ou *buraco* ("hole"), que é a *vacância* próxima ao topo de uma banda cheia e que se comporta como partícula carregada positivamente, com massa "efetiva" (m^*) positiva. Esse conceito, entretanto, foi introduzido por Heisenberg, em 1931, conforme veremos adiante²⁴.)

Em virtude da viagem de Heisenberg a Chicago, nos Estados Unidos, na primavera de 1929, Peierls viajou então para Munique (recomendado por Heisenberg),

para concluir seu doutoramento com o físico austríaco Wolfgang Pauli Junior (1900-1958; PNF, 1945). Como já havia trabalhado em problemas de Física do Estado Sólido, Pauli sugeriu-lhe que estudasse a condução de calor em sólidos não-metálicos, isto é, isolantes. Desse modo, em outubro de 1929²⁵, Peierls concluiu sua tese de doutoramento, na qual fez uma análise crítica sobre o comportamento das vibrações (mais tarde chamadas de *fónons*) da rede em equilíbrio térmico e em baixas temperaturas. Além do mais, ao introduzir o conceito de *processo Umklapp*²⁶, encontrou que num material puro, a conservação do *momentum do cristal* decorre das vibrações da rede, implica que a condutividade térmica cresce exponencialmente com o decréscimo da temperatura²⁷.

Em 1930²⁸, Peierls aplicou essas mesmas idéias aos metais. No entanto, diferentemente de Bloch (que havia considerado as vibrações da rede em equilíbrio térmico), Peierls escreveu equações de Boltzmann (acopladas) tanto para elétrons quanto para aquelas vibrações, bem como considerou os dois casos limite - *ligação forte* (*tight*) e *ligação fraca* (*weak*) - para os elétrons nos sólidos. Além do mais, admitiu, pela primeira vez, a aproximação de *íon rígido* para descrever a interação elétron-íon. Como resultado desse trabalho, Peierls demonstrou que haviam *descontinuidades* ("gaps")²⁹ no espectro de energia dos elétrons livres ($E = \hbar^2 k^2 / 2m$) em um cristal sujeito a um potencial periódico fraco, em pontos para os quais tem-se: $ka = \pm n\pi$, onde a é a periodicidade do cristal e n é um número inteiro³⁰.

A presença de descontinuidades no espectro de energia de elétrons sob potenciais periódicos foi também observada por Morse, conforme dissemos antes. Vejamos de que maneira. No verão de 1929, Morse trabalhava nos laboratórios da Bell Telephone, sob a orientação de Davisson. Este, pediu-lhe que analisasse o resultado das experiências que o próprio Davisson e outros³¹, realizaram sobre a difração de elétrons em superfícies metálicas. Em seu trabalho, Morse começou examinando as soluções gerais da equação de Schrödinger para um elétron em um potencial periódico. Assim, usando equações análogas às empregadas por Bethe em sua tese de doutoramento, e considerando o potencial tri-dimensional, a que o elétron está sujeito no interior de um metal, como uma soma de funções senoi-

dais, Morse obteve soluções daquelas equações através das funções uni-dimensionais de Mathieu, seguindo o trabalho de Strutt, de 1928. Desse modo, em 1930³², demonstrou um importante resultado, segundo o qual "a variação periódica do potencial dentro do cristal, cria bandas proibidas de energia, mesmo para elétrons com energia maior que a máxima energia potencial". Portanto, Morse fez a primeira conexão explícita entre a estrutura de bandas dos sólidos, com a difração de elétrons incidindo, também, em sólidos³³.

A Teoria de Bandas de Peierls-Morse foi generalizada pelo físico francês Léon Nicolas Brillouin (1889-1979), ao considerar os sólidos tri-dimensionais. Ainda em 1930³⁴, demonstrou que, em três dimensões, as superfícies de descontinuidades (no diagrama de energia (E) versus número de ondas (k)) para elétrons quase-livres, formam poliedros no espaço dos momentos lineares (p) - as famosas *zonas de Brillouin*³⁵. Demonstrou, também, que cada *zona* correspondia a um estado atômico individual. Ao representar a função E x k, em termos da massa "efetiva" m^* , observou que essa massa pode ser negativa (lembrar que $m^* = \hbar^2/d^2E/dk^2$).

Um outro aspecto sobre o comportamento de elétrons em metais foi obtido pelos físicos, o alemão Ralph de Laer Krönig (1904-) e o inglês Sir William George Penney (1909-), em 1931³⁶, ao encontrarem a solução analítica para um modelo uni-dimensional de um potencial de poço quadrado³⁷. Nessa solução, eles obtiveram uma relação entre a estrutura de bandas e o espectro de energia dos estados quânticos de elétrons em cristais.

Ainda em 1931³⁸, o físico Alan Harris Wilson deu novas e importantes contribuições para o desenvolvimento da Teoria de Bandas, enquanto participava do grupo de Heisenberg, em Leipzig. Ao estudar os trabalhos de Bloch e de Peierls, Wilson percebeu que a teoria de Bloch (segundo a qual os elétrons ligados fortemente poderiam mover-se através do metal), sugeria que todos os sólidos pudessem ser metais. Por outro lado, os trabalhos de Peierls sobre o *efeito Hall* indicavam, explicitamente, que uma banda cheia não conduzia corrente. Desse modo (ainda baseado nos trabalhos de Bloch e Peierls), Wilson apresentou a idéia de que elétrons quase-livres, como os da banda de valência³⁹ em átomos simples, poderiam formar camadas abertas ou fechadas. Além do mais, chegou ao curioso resul-

tado de que assim como é possível obter condução com elétrons ligados, é possível, também, obter condução com elétrons livres.

Tais resultados, levaram Wilson a fazer a distinção clara entre *condutores* e *isolantes*, definindo-os, respectivamente, como sólidos que apresentam a banda de energia parcialmente cheia e, completamente cheia de elétrons, elétrons esses que obedecem ao *princípio da exclusão de Pauli*⁴⁰, e à *estatística de Fermi-Dirac*⁴¹. Ainda para Wilson, os sólidos na Natureza, situados entre esses dois tipos - os chamados *semi-condutores*⁴² -, têm as bandas de energia ou quase cheias, ou quase vazias.

Muito embora Bloch tivesse (desde que fez sua tese de doutoramento em 1928), uma outra opinião sobre a classificação dos sólidos com relação à condutividade elétrica, qual seja, a de que a diferença entre condutores e isolantes era apenas quantitativa, pois dependia somente da facilidade com que um elétron poderia saltar de um átomo para outro, logo se convenceu das idéias de Wilson, as quais sumarizou-as em trabalho apresentado, também, em 1931⁴³. Neste trabalho, além de apresentar a diferença entre *condutor* e *isolante*, demonstrou que a presença de impurezas num semi-condutor faz aparecerem níveis de energia na banda proibida. A condutividade elétrica dos semi-condutores, como sendo devido à presença de impurezas, foi ainda estudada por Bloch e por Wilson, ainda em 1931⁴⁴. Tais estudos levaram ao modelo de *doadores* e *aceitadores*, conforme veremos a seguir.

Em seu trabalho sobre condutividade elétrica nos sólidos, Wilson⁴⁵ tratou os estados desocupados nas bandas de valência (que se formam em consequência da saída de elétrons para a banda de condução), como estados de energia dos elétrons. Contudo, foi Heisenberg quem, ainda em 1931⁴⁶, os tratou pela primeira vez como *buracos* ("holes") e com existência própria, isto é, uma entidade física carregada positivamente. Com efeito, ao descrever uma "lacuna" por intermédio de uma função de onda complexa conjugada, demonstrou que as vacâncias ("lacunas") próximas ao topo da banda de valência, se comportavam exatamente como se fossem elétrons carregados positivamente, sob a ação de um campo elétrico externo⁴⁷.

Vejamos, agora, como se desenvolveu o modelo de

doadores e aceitadores nos semi-condutores. Em seu segundo trabalho escrito em 1931⁴⁸, Wilson estudou as propriedades condutiva e óptica do óxido cúprico (OCu) e observou que, enquanto esse óxido apresentava uma banda de energia para a absorção óptica como sendo da ordem de 2 volts, a sua energia de excitação elétrica era de apenas 0.6 volts, concluindo então, que “essa condutividade era devido à presença de impurezas”. Para Wilson, tal condutividade era devido ao elétron associado à impureza, cuja energia situava-se na banda proibida próxima à banda de condução, de modo que ele poderia ser excitado termicamente até essa banda. A condutividade de semi-condutores pela presença de impurezas intrínsecas (*defeitos*) em sua rede cristalina (ou mesmo pela ausência (*vacâncias*) de átomos do próprio cristal em sua estrutura de rede), também foi observada em experiências realizadas por Peierls, em 1932⁴⁹, e por Schottky, em 1933⁵⁰.

Os tipos de experiências realizadas por Wilson, Peierls e Schottky sobre semi-condutores, na primeira metade da década de 1930, foram ampliadas e modificadas⁵¹ por toda essa década e na década de 1940, principalmente com o Silício (Si) e o Germânio (Ge)⁵². Ao ser desenvolvida a técnica de *dopagem*, ou seja, a dissolução de traços de materiais quimicamente diferentes nesses dois tipos de semi-condutores, foi possível torná-los condutores. Porém, dependendo da “impureza” utilizada, tais semi-condutores comportavam-se diferentemente, com relação à condução. Por exemplo, o Ge e o Si são elementos químicos de valência 4. Por sua vez, o Fósforo (P) e o Arsênio (As), têm valência 5⁵³. Assim, se o Ge (ou Si) for “contaminado” (dopado) com impureza do tipo P (ou As), o elétron extra correspondente será responsável pelas propriedades condutoras do Ge (ou do Si) que, neste caso, recebe o nome de *semi-condutor tipo-n*, onde *n* significa que o *portador de carga* é *negativo*⁵⁴.

Por outro lado, se o Ge (ou Si) for “contaminado” com uma impureza cuja valência é menor do que a desses elementos químicos, a ausência do elétron do átomo inserido no cristal semi-condutor cria um sítio vazio (*lacuna* - “hole”) para o qual se dirige um elétron vizinho daquele cristal. Por sua vez, para esse novo *buraco*, se dirige um novo elétron e, assim sucessivamente. Portanto, tudo se passa como se o *buraco* caminhasse no

semi-condutor, semelhantemente a uma *carga positiva*. Por exemplo, isso acontece se o Ge (ou Si) for *dopado* com átomos de valência 3, tais como o Gálio (Ga)⁵⁵. Nesse caso, o semi-condutor resultante recebe o nome de *semi-condutor tipo-p*, onde *p* significa que o *portador de carga* é *positivo*⁵⁶.

A importância tecnológica dos semi-condutores surgiu quando o físico inglês-norte-americano William Bradford Shockley (1910-1989; PNF, 1956), trabalhando na Bell, em 1945, descobriu que um cristal de Ge contendo traços de uma determinada impureza funcionava como *retificador*. Desse modo, podia controlar os elétrons móveis no interior desse tipo de semi-condutor, com um campo elétrico externo⁵⁷. Para explicar esse resultado, o físico norte-americano John Bardeen (1908-1991; PNF, 1956; PNF, 1972), que também trabalhava na Bell, propôs uma teoria segundo a qual tal resultado era devido a “armadilhas” (*traps*) superficiais.

Para controlar os elétrons no interior de um semi-condutor, Brattain e Gibney usaram um eletrólito para aplicar um campo elétrico à superfície do material utilizado. Em 1947, Bardeen e Brattain imergiram uma peça de Ge em um eletrólito e descobriram que poderiam fazer passar uma corrente elétrica através de uma material de alta resistência, fenômeno esse que passou a ser conhecido como *efeito transistor*⁵⁸. Em 27 de dezembro de 1947, esses dois cientistas usaram esse efeito para construir o *transistor de pontas* (“bigode de gato”) constituído de uma *base* de Germânio *tipo-n*, na qual se apoiam dois finos contatos metálicos. Um dos contatos é polarizado para a frente em relação à *base*, compondo o chamado *emissor*. O segundo contato metálico apresenta uma polarização reversa, e constitui-se no *coletor*. Com tal dispositivo, verificaram que a variação da corrente no emissor causava uma variação igual ou maior no coletor; isto indicava que ele poderia funcionar como um *amplificador*.

Em janeiro de 1948, Shockley inventou o *transistor de junção*, constituído por um “sandwich” de semi-condutores do tipo *n-p-n* ou *p-n-p*. Esse novo dispositivo evitava os importunos contatos metálicos do *transistor de pontas*, bem como demonstrava que a *amplificação* e a *retificação* ocorriam também no interior dos semi-condutores, e não apenas em sua superfície⁵⁹. É oportuno esclarecer que Bardeen, Brattain e Shockley

ganharam o Prêmio Nobel de Física de 1956 pela invenção do *transistor*.

Uma outra importante descoberta para o desenvolvimento da tecnologia dos semi-condutores foi realizada pelo físico japonês Leo Esaki (1925- ; PNF,1973), e se relacionou com o tunelamento de elétrons numa junção p-n de Germânio⁶⁰. O interesse de Esaki pelo tunelamento ocorreu por ocasião em que trabalhou em sua tese de doutoramento, defendida na Universidade de Tóquio, em 1949. Mais tarde, em 1957, quando dirigia um grupo de pesquisas na Sony Corporation, começou a estudar com mais detalhes o *efeito túnel* em um diodo (junção) p-n de Ge. Desse modo, usando uma junção bastante estreita (cerca de 100 angstroms), e com uma alta dose de impureza dopada, observou que esse diodo apresentava uma polaridade oposta à de um diodo normal e, portanto, havia uma região de *resistência negativa*. (É oportuno esclarecer que essa resistência é *dinâmica*; porém, nessa mesma região a resistência *estática* é *positiva*.) Estava, assim, descoberto, o que passou a ser conhecido como *diodo Esaki*, dispositivo que abriu um novo campo de pesquisas em semi-condutores e tornou, com isso, possível a tecnologia para estudar detalhes da Física do Estado Sólido de alta sensibilidade, cuja principal aplicação ocorreu nos circuitos de alta-velocidade usados em computadores velozes⁶¹.

Um outro dispositivo que contribuiu para o desenvolvimento da tecnologia dos semi-condutores (e ainda baseado no *efeito túnel*), foi a construção do *diodo Zener*. Com efeito, em 1934⁶², Clarence M. Zener (1905-1993) desenvolveu a teoria do colapso (*breakdown*) dos dielétricos sólidos, segundo a qual um campo elétrico forte excita elétrons diretamente da banda de valência para a banda de condução, através de um processo do tipo *efeito túnel*. Assim, baseado nesse *efeito Zener*, foi construído um diodo com uma junção p-n com alta concentração de impurezas, por *dopping*, em ambos os lados da mesma. Esse *diodo Zener* atua como um retificador até que lhe seja aplicada uma voltagem reversa, decorrente da alta concentração de um campo elétrico em seu interior. Quando essa voltagem atinge o valor da chamada *voltagem de colapso Zener*, o diodo passa então a conduzir. Por essa razão, esse tipo de diodo é usado em circuitos que operam com "voltagens-limite"⁶³, tais como: reguladores de voltagem em fontes

estabilizadoras.

Ao concluirmos esta Crônica da Teoria de Bandas, façamos um breve comentário sobre a evolução dos transistores. O *transistor de junção* inventado por Shockley é um *transistor bipolar*, já que há fluxo de portadores (elétrons e "buracos"), tanto em maioria, como em minoria. Posteriormente, foram inventados os *transistores unipolares*, nos quais a corrente é devida apenas ao fluxo da maioria dos portadores. Esses transistores, chamados de *transistores de efeito de campo* (*FET - Field Effect Transistor*), são de dois tipos: *junction FET (JFET)* e o *insulated - gate FET (IGFET)* ou *MOSFET - Metal Oxide Semiconductor FET*. Nesses transistores a corrente flui através de um estreito canal (*gate*) entre dois eletrodos e vai de uma região chamada *fonte (source)* a uma outra chamada *sorvedouro (drain)*. No JFET, o *gate* consiste de materiais semi-condutores de relativa baixa condutividade, "sandwichado" entre duas regiões de alta condutividade e de polaridade oposta. No MOSFET (IGFET), o *gate* é "sandwichado" por duas regiões altamente dopadas e de polaridade também oposta, formando a *fonte* e o *sorvedouro*, respectivamente⁶⁴.

Um outro derivado do transistor foi o *thyristor*, dispositivo constituído por quatro camadas semi-condutoras (p-n-p-n) com dois, três ou quatro terminais externos. Dentre tais dispositivos, o mais comum é o retificador controlado de Silício (*Silicon-Controlled Rectifier - SCR*), largamente utilizado como componente de dispositivos controladores de velocidades de motores, níveis de líquidos, temperaturas e pressões. Esse dispositivo é análogo ao *thyatron* (inventado na década de 1920), que é um tubo com gás selecionado (vapor de mercúrio ou gás inerte), de catodo-quente, cuja grade controla somente a partida da corrente e produz o *efeito "gatilho" (trigger effect)*. O potencial normal da grade é negativo em relação ao catodo, impedindo, portanto, o fluxo de elétrons para o anodo e, conseqüentemente, estimulando a descarga elétrica no gás. Num determinado instante previamente escolhido, o potencial da grade é aumentado e a descarga é desencadeada, iniciando-se, então, um grande fluxo de corrente através do tubo. Em virtude disso, diz-se que esse potencial de grade "engatilha" a descarga. O *thyatron* é usado como retificador e inversor, convertendo corrente alternada (AC)

em corrente direta ou contínua (DC), e vice-versa⁶⁵.

A tecnologia dos transistores revolucionou a construção de circuitos eletrônicos, graças ao seu pequeno tamanho e baixa perda de calor. Em consequência disso, eles foram utilizados em receptores de rádio e de televisão, equipamentos de áudio de alta-fidelidade, aparelhos auditivos, etc., provocando uma verdadeira revolução no cotidiano do Homem no planeta Terra. Apesar do pequeno tamanho dos transistores, a tecnologia dos semi-condutores prosseguiu no sentido de obter a *miniaturização*; esta foi obtida a partir da década de 1970, de três maneiras: o *circuito sólido*, o *micromódulo* e o *microcircuito*.⁶⁶ Nesses dispositivos, basicamente, os componentes ativos (diodos e transistores) e passivos (resistores e capacitores) de um circuito são construídos de finas películas de materiais semi-condutoras e reunidas numa peça sólida e única, chamada genericamente de *chip* (*lasca*, em inglês). A característica principal de tais dispositivos é a de que não há neles, nem soldas e nem fios, que possam se soltarem ou se partirem, e em suas dimensões (da ordem de mm^2) podem ser reunidos milhões daqueles componentes⁶⁷.

Notas e Referências

1. BASSALO, J. M. F. 1993a. *A Crônica da Física do Estado Sólido: I. Do tubo de Geissler às válvulas a vácuo*. Rev.Bras.Ens.Fis., 15, 127-138.
2. BASSALO, J. M. F. 1992b. *A Crônica da Física do Estado Sólido: II. Teoria dos Metais*. Rev.Bras.Ens.Fis., 15, 139-152.
3. BASSALO (1993a), op. cit.
4. Nos cristais, os elétrons são arrumados em certas regiões denominadas de *bandas de energia*, separadas por outras regiões nas quais as órbitas eletrônicas não existem. Estas regiões são conhecidas como *bandas proibidas* (*forbidden bands*) e resultam da interação dos elétrons com os íons do cristal, conforme veremos no decorrer desta Crônica. (KITTEL, C. 1971. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons, Inc.)
5. BLOCH, F. 1928. *Z. Phys.*, 52: 555.
6. HODDESON, L. H. and BAYM, G. 1980. *Proc. Roy. Soc., London A* 371: 8; BASSALO (1993b), op. cit.
7. Sobre o conceito de temperatura de Debye, veja-se BASSALO (1993b), op. cit.
8. BLOCH, F. 1930. *Z. Phys.*, 59: 208.
9. HODDESON and BAYM, op. cit.
10. BETHE, H. A. 1928. *Ann. Phys.*, 87: 55.
11. A hipótese ondulatória do elétron foi apresentada pelo físico francês, o Príncipe Louis-Victor de Broglie (1892-1987; PNF, 1929), em 1924, ao propor que o movimento do elétron em uma órbita atômica é guiado por uma *onda-piloto*, cujo comprimento de onda (λ) é relacionado ao seu momento linear p ($p = mv$) pela expressão: $\lambda = h/p$, onde h é a *constante de Planck*. (BASSALO, J. M. F. 1987. *Crônicas da Física*. Tomo 1. GEU/UFPA.)
12. DAVISSON, C. J. and GERMER, L. H. 1927. *Phys. Rev.*, 30: 705.
13. HODDESON, L. H., BAYM, G. and ECKERT, M. 1987. *Rev. Mod. Phys.*, 59(1): 287.
14. EWALD, P. P. 1917. *Hand. Phys.*, 24: 191.
15. A idéia de que o cristal deveria ter uma estrutura de uma rede espacial foi concebida por Ewald, ao apresentar sua tese de doutoramento, na Universidade de Munique, em janeiro de 1912, sob a orientação de Sommerfeld. Nela estudou a passagem da luz por um cristal. Ao expor essa idéia ao físico alemão Max Felix Theodor von Laue (1879-1960; PNF, 1914), ele conjecturou que efeitos de interferência poderiam ser produzidos se ondas eletromagnéticas de comprimento de onda extremamente curto fossem espalhadas por um cristal. Com essa idéia em mente, e auxiliado pelos físicos alemães Walther Friedrich (1883-1935) e Paul Knipping (1883-1935), von Laue realizou, em 21 de abril de 1912, a célebre experiência sobre difração de raios-X por cristais, na qual chegou a calcular o espaçamento entre sítios da rede cristalina

como sendo da ordem de um angstrom. (Em 1900, Sommerfeld encontrou o valor de 10^{-8} cm para o comprimento de onda dos raios-X, em seu estudo sobre a difração desses raios. Em 1912, demonstrou teoricamente que esse comprimento de onda era da ordem de 4×10^{-9} cm.) A experiência de von Laue e colaboradores permitiu que os físicos ingleses Sir William Henry Bragg (1862-1942; PNF, 1915) e seu filho Sir William Lawrence Bragg (1890-1971; PNF, 1915) em 1912 e 1913, a utilizassem como nova técnica para estudar a estrutura dos cristais, deduzindo para isso uma equação conhecida como a *lei de Bragg*: $2d \sin(\theta) = m\lambda$ ($m = 1, 2, 3, \dots$), onde d é a distância entre planos da rede, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada (raios-X), θ é o ângulo de incidência da radiação com o plano da rede, e m é a posição da figura de difração formada pelo espalhamento dos raios-X pelo cristal. É oportuno dizer que Ewald desenvolveu um método gráfico para resolver essa equação de Bragg, as conhecidas *esferas de Ewald*, bem como estudou teoricamente os efeitos de difração observados por von Laue. Tais estudos foram apresentados em seu já referido artigo de 1917. (HERMANN, A. 1979. *La Nueva Física*. Inter Naciones Bonn-Bad Godesburg; MEHRA, J. and RECHENBERG, H. 1982. *The Historical Development of Quantum Theory*, Volumes 1 e 2. Springer-Verlag; ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. Micropaedia, Volume 4. The University of Chicago, 1988.)

16. HODDESON, BAYM and ECKERT, op. cit.

17. HODDESON, BAYM and ECKERT, op. cit.

18. HALL, E. H. 1879. *Am. J. Math.*, 2: 287; 1880. *Am. J. Sci.*, 19: 200; *Phil. Mag.*, 9: 225.

19. Em 1980 (*Phys. Rev. Lett.*, 45: 494), o físico alemão Klaus von Klitzing (1943- ; PNF, 1985), auxiliado pelos físicos, o também alemão Gerhard Dorda e o inglês Michael Pepper observou em um transistor de Silício do tipo MOSFET, que em baixas temperatu-

ras e altos campos magnéticos, a *resistência Hall* é quantizada em unidades de h/e^2 , onde h é a constante de Planck, e é a carga do elétron e $i (=1, 2, 3, \dots)$ é um número quântico apropriado. Observeu, também, que essa resistência quantizada se relaciona com a *constante de estrutura fina* - α através da relação: $R_H \alpha = \mu_0 c/2$, onde μ_0 é a permeabilidade do vácuo, c é a velocidade da luz no vácuo e $\alpha = \mu_0 c e^2/2h \approx 1/137$. (STORMER, H. L. and TSUI, D. C. 1983. *Science*, 220(4603): 1241.)

20. BASSALO (1993b), op. cit.

21. PEIERLS, R. E. 1929a. *Z. Phys.*, 53: 255; 1929b. *Phys. Z.*, 30: 273.

22. Em 1892, o físico holandês Hendrik Antoon Lorentz (1853-1928; PNF, 1902) demonstrou que a força exercida por um campo eletromagnético (\vec{E}, \vec{B}) sobre uma carga eletricamente carregada q que se desloca com a velocidade \vec{v} , é dada por: $\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}/c)$. (TERRADAS, E. y ORTIZ, R. 1952. *Relatividad*, Espalsa-Calpe Argentina, S. A.; WHITTAKER, Sir E. 1951. *A History of the Theories of Aether and Electricity: The Classical Theories*. Thomas Nelson and Sons Ltd.)

23. Em 1872, o físico austríaco Ludwig Edward Boltzmann (1844-1906) estudou a evolução temporal da função distribuição de velocidades das partículas de um gás, obtendo com esse estudo a famosa *equação de transporte de Boltzmann*. (SALINAS, S. R. A. 1982. *Cad. Hist. Fil. Ciênc.*, 3: 28; ZIMAN, J. M. 1972. *Principles of the Theory of Solids*. Cambridge University Press.)

24. HODDESON, BAYM and ECKERT, op. cit.

25. PEIERLS, R. E. 1929. *Ann. Phys. (Leipzig)*, 3: 1055.

26. O *processo Umklapp* (do alemão: girar sobre) ou simplesmente *processo - U*, ocorre quando na interação entre três fónons (quanta da excitação acústica do cristal), os seus momenta ($\hbar \vec{k}_1, \hbar \vec{k}_2, \hbar \vec{k}_3; \vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3 =$ vetores de onda) satisfazem à relação: $\hbar \vec{k}_1 + \hbar \vec{k}_2 =$

- $\hbar \vec{k}_3 + \hbar \vec{g}$, onde \vec{g} é o vetor de onda de lattice recíproco. No caso em que $\vec{g} = 0$, tem-se o processo normal ou processo - N. (No primeiro caso, diz-se que o elétron é "umklapado".) (KITTEL, op. cit.; ZIMAN, op. cit.)
27. HODDESON, BAYM and ECKERT, op. cit.
 28. PEIERLS, R. E. 1930. *Ann. Phys. (Leipzig)*, 4: 121.
 29. A existência de *descontinuidades* no espectro de energia dos elétrons nos cristais já havia sido observada por M. J. O. Strutt, em 1928 (*Ann. Phys. (Leipzig)*, 86: 319) ao utilizar as *funções de Mathieu* para o potencial senoidal em uma dimensão. (O matemático francês Emile-Léonard Mathieu (1835-1890), em 1868, tratou as vibrações de uma membrana elíptica usando coordenadas cilíndricas elípticas. As funções apropriadas para resolver a equação de onda dessas vibrações (e nessas coordenadas apropriadas), foram então chamadas de *funções de Mathieu*.) (KLINE, M. 1972. *Mathematical Thought from Ancient to Modern Times*. Oxford University Press; HODDESON, BAYM and ECKERT, op. cit.)
 30. LEIGHTON, R. B. 1959. *Principles of Modern Physics*. McGraw-Hill Book Company, Inc.; HODDESON, BAYM and ECKERT, op. cit.
 31. Experiências análogas às de Davisson-Germer (1927), na qual ficou caracterizado o aspecto ondulatório do elétron, foram também realizadas, em 1928, na Inglaterra, pelo físico inglês Sir George Paget Thomson (1892-1975; PNF, 1937); na Alemanha por A. Rupp; no Japão por S. Kikuchi; e na União Soviética por P. Tartakovsky. (BASSALO (1987), op. cit.)
 32. MORSE, P. M. 1930. *Phys. Rev.*, 35: 1310.
 33. HODDESON, BAYM and ECKERT, op. cit.
 34. BRILLOUIN, L. N. 1930a,b. *Comp. Rend. Acad. Sci.*, 191: 198; 292; 1930c. *J. Phys. Radium I*: 377.
 35. Mais tarde, em 1933/34, o físico húngaro-norte-americano Eugene Paul Wigner (1902-; PNF, 1963) e F. Seitz (*Phys. Rev.*, 43: 804; 46: 509) ao estudarem a estrutura de bandas do sódio, introduziram um novo conceito de *cela (célula) de rede primitiva (Primitive Lattice Cell)*, assim definida: 1) a partir de um dado ponto da rede, constroem-se linhas ligando esse ponto a todos os pontos vizinhos; 2) no ponto médio dessas linhas e normais às mesmas, traçam-se novas linhas ou planos. O menor volume envolvido nessa construção é a conhecida *cela ou célula de Wigner-Seitz*. Desse modo, demonstraram que uma *zona de Brillouin* é definida como uma célula de Wigner-Seitz na rede recíproca. Os outros conceitos de celas já conhecidos eram, por exemplo: *cúbico de corpo-centrado (body-centered cubic (B.C.C.))* e *cúbico de face-centrada (face-centered cubic (F.C.C.))*. (KITTEL, op. cit.; ZIMAN, op. cit.)
 36. KRÖNIG, R. and PENNEY, W. G. 1931. *Proc. Roy. Soc. London 130A*: 499.
 37. O potencial periódico de poço quadrado já havia sido estudado no contexto da Física Clássica por Balthasar van der Pol (1889-1959) e Strutt, em 1928 (*Phil. Mag.*, 5: 18). (HODDESON, BAYM and ECKERT, op. cit.)
 38. WILSON, A. H. 1931a. *Proc. Roy. Soc. London 133A*: 458; 1931b. *134A*: 277.
 39. A idéia de *valência* foi introduzida em 1868, com o objetivo de explicar a capacidade de combinação dos elementos químicos, através de regras empíricas. Por essa razão, a valência de muitos elementos variavam em diferentes compostos. A primeira explicação satisfatória para esse conceito foi apresentada pelo químico norte-americano Gilbert Newton Lewis (1875-1946), em 1916, ao apresentar a idéia de que a ligação (combinação) química entre átomos, se devia a um par de elétrons que era compartilhado pelos mesmos. Nesse mesmo ano de 1916, porém um

pouco antes, o físico alemão Walther Kossel (1888-1956), formulou a idéia de que os elétrons das camadas externas do modelo atômico proposto pelo físico dinamarquês Niels Henrik David Bohr (1885-1962; PNF, 1922), em 1913, eram os responsáveis pela valência: os chamados *elétrons de valência*. Segundo Kossel, os átomos podem perder ou receber elétrons dessa *camada de valência*, e os íons resultantes - *cation* (+) e *anion* (-) - se unem na ligação química através da força de atração eletrostática coulombiana. Essas idéias de Kossel e de Lewis foram sistematizadas graças aos trabalhos do químico e físico norte-americano Irving Langmuir (1881-1957; PNQ, 1932), em trabalhos realizados entre 1919 e 1921. Assim, basicamente, a ligação química pode ser feita por: *eletrovalência*, isto é, pelo compartilhamento de pares de elétrons entre átomos combinados; ou por *covalência*, através da atração eletrostática entre íons, isto é, átomos que perderam (*cations*) ou receberam (*anions*) elétrons. O completo entendimento da ligação química ocorreu graças ao desenvolvimento da Mecânica Quântica (1926-1928), com a teoria dos *orbitais moleculares* desenvolvida pelo químico norte-americano Linus Carl Pauling (1901-1994; PNQ, 1954; Prêmio Nobel da Paz, 1962) e apresentada em seu famoso livro: *A Natureza da Ligação Química*, de 1939. (ASIMOV, I. 1984. *The History of Physics*. Walker and Company; KAUFMAN, G. B., KOHLER, R. E. IN: *Dictionary of Scientific Biography*. Charles Scribner's Sons, 1981; ENCYCLOPAEDIA BRITANICA. Micropaedia, Volumes 7 e 12. The University of Chicago, 1988.)

40. Em 1925, Pauli apresentou seu *princípio da exclusão* segundo o qual dois elétrons em um mesmo nível de energia não podem ter os mesmos números quânticos ou, equivalentemente, dois elétrons nunca podem se mover na mesma trajetória com velocidades iguais. Assim, esse princípio aplicado aos sólidos

(metais e isolantes) significa dizer que seus elétrons livres têm velocidades situadas entre zero e uma velocidade máxima, velocidades que são relacionadas ao comprimento de onda de de Broglie associado: $\lambda = h/mv$. Desse modo, sob esse ponto de vista quântico, em um isolante as ondas de broglie associadas aos elétrons livres formam *ondas estacionárias*, significando dizer que não há uma direção particular de movimento para o elétron; nos metais, a onda de broglie correspondente aos movimentos dos elétrons é *progressiva*. (MOTT, N. 1967. *Scient. Am.*, 217: 80.)

41. Sobre esse tipo de estatística, veja-se: BAS-SALO (1993b), op. cit.
42. À época, a idéia da existência de *semi-condutores* começou a ser formulada. Por exemplo, em 1927, H. J. Seemann havia demonstrado que o silício metálico, quando recoberto com uma camada de óxido, poderia apresentar aumento de condutividade. Essa mesma conclusão foi também apresentada por A. Schulze, em 1931. Contudo, antes, em 1928, E. Grüneisen afirmou que os *semi-condutores* eram uma classe de sólidos que apresentavam uma pequena resistência como função da temperatura. (HODDESON, BAYM and ECKERT, op. cit.)
43. BLOCH, F. 1931. *Phys. Z.* 32: 881.
44. WILSON (1931b), op. cit.
45. Foi Wilson quem, pela primeira vez, calculou as funções de onda e os estados de energia da banda de onda *p*. Bloch havia calculado apenas a de onda *s*. O estado condutor dos alcalinos terrosos foi demonstrado por Wilson como sendo devido à sobreposição (*overlapping*) entre as ondas *s* e *p*. (HODDESON, BAYM and ECKERT, op. cit.)
46. HEISENBERG, W. 1931. *Ann. Phys. (Leipzig)*, 10: 888.
47. O conceito de *lacuna* utilizado por Heisenberg não era novo em Física. Antes, em 1930 (*Proc. Roy. Soc., London 133A*: 360), o físico inglês Paul Adrien Maurice Dirac

(1902-1984; PNF, 1933) formulou o conceito de *lacuna* ao desenvolver a Eletrodinâmica Quântica. Tal conceito representava uma vacância no "mar" de elétrons com energia negativa. Maiores detalhes sobre o assunto, vejam-se: BASSALO, J. M. F. 1990. *Crônicas da Física*, Tomo 2. GEU/UFGA; HODDESON, BAYM and ECKERT, op. cit.

48. WILSON (1931b), op. cit.

49. PEIERLS, R. E. 1932. *Erygeb. Exakten Naturwiss.*, 11: 264.

50. As experiências realizadas pelo físico suíço-alemão Walter Schottky, em colaboração com F. Waibel (*Phys. Z.* 34: 858 (1933)), relacionavam-se, também, com óxido cúprico. (SPANGENBERG, K. R. 1957. *Fundamentals of Electron Devices*. McGraw-Hill Book Company, Inc.; HODDESON, BAYM and ECKERT, op. cit.)

51. Um outro conceito em Física do Estado Sólido decorrente das impurezas induzidas nos cristais, foi proposto pelo físico alemão Robert Wichard Pohl (1884-1976), em 1937 (*Phys. Soc. Proc.*, 49: 3). Trata-se do conceito de *centro de cor*. Pohl e seus colegas da Universidade de Göttingen diluíram potássio (K) em um cristal transparente de cloreto de potássio (KCl) aquecido em vapor alcali. O átomo extra de K ocupa um lugar vago nesse cristal e que, contudo, deveria ser ocupado por um íon de Cloro, já que o KCl pertence à classe dos cristais iônicos, isto é, cristais que apresentam sítios (vacâncias) com elétrons vagando neles. Tais elétrons dão cor a esses cristais, ao absorver certos comprimentos de onda de luz. Desse modo, Pohl chamou essas vacâncias de *centros F* (*Farbezentren*), pois em alemão *Farbe* significa cor. Para maiores detalhes sobre *centros de cor*, vejam-se: ALENCAR, P. T. S. 1975. *Tese de Mestrado*. DFPUC/RJ; KITTEL, op. cit.; MOTT, op. cit.; SPANGENBERG, op. cit.; ZIMAN, op. cit.

52. Durante a época da Segunda Guerra Mundial (1939-1945), as propriedades semi-

condutoras do Silício e do Germânio foram estudadas por vários cientistas, dentre os quais destacam-se: F. Seitz, da Universidade da Pensilvânia, e R. S. Ohl e J. H. Scaff, dos laboratórios da Bell Telephones.

53. A distribuição dos elétrons nos átomos é feita tendo em vista o valor de sua energia, valor que depende dos números quânticos: n (número quântico principal), ℓ (número quântico orbital), m (número quântico magnético) e s (número quântico de spin). Esses números têm os seguintes valores: $n = 1, 2, 3, \dots$; $\ell = 0, 1, \dots, n-1$; $m = -\ell, -(\ell-1), \dots, 0, \dots, +(\ell-1), +\ell$; $s = +1/2$ e $s = -1/2$. Por razões históricas, que vem do estudo da Espectroscopia, os valores de ℓ assumem nomes próprios. Por exemplo: $\ell = 0$ é representado por s (onda s), $\ell = 1$, por p (onda p); $\ell = 2$, por d (onda d) e, a partir de $\ell = 3$, segue o alfabeto a contar de e . Além do mais, enquanto o número ℓ representa a órbita do elétron, m representa a quantização do plano dessa mesma órbita, ou seja, para uma dada órbita ℓ , existem $2\ell + 1$ planos para a mesma. Por fim, em cada um desses planos, o elétron pode estar com o spin para cima (up), para o qual $s = +1/2$, ou para baixo ($down$), em que $s = -1/2$. Desse modo, a distribuição dos elétrons em um átomo obedece ao *princípio da exclusão de Pauli* (dois elétrons não podem ter os mesmos números quânticos, isto é, ter a mesma energia numa determinada órbita) e segue à notação: $n\ell^N$, onde N é o número de elétrons em cada órbita. Por exemplo, para $n = 1$, tem-se $\ell = 0$ ($m = 0$), então o nível $1s$ só pode ser ocupado por 2 elétrons, um com spin up e o outro com o spin $down$. Assim, o nível é representado por: $1s^2$. Para $n=2$, tem-se $\ell = 0$ ($m = 0$) e $\ell = 1$ ($m = -1, 0, +1$). Ora, como cada m admite dois elétrons com spin para cima e para baixo, respectivamente, teremos: $2p^6$, e assim sucessivamente. Usando-se essa regra, a distribuição dos elétrons no Ge, Si, P e As, tem os seguintes aspectos - ${}_{32}\text{Ge}$: $1s^2; 2s^2, 2p^6; 3s^2, 3p^6,$

$3d^{10}, 4s^2, 4p^2 - {}_{14}\text{Si}: 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^2 - {}_{15}\text{P}: 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^3 - {}_{33}\text{As}: 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^3$. Por essa distribuição, é fácil ver porque a valência (número de elétrons da última órbita) é 4 para Ge e Si, e 5 para P e As. (É oportuno esclarecer que a distribuição de elétrons não segue simplesmente as camadas na ordem crescente de n e ℓ . Por exemplo, no K o último elétron ocupa o nível $4s$ e não o $3d$, isto é - ${}_{19}\text{K}: 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^1$. Isto decorre do fato de que a energia em $4s$ é menor do que em $3d$.) BEISER, A. 1969. *Conceitos de Física Moderna*. Editora Polígono; EISBERG, R. M. e RESNICK, 1979. *Física Quântica*. Editora Campus.)

54. Para o Ge, o "gap" de energia (*banda proibida* - ϵ_g) entre as bandas de valência e de condução vale $\epsilon_g = 0.67$ eV, para $T = 300$ K. Para o Si tem-se: $\epsilon_g = 1.14$ eV, ainda para $T = 300$ K. Assim, quando o Ge é dopado com As, aparecem níveis de energia na *banda proibida* que distam 0.013 eV do topo inferior da *banda de condução*. (Para efeito de comparação, nessa mesma temperatura ambiente ($T = 300$ K), a energia térmica $kT \approx 0.025$ eV.) (KITTEL, op. cit.)
55. Para o Ga, sua distribuição eletrônica é - ${}_{31}\text{Ga}: 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^1, 4p^1$. (BEISER, op. cit.)
56. Para o Ge dopado com Ga, os níveis de energia que aparecem na *banda proibida* distam 0.011 eV do topo da *banda de valência*.
57. Ao doutorar-se, em 1936, no Instituto de Tecnologia da Califórnia (CALTECH), Shockley foi convidado por Merrin J. Kelly para trabalhar na Bell, naquele mesmo ano de 1936. Nesse laboratório, conheceu o físico sino-norte-americano Walter Houser Brattain (1902-1987; PNF, 1956) que trabalhava com retificadores de óxido de cobre. À época, um dos problemas que era motivo de pesquisa na Bell relacionava-se com as limitações das válvulas a vácuo, tais como: dimensões grandes; tempo de vida média

curto, alto consumo de energia, fragilidade e, principalmente, sua dificuldade de operar com frequências de radar. Em virtude disso, Shockley passou a realizar experiências, a partir de 1936, no sentido de construir um dispositivo eletrônico semi-condutor que fosse capaz de amplificar e retificar sinais eletromagnéticos. As primeiras experiências realizadas nesse sentido por Brattain, redundaram em fracasso. Além do mais, a Segunda Guerra Mundial interrompeu esse trabalho, já que ele foi cooperar com a "pesquisa de guerra", na Universidade de Columbia. Após o término dessa Guerra, em 1945, Shockley retomou suas pesquisas sobre semi-condutores e, ainda em 1945, fez a descoberta neste trabalho. (WEBER, R. L. 1980. *Pioneers of Science: Nobel Prize Winners in Physics*. The Institute of Physics, Bristol and London; *Os Cientistas*, volume 3. Abril Cultural, 1972; ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. Micropaedia, volume 10. The University of Chicago, 1988.)

58. A palavra *transistor* deriva da frase inglesa: *TRANSfer-ResISTOR*. (ASIMOV, op. cit.)
59. ORSINI, L. Q. 1963. *Circuitos Eletrônicos*. Edgard Blücher Editor; SPANGENBERG, op. cit.; WEBER, op. cit.
60. Em trabalhos realizados entre 1928 e 1929, o físico alemão Lothar Wolfgang Nordheim (1899- ?) observou que alguns elétrons no metal poderiam "atravessar a barreira de potencial" representada pela superfície desse próprio metal, mesmo se tivesse energia menor que a altura máxima dessa barreira. (É oportuno registrar que, ainda em 1928, os físicos, o norte-americano Edward Uhler Condon (1902-1974) e o inglês Ronald Wilfrid Gurney (1898-1953) e, independentemente, o russo-norte-americano George Gamow (1904-1968) utilizaram, também, a idéia de transmissão de partículas por uma barreira - o hoje famoso *efeito tunel* -, para explicar o decaimento alfa radioativo. (KAPLAN, I. 1968. *Nuclear Physics*. Addison-

- Wesley Publishing Company, Inc.; BASALO (1993b), op. cit.)
61. WEBER, op. cit.; ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. Micropaedia, Volume 4. The University of Chicago, 1988.
 62. ZENER, C. M. 1934. *Proc. Roy. Soc.*, 145: 523.
 63. SPANGENBERG, op. cit.; ZIMAN, op. cit.; DICTIONARY OF PHYSICS, Warner Books Edition, 1985.
 64. DICTIONARY OF PHYSICS, op. cit.
 65. HANDEL, S. 1967. *The Electronic Revolution*. Penguin Books; HARNWELL, G. P. 1949. *Principles of Electricity and Electromagnetism*. McGraw-Hill Book Company; ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. Micropaedia, Volume 11; Macropaedia, Volume 18. The University of Chicago, 1988; DICTIONARY OF PHYSICS, op. cit.
 66. O *One-chip Calculator* foi construído em 1971; o *4-Bit Microcomputer on a Chip*, em 1972; o *16-Bit Microprocessor*, em 1976; o *16-Bit Microcomputer on a Chip*, em 1977. (Registre-se que o *Integrated Circuit* foi construído em 1959.) (CANNON, D. L. and LUECKE, G. 1979. *Understanding Microprocessors*. Texas Instruments Learning Center.)
 67. LARSEN, E. 1975. *Eureka!* Editorial Labor do Brasil, S.A.; CANNON and LUECKE, op. cit.; ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. Micropaedia, Volume 11. The University of Chicago, 1988; DICTIONARY OF PHYSICS, op. cit.

AGRADECIMENTOS. Agradeço à CAPES/MEC pela parcial ajuda financeira e aos meus amigos Orlando José Carvalho de Moura, Luiz Sérgio Guimarães Canela e Paulo de Tarso Santos Alencar, professores do Departamento de Física da Universidade Federal do Pará, pelas observações críticas feitas a este trabalho, e a minha mulher, Célia Coelho Bassalo, também professora da UFPA, pela leitura deste texto. Agradeço, também, ao Núcleo de Pesquisa e Pós-Graduação em Geofísica da UFPA, nas pessoas de meus amigos, os professores Carlos Alberto Dias, seu Diretor, e André Luiz Oliveira, seu Secretário-Executivo, pelo uso e ensino do editor de texto PCTEX, bem como pela impressão a laser deste texto. O seu conteúdo, contudo, é de minha inteira responsabilidade.