

NOTAS DE AULAS DE ESTRUTURA DA MATÉRIA

Prof. Carlos R. A. Lima

CAPÍTULO 13

SÓLIDOS

Primeira Edição – junho de 2005

CAPÍTULO 13 – SÓLIDOS

ÍNDICE

- 13-1- Estrutura dos Sólidos
- 13.2- Sólidos Amorfos e Vidros
- 13.3- Espalhamento de Bragg e Zonas de Brillouin
- 13.4- Modos Vibracionais de uma Rede Cristalina - Facultativo
- 13.5- Gás de Elétrons Livres em Metais
- 13.6- Modelo de Banda de Energia em Sólidos
 - 13.6.1- Origem das Bandas de Energia
 - 13.6.2- Massa Efetiva do Elétron no Cristal
 - 13.6.3- Funções de Bloch e Modelo de Kronig – Penney
 - 13.6.4- Funções de Onda de um Elétron num Potencial Periódico Geral – Facultativo
 - 13.6.5- Solução da Equação de Onda nas Fronteiras das Zonas de Brillouin - Facultativo
- 13.7- Metais, Isolantes e Semicondutores
- 13.8- Teoria de Semicondutores
- 13.9- Dispositivos Semicondutores
 - 13.9.1- Introdução
 - 13.9.2- Junção p-n
 - 13.9.3- Diodos
 - 13.9.4- Transistores

Nessa apostila aparecem seções, sub-seções e exemplos resolvidos intitulados como **facultativos**. Os assuntos que se referem esses casos, podem ser dispensados pelo professor durante a exposição de aula sem prejuízo da continuidade do curso de Estrutura da Matéria. Entretanto, é desejável que os alunos leiam tais assuntos e discutam dúvidas com o professor fora do horário de aula. Fica a cargo do professor a cobrança ou não dos tópicos facultativos.

Excluindo os tópicos facultativos, esse capítulo deve ser abordado no máximo em **6 aulas de quatro créditos**.

CAPÍTULO 13

SÓLIDOS

13.1 - Estrutura dos Sólidos.

Sólidos são materiais resistentes a forças de deformação. Um cristal é um tipo particular de sólido que apresenta uma simetria espacial bem definida. Sólidos que não apresentam uma estrutura cristalina regular são denominados de amorfos.

A energia potencial periódica de átomos em cristais regulares funcionam como pequenas barreiras de potencial, tal que, elétrons mais externos podem tunelar de um átomo para o outro. Esse efeito tem uma contribuição importante para ligação atômica nos sólidos que, algumas vezes, comportam-se como verdadeiras moléculas gigante. Essa característica peculiar de sólidos, resulta em estruturas bem definidas para os níveis de energia dos elétrons nesses materiais. Os estados definem bandas de níveis de energia com espaçamentos muito estreitos, separadas por regiões de energias proibidas denominadas de bandas de gap.

Poderia-se definir um sólido simplesmente como uma substância rígida. Entretanto, a rigidez pode ser observada em outras substâncias sob determinadas condições. Por exemplo, água no interior de uma seringa pode impor uma forte rigidez quando o êmbolo é pressionado. Na verdade, o que diferencia um sólido de um líquido, ou gás, é a habilidade que os sólidos tem de resistir às forças de cisalhamento. Essa resistência estaria associada ao fato de que cada partícula de um sólido é ligada por um poço de potencial de partículas vizinhas, do qual dificilmente poderia escapar. O conjunto de partículas assim dispostos forma o que se chama de rede cristalina e, as posições ocupadas por tais partículas são denominadas de sítios da rede cristalina.

Um cristal ideal é constituído por uma repetição infinita de uma mesma estrutura elementar. Nos cristais mais simples, tais como o cobre, a prata, o ferro e metais alcalinos, a unidade estrutural é representada por um conjunto de átomos ou por um grupo de moléculas, até cerca de 100 para cristais inorgânicos e 10000 para cristais de certas proteínas.

Considere-se a formação de uma estrutura sólida num plano a uma temperatura de zero absoluto ($T = 0K$).

Se os pequenos movimentos do zero absoluto forem desprezados, então, o primeiro par de átomos é formado por um dos átomos mantido no ponto de mínimo $-E$ de um potencial, por exemplo, de Lennard-Jones, do outro átomo a uma distância a entre eles. A mellhor posição para o terceiro átomo é tal que os três átomos formam um triângulo equilátero de lado a , como mostra a Fig. 13.1. A energia desse trio é $-3E$.

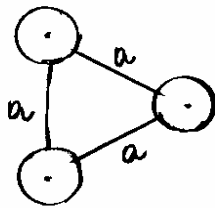


Fig. 13.1 - Três átomos com separação interatômica a , tal que a interação entre pares tem um mínimo de energia $-E$.

Um quarto átomo pode ser adicionado em qualquer uma das três posições possíveis, tal que seja mantida a uma distância a entre dois vizinhos. Seguindo esse processo, a estrutura deve ser construída numa forma hexagonal como mostra a Fig. 13.2.

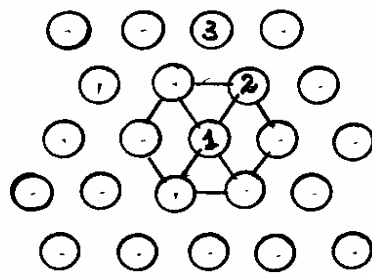


Fig. 13.2 - Rede hexagonal, ou triangular, em duas dimensões.

Note-se que cada partícula na estrutura é um centro de um hexágono tal que ela tem seis vizinhos. As partículas 1 e 2 são vizinhos mais próximos e as partículas 1 e 3 são vizinhos com segunda aproximação. A estrutura que tem esse tipo de formação é denominada de rede hexagonal ou, simplesmente rede triangular.

Considere-se a existência de N partículas numa rede hexagonal. A energia de interação de uma partícula e seus seis vizinhos é -6ϵ . Cada partícula está no centro de um hexágono tal que a energia total de todo o sistema, seria $-6\epsilon N$. Entretanto, olhando para um par de partículas na Fig. 13.2, nota-se que nessa energia total inclui-se a interação entre duas partículas duas vezes, uma quando uma partícula é centro do hexágono e outra quando a outra assume essa posição. Assim, o valor correto da energia total é metade do valor $-6\epsilon N$, isto é

$$E_t = -3\epsilon N \quad (13.1)$$

Essa é então a energia mais baixa para um potencial, como o de Lennard-Jones, para uma estrutura bidimensional com interações isotrópicas de uma rede hexagonal.

Considere-se agora a formação de estruturas cristalinas regulares em três dimensões.

Por exemplo, com o acréscimo de uma quarta partícula no elemento triangular bidimensional da Fig. 13.1, pode-se construir um tetraedro com uma estrutura primitiva regular tridimensional, como mostra a Fig. 13.3.

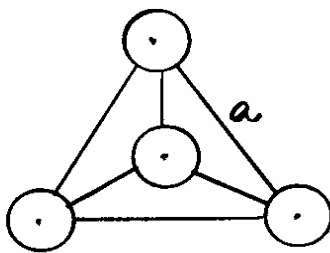


Fig. 13.3 - Tetraedro formado por quatro partículas igualmente espaçadas.

A construção de estruturas regulares a partir de estruturas primitivas tetraédricas é possível, desde que a estrutura seja montada por camadas independentes, com o objetivo de minimizar o volume intersticial entre partículas.

A Fig. 13.4 mostra uma camada com agrupamento compacto de partículas, representada por esferas, com centros indicadas por pontos A.

Uma segunda e idêntica camada de esferas pode ser superposta a esta, com seus centros marcados pelos pontos B ou, equivalentemente, sobre os pontos marcados por C.

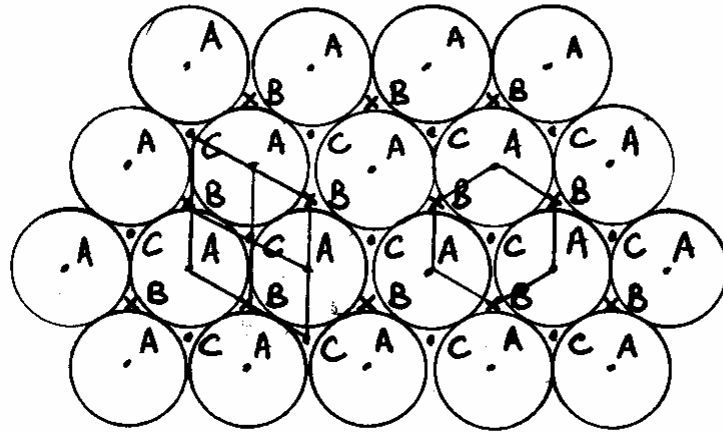


Fig. 13.4 - Camada com agrupamento compacto de partículas, representadas por esferas.

Se os centros da segunda camada estiverem sobre B, existem duas escolhas não equivalentes para a terceira camada. Ela poderá ser tal que as esferas estejam centradas em A ou em C. Se os centros estiverem em A, a sequência será ABABAB... e a estrutura resultante será denominada de hexagonal compacta (hcp). Se os centros estiverem em C, a sequência será ABCABCABC... e a estrutura resultante será denominada de cúbica de face centrada (fcc).

Um conjunto de pontos geométricos, representados por vetores posição \vec{r} , ilustrado na Fig. 13.5, formam uma rede cristalina se existem três vetores \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} , tal que, para quaisquer vetores \vec{r}_j e \vec{r}_k , tem-se

$$\vec{T} = \vec{r}_j - \vec{r}_k = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \quad (13.2)$$

Neste caso, as portas geométricas são as sítios da rede cristalina e \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} são vetores primitivos da rede cristalina, ou constantes de rede, que determinam sua periodicidade, representada pelo vetor \vec{T} .

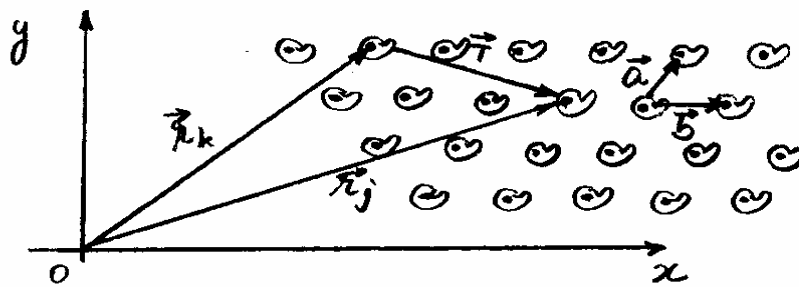


Fig. 13.5 - Representação espacial de uma rede cristalina, com o eixo z suprimido.

Um paralelepípedo formado por vetores primitivos \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , como mostra a Fig. 13.6, define o que se chama de Célula primitiva de Wigner-Seitz.

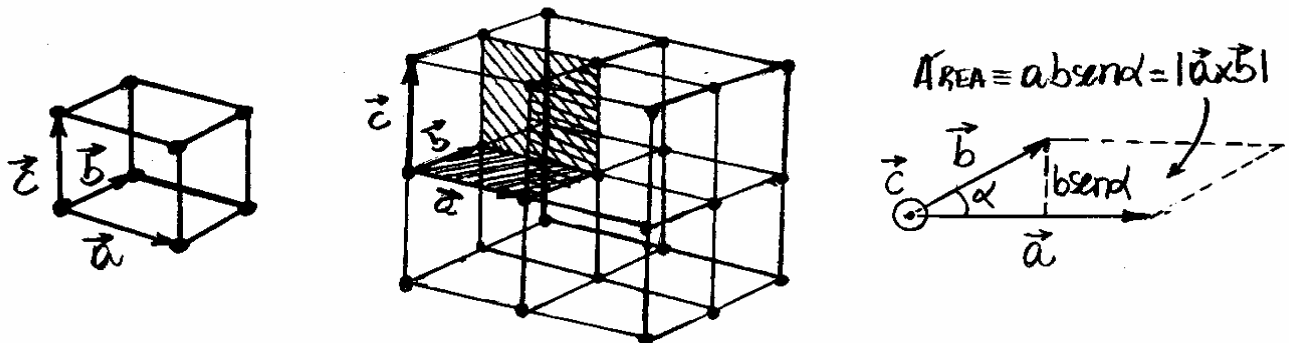


Fig. 13.6 - Célula primitiva de Wigner-Seitz numa rede cristalina.

Como se pode concluir também da Fig. 13.6, o volume V_c da célula primitiva de Wigner Seitz, é

$$V_c = |\vec{a} \times \vec{b} \cdot \vec{c}| \quad (13.3)$$

Se a célula primitiva é formada por uma estrutura monoatómica, os átomos podem ser colocados nos vértices da rede espacial. Uma rede real com essas características é denominada de rede de Bravais.

Somente alguns sólidos reais tem a rede cristalina coincidente com uma rede de Bravais. Entretanto, qualquer sólido real pode ser aproximado por alguma dessas redes ideais, e isso facilita principalmente a análise das propriedades de simetria desses materiais.

Rotações, reflexões e translações, são as operações de simetria que, em geral, se procura investigar nos cristais. Dado um sólido perfeito, ou uma rede de Bravais, existe um número de operações de simetria que o descreve e que permite classificá-lo. O estudo das propriedades de simetria dos cristais é denominado de cristalografia.

A Fig. 13.7 (a) mostra uma rede quadrada no plano, que é invariante sob rotações de 90°.

A Fig. 13.7(b) mostra uma rede hexagonal no plano, que é invariante sob rotações de 60° e 120° . Em ambas as figuras, as rotações são feitas em torno de um eixo que passa por um ponto da rede e perpendicular ao plano.

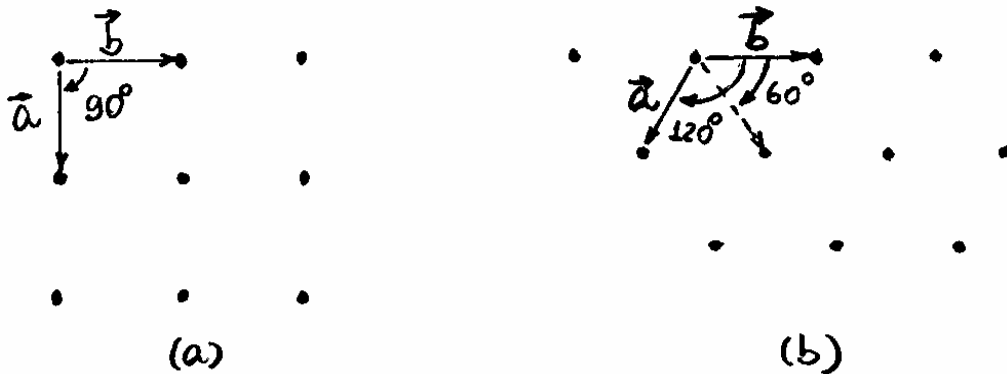
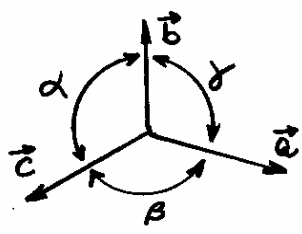
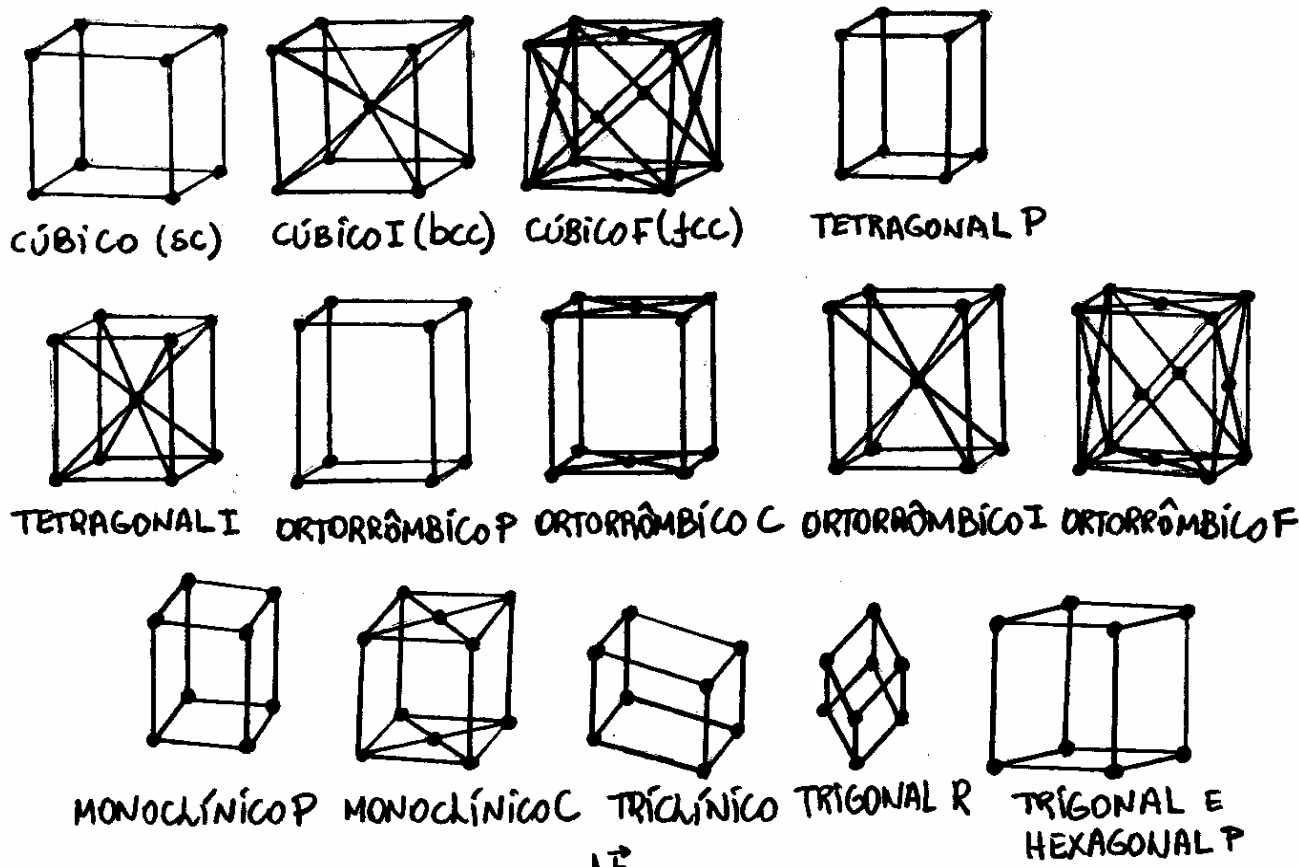


Fig. 13.7 - Operação de rotação para, (a) rede quadrada e, (b) rede hexagonal, onde em ambas, $|\vec{a}| = |\vec{b}|$.

Os grupos de simetria necessitam de pelo menos 14 tipos de redes reais, ou de bravais, uma geral, denominada de rede triclinica, e 13 especiais, como indicadas na Fig. 13.8. Cada tipo de rede de bravais é caracterizado pelos eixos \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} e pelos ângulos α , β , γ .

No sistema cúbico, existem três redes: a rede cúbica simples (sc), a rede cúbica de corpo centrado (bcc) e a rede cúbica de face centrada (fcc), todas indicadas na Fig. 13.8.



SISTEMA	Nº DE REDE	SÍMBOLO DA REDE	CONSTANTES DA REDE
TRICLÍNICO	1	P	$a \neq b \neq c ; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
MONOCLÍNICO	2	P, C	$a \neq b \neq c ; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
ORTORRÔMBICO	4	P, C, I, F	$a \neq b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
TETRAGONAL	2	P, I	$a = b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
CÚBICO	3	P(sc), I(bcc), F(fcc)	$a = b = c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
TRIGONAL	1	R	$a = b = c ; \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$
HEXAGONAL	1	P	$a = b \neq c ; \alpha = \beta = 90^\circ \text{ e } \gamma = 120^\circ$

Fig. 13.8 - Tipos de redes de Bravais em três dimensões.

Um dos aspectos mais importantes que determina a estrutura primitiva dos sólidos é a imposição direcional das ligações por agentes externos. Por exemplo, o carbono pode ser encontrado na forma de grafite ou diamante, duas estruturas distintas, que dependem das condições iniciais de preparação do carbono.

Outra possibilidade é a construção de estruturas cristalinas de substâncias com mais de um elemento químico. O cristal de CsCl, por exemplo, tem átomos de Césio nas arestas de uma estrutura cúbica, com átomos de Cloro no centro do cubo. Trata-se de uma estrutura com arranjo bcc que, no entanto, pode também apresentar-se como um arranjo cúbico simples (sc), dependendo do processo de cristalização.

As ligações responsáveis pela formação das moléculas ocorrem também na formação dos sólidos. Por exemplo, a estrutura do cristal de diamante é mantida por ligações covalentes entre carbonos, e as ligações iônicas entre o Cl e o Na são responsáveis pela junção de cristais de NaCl.

Os metais ocupam uma posição especial no estudo dos sólidos. Cerca de 66% dos elementos da tabela periódica cristalizam-se na fase metálica e possuem alta condutividade elétrica e alta maleabilidade. Além disso, metais podem ser combinados para formar uma infinidade de ligas e compostos, resultando

em diversos materiais com diferentes propriedades térmicas, elétricas, mecânicas e magnéticas. Os metais são formados por um tipo de ligação covalente denominada de ligação metálica. Assim como a ligação covalente, a ligação metálica decorre da superposição de funções de onda atômicas de sítios vizinhos na rede cristalina. Entretanto, tal superposição é muito maior no caso da ligação metálica e, além disso, a ligação metálica não possui o caráter direcional da ligação covalente.

Na molécula de água os átomos de hidrogênio são ligados ao átomo de oxigênio covalentemente. Cada hidrogênio pode também ser ligado a um oxigênio da outra molécula de água, formando uma segunda ligação denominada de ligação hidrogênica, ou força de hidrogênio.

A ligação hidrogênica tem uma energia da ordem de $0,1 \text{ eV}$ e, é essencialmente caracterizada por ligações iônicas entre o próton do hidrogênio e átomos de grande eletronegatividade, tais como F, O e N. O gelo é um exemplo de uma estrutura cristalina formada por moléculas de água conectadas por ligações hidrogênicas.

Moléculas de H_2 atraem-se por forças de van der Waals e formam o que se chama de sólidos moleculares. Outros exemplos de sólidos moleculares são, O_2 e estado sólido de gases nobres.

13.2 - Sólidos Amorfos e Vidros.

A Fabricação de vidros é possível por meio de fornos especiais a temperaturas de aproximadamente 1550°C , utilizando-se matérias primas de superfícies de pedreiras cuidadosamente selecionadas. A substância no estado vítreo é formada pelo resfriamento do material a partir do seu estado líquido normal.

Na passagem para o estado vítreo, a qualquer temperatura, não ocorre periodicidade espacial como nos cristais, entretanto, o estado vítreo é caracterizado por maior rigidez devido a aumento acentuado da viscosidade.

Qualquer líquido super resfriado, cuja viscosidade de cisalhamento é maior que 10^{13} poises (10^{12} Pa.s), pode ser chamado de vidro. Este valor é tomado para definir a temperatura T_g de transformação líquido-vidro, e o limite entre o estado líquido e o estado vítreo, como mostra o gráfico da Fig. 13.9.

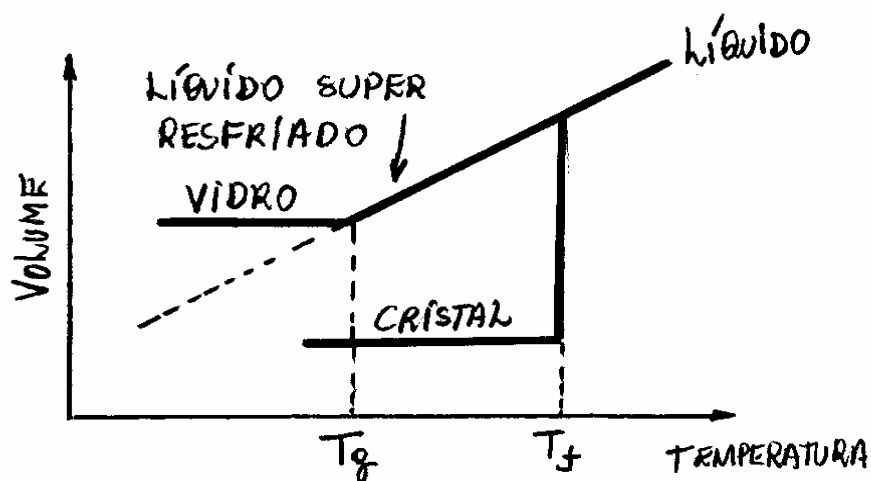


Fig. 13.9 - Comportamento entre o volume e a temperatura de um material típico no estado líquido, cristalino e vítreo.

Assim como os líquidos ordinários e, ao contrário dos cristais, os vidros possuem uma estrutura atômica completamente irregular, como mostra a Fig. 13.10. Um ou mais anéis difusos são observados por difração de raios X em vidros ou em líquidos.

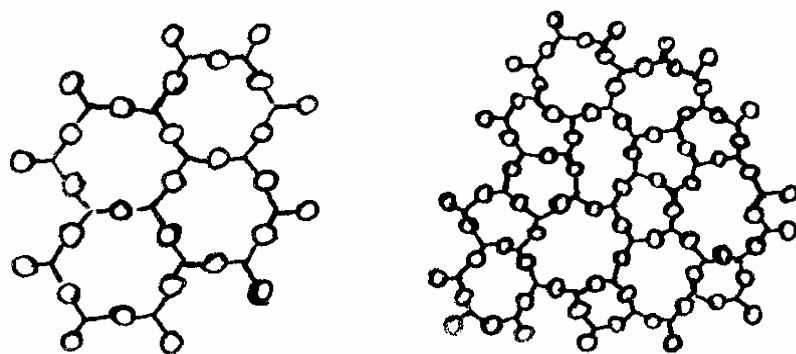


Fig. 13.10 - Representação bi-dimensional com destaque das diferenças entre: (a) a estrutura regular de um cristal e, (b) a estrutura caótica de um vidro.

13.3 - Espalhamento de Bragg e zonas de Brillouin.

Sabe-se que, quando um cristal é irradiado com raios X, estes são espalhados por elétrons de átomos individuais tal que, a estrutura regular desses materiais comportam-se como uma rede de difração. As radiações espalhadas interferem-se construtivamente em determinadas direções e destrutivamente em outras. O padrão de interferência assim obtido revela as características particulares da estrutura do cristal. Essa técnica foi proposta por M.T.F. von Laue em 1912, implementada e utilizada por W.L. Bragg, nessa mesma época, na análise da estrutura de diversos tipos de cristais.

Técnicas de difração com elétrons, propostas por Davisson e Germer em 1927, também podem ser usadas na análise de estruturas cristalográficas.

A estrutura de um cristal pode ser representada por um conjunto de planos regulares ocorrendo na rede cristalina. A Fig. 13.11 mostra uma versão bi-dimensional de vários desses planos que poderiam espalhar um feixe de raios-X incidente no cristal. Evidentemente, alguns planos são mais dominantes do que outros por causa da variação da densidade de partículas ao

longo da estrutura cristalina. A face exposta na superfície do cristal é uma de uma série de tais planos dominantes, que são contidas também como planos de Bragg.

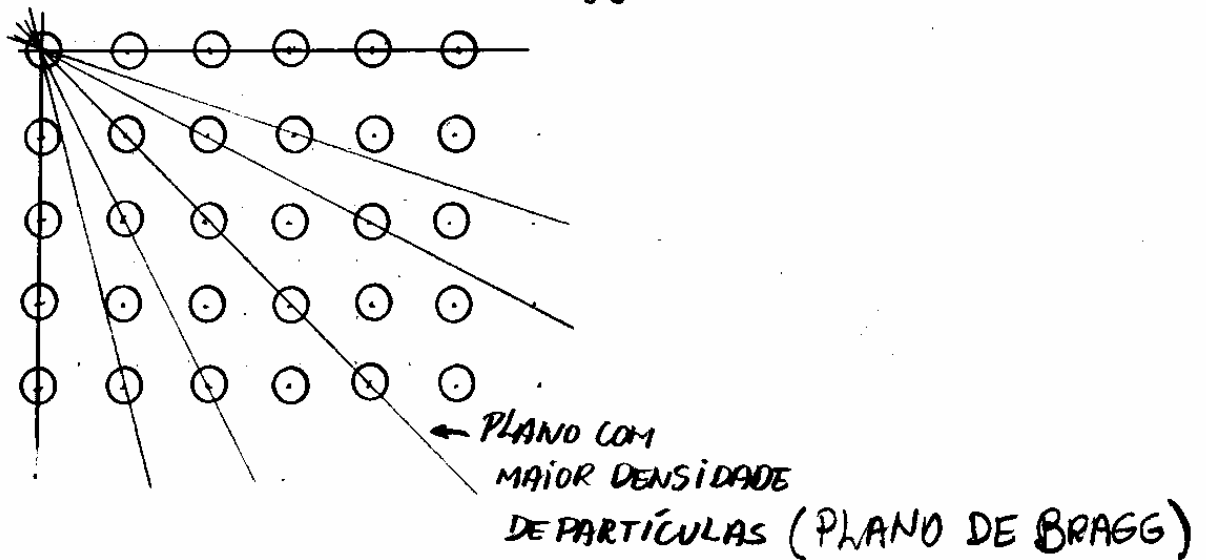


Fig. 13.11 - Versar bi-dimensional de vários planos espalhadores em um cristal. Os planos dominantes, com maior densidade de partículas, são denominados de planos de Bragg.

A posição e a orientação do plano de Bragg no cristal são identificadas por três números inteiros (hkl), denominados de índices de Miller. Os índices de Miller são os números inteiros obtidos a partir do mínimo múltiplo comum entre os inversos dos números de intersecção do plano do cristal com os três eixos espaciais. Por exemplo, o plano da Fig. 13.12, intercepta os eixos nos pontos 3, 2, 2. Seus inversos são $\frac{1}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. Obtendo-se o mínimo múltiplo comum ($\frac{2, 3, 3}{6}$), encontra-se os índices de Miller (2, 3, 3).

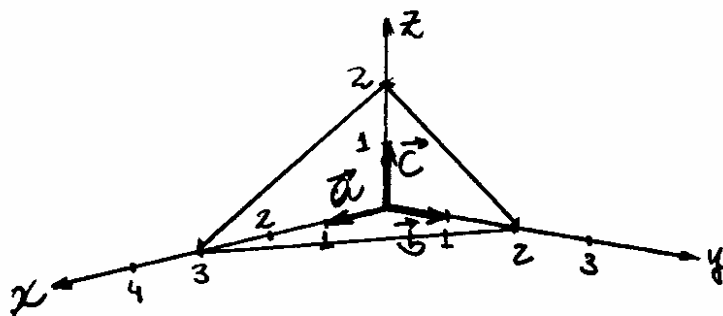


Fig. 13.12 - Plano de um cristal com índices de Miller (2, 3, 3).

Se um plano cortar um eixo do lado negativo, o índice de Miller correspondente será negativo, indicado colocando-se um sinal negativo sobre o índice. Para uma intersecção no infinito, o índice de Miller será zero.

Os índices de Miller de alguns planos importantes da rede cúbica encontram-se ilustrados na Fig. 13.13(a).

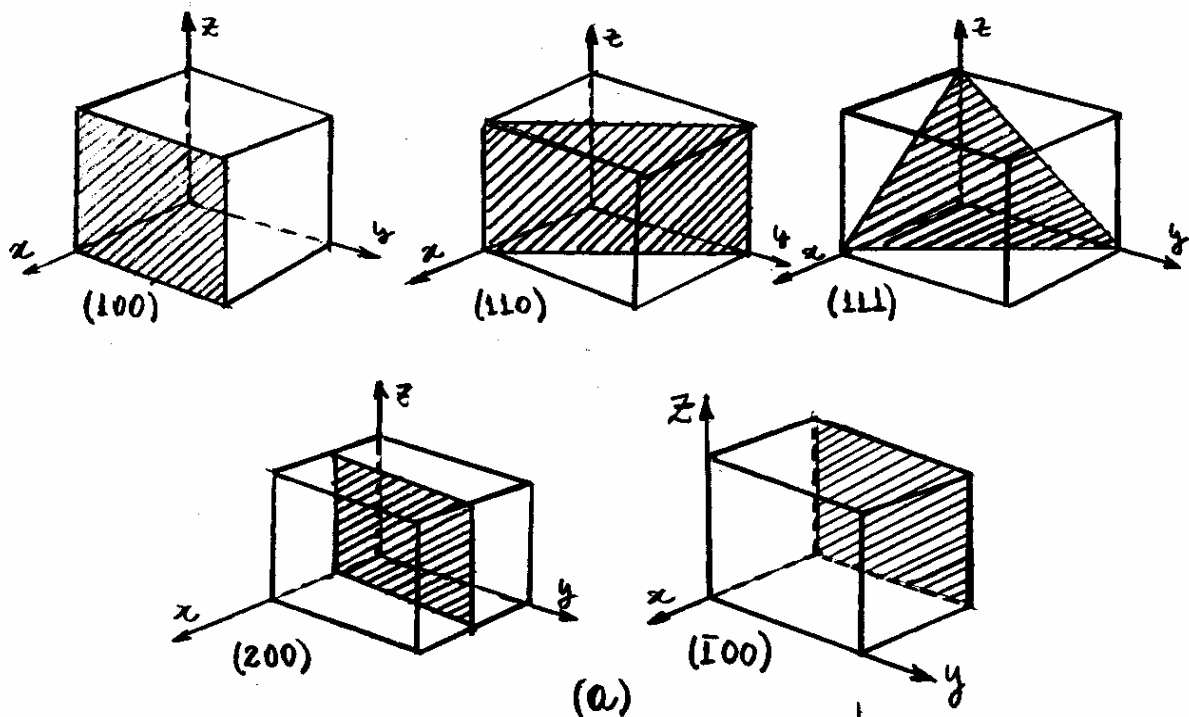
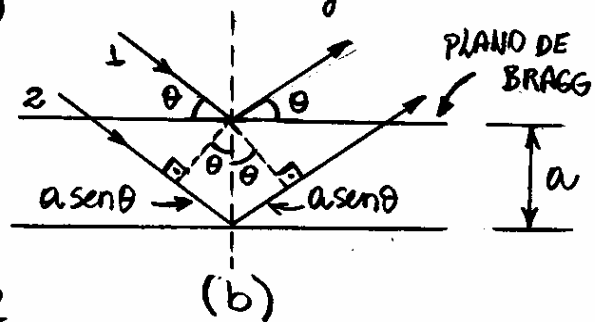


Fig. 13.13- (a) Índice de Miller de alguns planos de Bragg de redes cúbicas e,

(b) Reflexões de Bragg de raios X em pares de planos de Bragg em um cristal qualquer.



A Fig. 13.13(b) mostra reflexões de raios X em pares de planos de Bragg de um cristal. Interferências construtivas ocorrem quando diferenças de caminho óptico correspondem a números inteiros de comprimentos de onda:

$$2a \sin \theta = n\lambda \quad ; \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (13.4)$$

onde a é a separação entre planos (constante de rede). Um filme fotossensível pode ser utilizado para registrar a radiação espalhada e fornece informações sobre a estrutura do cristal. Um exemplo

de um padrão como esse, para um cristal de NaCl, denominado frequentemente de padrão de difração de Bragg, é mostrado na Fig. 13.14.

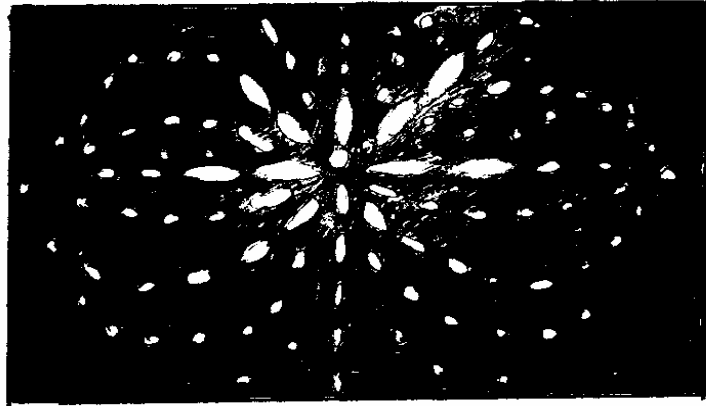


Fig. 13.14 - Registro de um padrão de difração de raios X devido ao espalhamento de Bragg de um cristal de NaCl.

Cada conjunto de planos paralelos pode ser caracterizado por um vetor unitário normal \hat{u} a eles. A direção de cada raio espalhado pode ser representada em termos do vetor \hat{u} .

Sejam \vec{k} o vetor de onda do feixe incidente e \vec{k}' o vetor de onda do feixe espalhado, como ilustrado na Fig. 13.15.

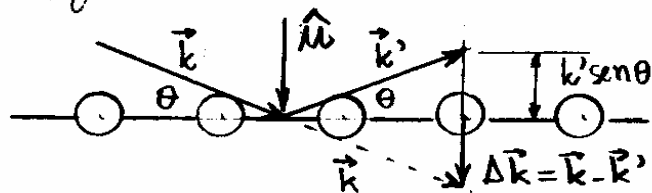


Fig. 13.15 - Descrição vetorial de raios X espalhados num cristal.

O momento transferido para a rede cristalina, é

$$\Delta \vec{p} = \hbar \Delta \vec{k} = \hbar (\vec{k} - \vec{k}') \quad (13.5)$$

Como o cristal é massivo, seu reflexo é desprezível e, então

$$|\vec{k}| = |\vec{k}'| = k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (13.6)$$

Da Fig. 13.15 e, da eq. (13.4), tem-se

$$\Delta \vec{k} = 2k \sin \theta \hat{u} = k \frac{n\lambda}{a} \hat{u}$$

ou, combinando-se com a eq. (13.6)

$$\Delta \vec{k} = \frac{2\pi}{a} n \hat{u} \equiv \vec{G} ; n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (13.7)$$

Essa equação define um conjunto de vetores \vec{G} cujas direções são perpendiculares aos planos de Bragg e cujo módulo comum é inversamente proporcional a separação a entre os planos. \vec{G} está associado portanto à frequência espacial de planos de Bragg no cristal. É possível mostrar que, o conjunto infinito e discreto de vetores \vec{G} definem uma rede no espaço de momentos denominada de rede recíproca. Cada ponto dessa rede fictícia corresponde a um momento que pode ser observado pela rede real de partículas. Existe somente uma correspondência entre os sítios na rede recíproca e as regiões brilhantes de um padrão de espalhamento.

A eq. (13.7) pode ser escrita na forma

$$\Delta \vec{k} = \vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}$$

ou

$$\vec{k} - \vec{G} = \vec{k}' \quad (13.8)$$

Em análises cristalográficas adota-se usualmente espalhamentos elásticos, onde em módulo, os vetores de onda \vec{k} e \vec{k}' são idênticos. Nesses casos, escreve-se a eq. (13.8), como

$$(\vec{k} - \vec{G})^2 = k'^2 = k^2$$

ou

$$G^2 - 2\vec{k} \cdot \vec{G} = 0 \quad (13.9)$$

Essa equação é uma outra forma de se expressar a lei de Bragg, e fornece o resultado central da teoria do espalhamento elástico em redes periódicas.

Como $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ na eq. (13.7) então, se \vec{G} for um vetor da rede recíproca, então o vetor $-\vec{G}$ também será e, consequentemente, a eq. (13.9) pode assumir uma forma equivalente dada por $G^2 + 2\vec{k} \cdot \vec{G} = 0$.

Se δ é o ângulo entre os vetores \vec{k} e \vec{G} , a eq. (13.9) torna-se

$$k \cos \delta = \frac{1}{2} G \quad (13.10)$$

Para os casos em que \vec{k} e \vec{G} são paralelos ($\gamma=0$) ou antiparalelos ($\gamma=\pi$), tem-se

$$k = \pm \frac{1}{2} G = \pm n\pi/a \quad (13.11)$$

uma vez que $G = 2\pi\pi/a$. A primeira ordem ($n=1$) de interferência construtiva, ocorre para $k = \pm\pi/a$. A região no espaço \vec{k} entre $-\pi/a$ e $+\pi/a$ é denominada de 1ª zona de Brillouin da rede cristalina. Zonas de Brillouin superiores ocorrem para outros valores do inteiro n . As regiões no espaço \vec{k} separadas pelas zonas de Brillouin definem os "gaps", ou lacunas, de energias cujos detalhes serão discutidos no estudo do modelo de bandas de energia em cristais.

Na seção anterior definiu-se a célula de Wigner-Seitz como a menor região primitiva na rede cristalina real. A primeira zona de Brillouin é definida como sendo uma célula de Wigner-Seitz na rede recíproca. As zonas de Brillouin fornecem uma interpretação geométrica para a condição de Bragg dada na eq. (13.10). A Fig. 13.16 mostra como isso ocorre.

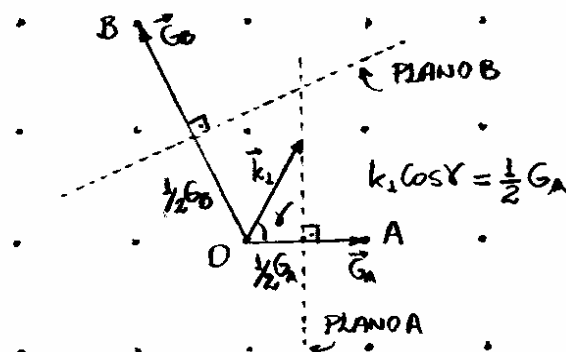


Fig. 13.16. Pontos próximos a origem numa rede recíproca.

Constroem-se planos perpendiculares a vetores \vec{G} passando por seus centros. Qualquer vetor \vec{k} da origem até este plano satisfaz a condição de Bragg dada pela eq (13.10). Todos os planos assim formados definem os limites da 1ª zona de Brillouin. Um feixe de raios X que incide sobre um cristal terá interferência construtiva no feixe espalhado se, seu vetor de onda corresponder a algum vetor \vec{G} dentro da Zona de Brillouin.

A Fig. 13.17(a) mostra a primeira zona de Brillouin de uma rede hexagonal em duas dimensões e, a Fig. 13.17(b) mostra essa região para uma rede linear unidimensional.

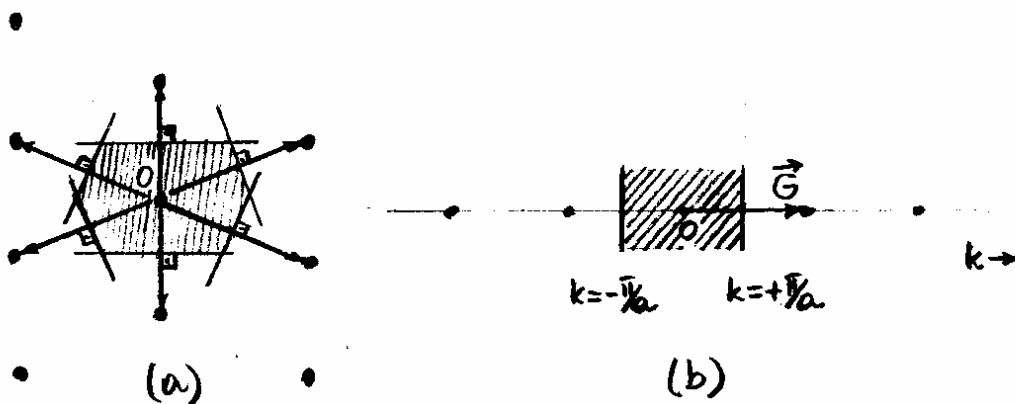


Fig. 13.17 - Células de Wigner-Seitz de uma rede recíproca (a) oblíqua bidimensional e, (b) linear unidimensional.

Os limites da zona de Brillouin da rede recíproca linear estão em $k = \pm\pi/a$, onde a é o lido primitivo da rede real.

13.4 - Modos vibracionais de uma Rede Cristalina (Facultativo).

Quando um fônon, de número de onda \vec{k} , se propaga ao longo de uma rede cristalina, planos inteiros de átomos movem-se em fase com deslocamentos paralelos, ou perpendiculares, ao vetor \vec{k} , como mostra a Fig. 13.18.

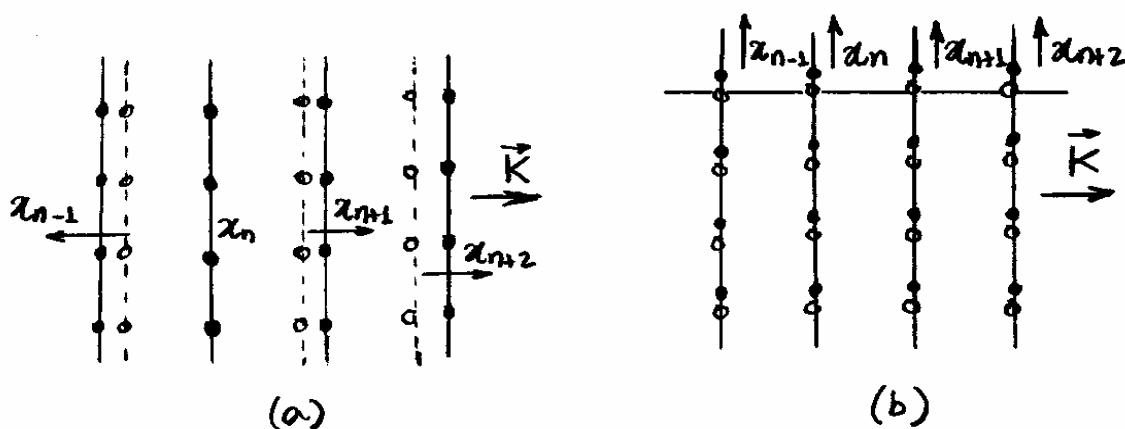


Fig. 13.18 - Modos de vibração numa rede cristalina, (a) Longitudinal e, (b) Transversal.

Supõe-se que a força sobre o plano n , resultante do deslocamento do plano $n+m$, seja proporcional à diferença $x_{n+m} - x_n$ entre seus deslocamentos. A força total F_n , sobre o plano n , é

$$F_n = \sum_m C_m (x_{n+m} - x_n) \quad (13.12)$$

Essa é a forma da lei de Hooke para a vibração de uma rede cristalina.

A constante elástica C_m tem valores diferentes para os modos longitudinal e transversal.

A equação de movimento do plano n , é

$$M \frac{d^2 x_n}{dt^2} = \sum_m C_m (x_{n+m} - x_n) \quad (13.13)$$

onde M é a massa de um átomo. Assumindo-se soluções temporais do tipo

$$x_n(t) = e^{-i\omega t}$$

ou, $d^2 x_n / dt^2 = -\omega^2 x_n$, a eq. (13.13), resulta em

$$-M\omega^2 x_n = \sum_m C_m (x_{n+m} - x_n) \quad (13.14)$$

As soluções dessa equação constituem-se de ondas progressivas, do tipo

$$x_{n+m} = A e^{i(n+m)ka} \quad (13.15)$$

onde a é a separação entre os planos e \vec{k} é o vetor de onda do fônon. Substituindo-se a eq. (13.15) na eq. (13.14), tem-se

$$-\omega^2 M A e^{inka} = \sum_m C_m [e^{i(n+m)ka} - e^{inka}] A$$

ou

$$\omega^2 M = - \sum_m C_m (e^{imka} - 1) \quad (13.16)$$

Devido a uma simetria translacional, $C_m = C_{-m}$, e então

$$\omega^2 M = - \sum_{m>0} C_m (e^{imka} + e^{-imka} - 2)$$

ou, como $2 \cos mka = e^{imka} + e^{-imka}$, tem-se

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{m>0} C_m (1 - \cos mka) \quad (13.17)$$

Os pontos de máximo dessa função, ocorrem para

$$\frac{d\omega^2}{dk} = \frac{2}{M} \sum_{m>0} ma C_m \sin(mka) = 0$$

ou

$$k = \pm \pi/a \quad (13.18)$$

que é o intervalo de k que define a 1ª Zona de Brillouin. Se as interações ocorrerem somente entre planos vizinhos mais próximos, x_{n-1} e x_{n+1} , de modo que $m=1$, a eq. (13.17) reduz-se, a

$$\omega^2 = \frac{2C_1}{M} (1 - \cos ka) = \frac{4C_1}{M} \sin^2 \frac{1}{2} ka \quad (13.19)$$

ou

$$\omega = \left(\frac{4C_1}{M} \right)^{1/2} \left| \sin \frac{1}{2} ka \right| \quad (13.20)$$

A Fig. 13.19 mostra o comportamento da frequência ω como função do número de onda k do fônon, de acordo com a eq. (13.20).

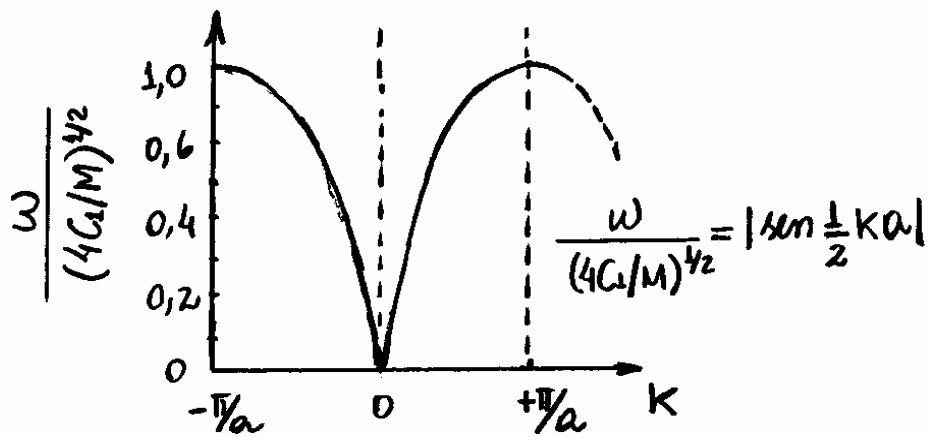


Fig. 13.19 - Comportamento de ω como função do número de onda k do fônon.

Supondo-se que k esteja fora da 1ª zona de Brillouin, mas que $k' = k - Gp = k - 2\pi/a p$, onde p é um inteiro, esteja no interior desta, então, a razão entre os deslocamentos de planos consecutivos, dados na eq. (13.15), é

$$\frac{x_{n+1}}{x_n} = \frac{Ae^{i(n+1)ka}}{Ae^{inka}} = e^{ika} = e^{i2\pi p} e^{i(ka - 2\pi p)} = e^{ika}$$

pois, $ka' = ak - 2\pi p$ e $e^{i2\pi p} = 1$. Conclui-se disso que, os deslocamentos de planos cristalinos podem ser descritos por vetores de onda k' que estejam, somente, no interior da 1ª zona de Brillouin.

Nos limites $k = k_{\text{máx}} = \pm \pi/a$, a solução $x_n = Ae^{inka}$ não é mais uma onda progressiva, mas uma onda estacionária, pois

$$x_n = Ae^{in k_{\text{máx}} a} = Ae^{\pm in \pi} = A(-1)^n \quad (13.21)$$

Assim, os átomos alternados devem oscilar em contra fase uma vez que $x_n = \pm A$, dependendo de n ser par ou ímpar. Nesse caso, a onda não deve se propagar nem para a direita nem para a esquerda.

A transmissão de energia através do cristal é representada pela velocidade de grupo dada, de acordo com a eq. (13.19), por

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \left(\frac{4C_1}{M}\right)^{1/2} \frac{a}{2} \cos ka = \left(\frac{C_1 a}{M}\right)^{1/2} \cos ka \quad (13.22)$$

Nota-se que, para $k = \pm \pi/a$, tem-se $v_g = 0$, como é de se esperar para o caso de uma onda estacionária.

O valor geral da constante elástica C_m pode ser determinado multiplicando-se ambos os membros da eq. (13.17) por $\cos(\ell ka)$, onde ℓ é um inteiro, e integrando-se no intervalo da 1ª zona de Brillouin, isto é

$$\begin{aligned} M \int_{-\pi/a}^{+\pi/a} dk \omega_k^2 \cos(\ell ka) &= 2 \sum_{m>0} C_m \int_{-\pi/a}^{+\pi/a} dk (1 - \cos m ka) \cos(\ell ka) \\ &= -2\pi C_\ell / a \end{aligned}$$

pois a integral anula-se, exceto para $m = \ell$. Então, trocando-se ℓ por m , tem-se

$$C_m = -\frac{Ma}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{+\pi/a} dk W_k^2 \cos(mKa) \quad (13.23)$$

Este resultado expressa a constante elástica do m -ésimo plano de átomos em termos da transformada de Fourier de W^2 como função de K , que se aplica somente para redes monoatômicas.

13.5 - Gás de elétrons livres em Metais

Importantes propriedades físicas de metais, particularmente metais simples, podem ser explicadas a partir de um modelo de gás de elétrons livres.

Logo após a descoberta do elétron por Thomson em 1897, P. Drude propõe o modelo onde elétrons num metal comportam-se como um gás clássico. Efeitos quânticos são incluídos no modelo de Drude em 1928 por Sommerfeld. De acordo com o modelo, os elétrons mais fracamente ligados aos átomos movem-se livremente através do metal.

O problema da partícula livre confinada num poço de potencial infinito, foi mencionado no capítulo anterior. Naquela ocasião concluiu-se que, no caso tridimensional, as funções de onda $\psi_n(\vec{r}) \equiv \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ e as energias $E_n \equiv E_{\vec{k}}$ dos estados possíveis são dadas respectivamente, por

$$\psi_n(\vec{r}) \equiv \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = B_n \cos k_x x \cos k_y y \cos k_z z \quad (13.24)$$

Com uma expressão similar para uma função senoidal, e

$$E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad (13.25)$$

onde, $k_x = n_x \pi/L$, $k_y = n_y \pi/L$, $k_z = n_z \pi/L$, $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$. Aqui é conveniente usar o termo orbital \vec{k} para denotar as funções $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ associadas a ocupações espaciais dos elétrons.

Como o momento linear é $\vec{p} = \hbar \vec{k}$, a velocidade v do elétron no orbital k , é

$$\vec{v} = \hbar \vec{k} / m \quad (13.26)$$

No caso do movimento de elétrons livres em metais longos, tais como um crystal macroscópico cúbico de comprimento L , é conveniente adotar um solução $\psi_k(\vec{r})$ de ondas progressivas, do tipo

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (13.27)$$

com condições de contorno periódicas dadas por

$$\psi_k(x+L, y, z) = \psi_k(x, y, z) \quad (13.28)$$

e expressões similares para as coordenadas y e z . Nesse caso, as componentes do vetor de onda \vec{k} devem assumir valores discretos dados, por

$$k_x = 2n_x \pi / L \quad ; \quad k_y = 2n_y \pi / L \quad ; \quad k_z = 2n_z \pi / L \quad (13.29)$$

onde

$$n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (13.30)$$

A verificação disso pode ser feita como segue:

$$\begin{aligned} \psi_k(x+L) &= e^{ik_x(x+L)} = e^{i \frac{2n_x \pi}{L} (x+L)} = e^{i2n_x \pi (\frac{x}{L} + 1)} \\ &= e^{i2n_x \pi x / L} e^{i2n_x \pi} = e^{ik_x x} e^{i2n_x \pi} = e^{ik_x x} = \psi_k(x) \end{aligned} \quad (13.31)$$

A solução de ondas progressivas e condição de contorno periódica para elétrons livres, são particularmente úteis no tratamento de estruturas cristalinas. Nesse caso, considera-se o movimento de elétrons em potenciais periódicos, onde a função de onda se repete em $x=0$ quando o elétron associado alcançar a posição $x=L$.

Para se compreender o comportamento de elétrons que se movimentam livremente no metal, começa-se tentando distribuir N elétrons em orbitais disponíveis. Como trata-se de férmions, o princípio de Pauli impede que dois elétrons tem um conjunto de números quânticos idênticos. Assim, um orbital designado por n , ou k , pode acomodar no máximo 2 elétrons, um com spin para cima e outro com spin para baixo. Por exemplo, para 6 elétrons no estado fundamental, as orbitais devem ser preenchidas de acordo com a Tab. 13.1.

n, k	1	1	2	2	3	3	4	4
m_s	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓
Ocupação do elétron	1	1	1	1	1	1	0	0

Tab. 13.1 - Ocupação de orbitais n , ou k , para um sistema com 6 elétrons

Definiu-se nível de Fermi n_F como sendo o nível de energia preenchido mais elevado, onde começa-se a preencher os níveis a partir de $n=1$ até que os N elétrons sejam acomodados. É conveniente adotar um número N par de elétrons, tal que

$$n_F = N/2 \quad (13.32)$$

A eq. (13.25) mostra que, para um sistema com N elétrons livres no estado fundamental, os orbitais ocupados podem ser representados por pontos no interior de uma esfera no espaço \vec{k} , como mostra a Fig. 13.20, denominada de esfera de Fermi.

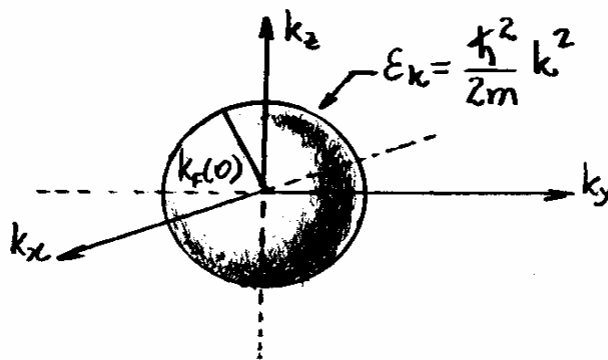


Fig. 13.20. Esfera de Fermi para um sistema com N elétrons no estado fundamental.

De acordo com a eq. (13.25), na condição de zero absoluto ($T=0$), onde o estado fundamental é estabelecido, o raio $k_F(0) \equiv k_F$ da esfera de Fermi está relacionado à energia de Fermi $E_F(0) \equiv E_F$, por

$$E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2(0) \quad (13.33)$$

Combinando-se a eq. (13.33) com a eq. (12.125) do capítulo anterior, que expressa a energia de Fermi como $E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}$, obtém-se

$$\frac{\hbar^2}{2m} k_F^2(0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

ou,

$$k_F(0) = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (13.34)$$

que, substituída na eq. (13.26), resulta numa velocidade de Fermi $v_F(0)$ dada, por

$$v_F(0) = \left(\frac{\hbar}{m} \right) \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (13.35)$$

Deve-se notar que ambas as grandezas, o raio da esfera de Fermi $k_F(0)$ e a velocidade $v_F(0)$, com a qual sua superfície evolui, são dependentes da concentração N/V de elétrons.

A habilidade de conduzir calor e eletricidade são as características mais notáveis dos metais. Algumas classes de experimentos, relacionadas principalmente às propriedades de transporte em metais, envolvem condições térmicas ou elétricas fora do equilíbrio.

Por exemplo, se uma das extremidades de uma barra metálica é mantida a uma alta temperatura, então o calor será transferido para a outra extremidade na tentativa de estabelecer o equilíbrio termodinâmico.

A situação é mostrada na Fig. 13.21.

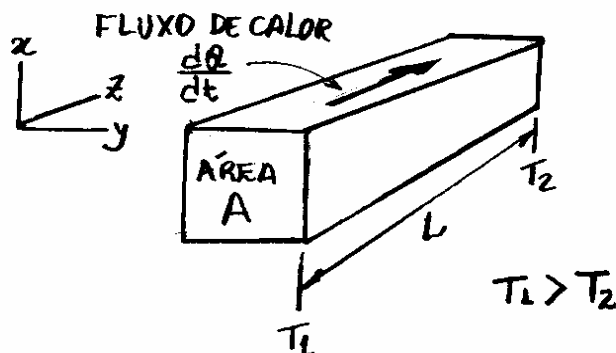


Fig. 13.21 - Arranjo para medida do coeficiente de condutividade térmica de um metal.

A densidade de corrente térmica J_T , ou seja, o fluxo de calor dQ/dt por unidade de área A , é proporcional ao gradiente de temperatura na direção do eixo z , dT/dz , isto é

$$J_T = \left(\frac{1}{A}\right) \frac{dQ}{dt} = -k_T \frac{dT}{dz} \quad (13.36)$$

onde k_T é denominado de Coeficiente de condutividade térmica. O sinal (-) indica que o calor é transferido do ponto de alta temperatura para o ponto de baixa temperatura ou, na direção negativa de dT/dz .

Similarmente, define-se a condutividade elétrica k_E como uma constante de proporcionalidade entre um campo elétrico $E = -dV/dz$, estabelecido no metal, e a densidade de corrente J_E , isto é

$$J_E = \left(\frac{1}{A}\right) \frac{dQ}{dt} = k_E E \quad (13.37)$$

Sabe-se que no equilíbrio, o campo elétrico é nulo, entretanto, o interesse aqui é nas condições fora do equilíbrio. As cargas fluem na tentativa de cancelar o campo elétrico no metal. A condição fora do equilíbrio pode ser restabelecida utilizando-se uma fonte de tensão DC.

Na presença de um campo elétrico \vec{E} , um elétron de carga $-e$ é acelerado por uma força $-eE$, enquanto interage com impurezas ou outros elétrons do metal. Essas interações resistivas no metal é proporcional à velocidade do elétron v , então, de acordo com a 2ª lei de Newton, tem-se

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E} - \alpha \vec{v} \quad (13.38)$$

onde α é uma constante que determina a natureza das forças dissipativas do sistema. Quando o campo elétrico é desligado ($\vec{E}=0$), a eq. (13.38) torna-se

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{\alpha}{m} \vec{v} \quad (13.39)$$

cuja solução é

$$\vec{v} = \vec{v}_0 e^{-(\alpha/m)t} = \vec{v}_0 e^{-t/\tau} \quad (13.40) \leftarrow$$

onde \vec{v}_0 é a velocidade inicial do elétron, e

$$\tau = m/\alpha \quad (13.41) \leftarrow$$

é uma constante denominada de tempo de relaxação.

Utilizando-se cálculos microscópicos, cujos detalhes não serão apresentados aqui, é possível mostrar que γ é da ordem do intervalo de tempo médio $\langle \Delta t \rangle_{col.}$ entre colisões de elétrons, isto é

$$\gamma \sim \langle \Delta t \rangle_{col.}$$

Quando o campo elétrico está presente ($\vec{E} \neq 0$), o sistema deve relaxar até $d\vec{v}/dt = 0$. Da eq. (13.38), isso ocorre quando a velocidade do elétron, é

$$\vec{v} = -\frac{e\vec{E}}{\alpha} = -\frac{e\gamma}{m}\vec{E} \quad (13.42)$$

onde usou-se a eq. (13.41) para eliminar a constante α .

Para que o princípio de Pauli não seja violado, os elétrons não podem ter o mesmo momento, ou velocidade $\vec{v} \neq 0$ dada na eq. (13.42). Para se incluir uma propriedade fermiônica, supõe-se que cada elétron na esfera de Fermi tenha uma velocidade que varia de valores discretos $\vec{v}_n = n\delta\vec{v}$, com n inteiro, de uma mesma quantidade $\delta\vec{v}$ dada pela eq. (13.42), isto é

$$\delta\vec{v} = -\frac{e\gamma}{m}\vec{E} \quad (13.43)$$

Assim, toda a esfera de Fermi é formada por momentos que variam de uma quantidade discreta,

$$\delta \vec{p} = \hbar \delta \vec{k} = m \delta \vec{v} = -e \tau \vec{E} \quad (13.44)$$

Como mostra a Fig. 13.22, na direção do eixo z .

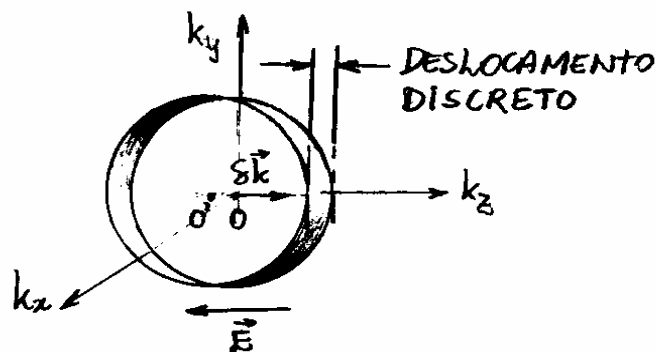


Fig. 13.22- Quantidade discreta da esfera de Fermi devido a aplicação de um campo elétrico \vec{E} na direção do eixo z no metal.

A densidade de corrente J_E no campo elétrico \vec{E} , pode ser calculado como segue:

$$J_E = \frac{i}{A} = \frac{1}{A} \frac{\delta N(-e)}{\Delta t} = -e \left(\frac{\delta N}{A \delta z} \right) \frac{\delta z}{\Delta t} \approx -e \delta \rho v_F \quad (13.45)$$

onde $\delta \rho = \delta N / A \delta z$, é a densidade de partículas envolvida no transporte da corrente. Essas são as partículas que estão sobre a superfície de Fermi em evolução. Todas essas partículas movem-se com uma velocidade muito próxima da velocidade de Fermi v_F , definida na eq. (13.35).

É possível encontrar a densidade g_p de portadores de corrente usando-se a função densidade de estados $D_e(\epsilon)$ para elétrons, dada na eq. (12.73) do Capítulo anterior como:

$$D_e(\epsilon) = \frac{2m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} V \epsilon^{1/2} \quad (13.46)$$

que dá o número de níveis de energia entre ϵ e $\epsilon + \delta\epsilon$. Ainda do capítulo anterior, mostrou-se que $E_F(0) = \hbar^2/2m (3\pi^2\rho)^{2/3}$, ou

$$\frac{1}{E_F^{3/2}(0)} = \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \frac{1}{3\pi^2\rho} = \frac{\sqrt{2^3} m^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3\rho} = \frac{2\sqrt{2} m^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3\rho} = \frac{4}{3} \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3\rho}$$

ou ainda

$$\frac{2m^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} = \frac{3}{2} \frac{\rho}{E_F^{3/2}(0)}$$

que, substituído na eq. (13.46), fornece

$$D_e(\epsilon) = \frac{3}{2} \frac{\rho V \epsilon^{1/2}}{E_F^{3/2}(0)} \quad (13.47)$$

A densidade de partículas $R(\epsilon)$ por unidade de energia, e^-

$$R(\epsilon) = \frac{\delta n / \delta \epsilon}{V} = \frac{D_e(\epsilon)}{V} = \frac{3}{2} \frac{\rho \epsilon^{1/2}}{E_F^{3/2}(0)} \quad (13.48)$$

A densidade de portadores de corrente $\delta\rho$ por unidade de energia δE na superfície de Fermi em equilíbrio é, então, igual a $R(E)$ para $E = E_F(0)$, isto é

$$\frac{\delta\rho}{\delta E} = R(E_F) = \frac{3}{2} \frac{\rho E_F^{4/2}(0)}{E_F^{3/2}(0)} = \frac{3}{2} \frac{\rho}{E_F(0)}$$

ou,

$$\delta\rho = \frac{3\rho}{2E_F(0)} \delta E \quad (13.49)$$

A variação de energia δE na superfície de Fermi em equilíbrio relaciona-se a variação de velocidade δv , por

$$\begin{aligned} \delta E = \left. \frac{dE}{dv} \right|_{v=v_F} \delta v &= \left. \frac{1}{2} \frac{d(mv^2)}{dv} \right|_{v=v_F} \delta v = m v_F \delta v \\ &= m v_F \left(-\frac{e\gamma E}{m} \right) v_F = -e\gamma E v_F^2 \end{aligned} \quad (13.50)$$

onde usou-se a eq. (13.43). Substituindo a eq. (13.50) na eq. (13.49), obtém-se

$$\delta\rho = \frac{3\rho}{2E_F(0)} (-e\gamma E v_F^2) = -\left(\frac{1}{2} m v_F^2\right) \frac{3e\gamma\rho E}{m E_F(0)} = -3 \frac{e\gamma\rho E}{m}$$

pois, $E_F(0) = \frac{1}{2} m v_F^2$. Assim, a eq. (13.45) torna-se então:

$$J_E = -e \delta\rho v_F = -e \left(-3 \frac{e\gamma\rho E}{m} \right) v_F = 3 \frac{e^2\gamma\rho E}{m}$$

ou,

$$J_E \sim \frac{e^2\gamma\rho E}{m} \quad (13.51)$$

onde o fator 3 foi deixado de lado uma vez que a estimativa de ϵ_p tem uma imprecisão dessa ordem de grandeza.

Comparando-se a eq. (13.51) com a eq. (13.37) conclui-se que a condutividade elétrica κ_e do metal, e⁻

$$\kappa_E = \frac{e^2 \gamma \rho}{m} \quad (13.52)$$

Embora somente os elétrons próximos à superfície de Fermi contribuem para a corrente elétrica, a densidade ρ corresponde, na verdade, a todos os elétrons. Isso ocorre porque o número de elétrons que são forçados, pelo princípio de Pauli, a permanecer na superfície de Fermi, depende da densidade como um todo.

Para partículas clássicas, as quais não precisam obedecer ao princípio de Pauli, a eq. (13.42), $\vec{v} = -\frac{e}{m} \vec{E}$, continua sendo válida. Entretanto, a densidade de corrente é simplesmente $J_E = -e \rho v$, em vez, $J_E = -e \epsilon_p v_F$ dada na eq. (13.45). Curiosamente, a combinação dessas duas equações também resulta na eq. (13.52). Entretanto, essa derivada simplificada não deve ser utilizada para elétrons.

O efeito mais importante que ocorre na determinação de γ na eq. (13.52), é a interação lenta entre elétrons de condução e íons positivos dos sólidos.

Deve-se concluir posteriormente que, se os íons formam um crystal perfeito, os elétrons movem-se através da rede cristalina essencialmente como um gás ideal de Fermi. Nesse modelo, entenda-se o elétron como um absorvedor e emissor de fônons enquanto atravessa a rede cristalina. Assim, o tempo de relaxação τ deve depender do número de fônons emitido ou absorvido,

$$n_\nu = \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (13.53)$$

com frequências ν presentes na rede cristalina.

Quanto mais fônons presentes no sistema, mais rapidamente os elétrons relaxam para o equilíbrio. Assim, espera-se que o tempo de relaxação τ seja inversamente proporcional ao número total de fônons $\sum_\nu n_\nu$ presentes na rede, isto é

$$\tau \sim \left(\sum_\nu n_\nu \right)^{-1} \quad (13.54)$$

Para $k_B T/h \gg \nu_m$, sendo ν_m a frequência máxima característica da rede vibrante, ou equivalentemente, $T \gg T_D$, sendo T_D a temperatura de Debye, introduzida no capítulo anterior, então a eq. (13.53) pode ser reescrita, como

$$n_\nu \approx \frac{1}{1 + \beta h\nu} \approx \frac{k_B T}{h\nu} \quad (13.55)$$

Assim, nesse caso, espera-se que $\gamma \sim 1/T$, ou, de acordo com a eq. (13.52)

$$K_E \sim \frac{1}{T} \quad ; \quad T \gg T_D \quad (13.56)$$

Para baixas temperaturas, $T \ll T_D$, pode-se adotar o mesmo método do capítulo anterior no estudo do comportamento de fônons a baixas temperaturas. Viu-se que, nessas condições, a somatória sobre todos os modos de frequência ν pode ser aproximada por uma integral definida no intervalo de frequências $[0, \infty]$. Procedendo-se os cálculos, obtém-se que

$$\sum_{\nu} n_{\nu} \sim \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \quad ; \quad T \ll T_D \quad (13.57)$$

Espera-se então que $K_E \sim 1/T^3$ para $T \ll T_D$. Entretanto, existem outros detalhes associados ao comportamento angular do espalhamento de elétrons por fônons que tornam ainda mais eficiente a condução de eletricidade a temperaturas muito baixas. Esses detalhes, que não serão considerados aqui, levam a seguinte conclusão:

$$K_E \sim 1/T^5 \quad T \ll T_D \quad (13.58)$$

Além dos fônons, impurezas podem também interferir na condutividade elétrica dos metais. Tais impurezas podem ser átomos que não pertencem ao metal, lacunas (ausência de átomos), e outras imperfeições na rede cristalina.

Um tratamento similar, ao feito acima para a condutividade elétrica, pode ser feito também para a condutividade térmica dos metais.

A corrente térmica é agora conduzida por uma diferença de temperatura entre duas extremidades de uma amostra metálica. Também neste caso, são os elétrons próximos à superfície da esfera de Fermi que são responsáveis pela condutividade térmica. Os elétrons mais internos à esfera de Fermi não contribuem para a condutividade térmica pois, por estarem associados a estados totalmente preenchidos, formam pares casados onde o movimento de partículas na direção do eixo +z anula o movimento de partículas na direção do eixo -z.

Para $T > 0$, somente os elétrons termicamente excitados para o nível $k_B T$, a partir do nível de Fermi $E_F(T)$, contribuem efetivamente para o fluxo de calor no metal.

Assim, pode-se definir

$$\eta = \text{fracção de portadores de calor} = k_B T / E_F(T) \quad (13.59)$$

O fluxo de energia térmica, ou densidade de corrente térmica J_T , é então

$$J_T \sim \eta \frac{1}{A} \frac{\text{portadores de calor} \times \delta E_T}{\delta t} = \frac{k_B T}{E_F} \frac{\text{port. de calor}}{A \delta z} \frac{\delta z}{\delta t} \delta E_T$$

ou

$$J_T \sim \frac{k_B T}{E_F} \rho v_F \delta E_T \quad (13.60)$$

onde, v_F é a velocidade de um portador de calor, δE_T é a energia térmica por partícula e ρ é a densidade de portadores de calor.

A energia térmica da partícula nas temperaturas T_+ e T_- , com $T_+ > T_-$ são, respectivamente, $E_F + k_B T_+$ e $E_F + k_B T_-$, de modo que a energia transportada por partícula δE_T , é

$$\delta E_T = k_B \delta T = k_B (T_+ - T_-) \quad (13.61)$$

Para determinar δT , deve-se notar que as partículas que vem da esquerda ($T_+ \rightarrow T_-$) são resfriadas por colisões com outras partículas e, as que vem da direita ($T_- \rightarrow T_+$) são aquecidas, também por colisões com outras partículas. O tempo médio entre tais colisões é da ordem do tempo de relaxação τ do metal, então a distância média l entre colisões, é

$$l = v_F \tau \quad (13.62)$$

Pode-se admitir então que, a variação de temperatura δT ocorre ao longo de uma distância l e que, o gradiente de temperatura ao longo da direção do eixo z , é

$$\frac{dT}{dz} = - \frac{\delta T}{l} = - \frac{\delta T}{v_F \tau} \quad (13.63)$$

O sinal (-) indica que um aumento de z deve resultar numa queda de temperatura T . Substituindo-se a eq. (13.63) na eq. (13.61), obtém-se

$$\delta E_T = - k_B \tau v_F \frac{dT}{dz} \quad (13.64)$$

cuja substituição na eq. (13.60) resulta, em

$$J_T \sim \rho \frac{k_B T}{E_F} v_F \left(-k_B \tau v_F \frac{dT}{dz} \right) = - \frac{\rho}{E_F} k_B^2 T \tau v_F^2 \frac{dT}{dz} \quad (13.65)$$

ou, assumindo-se $E_F \sim m v_F^2$

$$J_T \sim - \frac{\rho}{m} k_B^2 T \tau \frac{dT}{dz} \quad (13.66) \leftarrow$$

Comparando-se a eq. (13.66) com a equação geral (13.36), $J_T = -\kappa_T dT/dz$, obtém-se o coeficiente de condutividade Térmica, por

$$\kappa_T = \frac{\rho}{m} k_B^2 T \tau \quad (13.67) \leftarrow$$

De vários registros históricos de estudos de metais sabe-se que, bons condutores elétricos também são bons condutores de calor. Tomando-se a razão entre k_T e k_E , das eqs. (13.52) e (13.67), obtém-se

$$\frac{k_T}{k_E} = \frac{\rho/m k_B^2 T \tau}{e^2 \tau \rho/m} \leftarrow$$

ou

$$k_T = \frac{k_B^2 T}{e^2} k_E \quad (13.68) \leftarrow$$

que é uma regra denominada de lei de Wiedemann-Franz, já obtida empiricamente por G. H. Wiedemann e R. Franz em 1853.

A eq. (13.68) mostra que, enquanto a condutividade térmica aumenta com a temperatura, a condutividade elétrica, por outro lado, cai. Quando a temperatura aumenta, as vibrações da rede cristalina tornam-se mais intensas e, conseqüentemente, cresce a seqüência de choque de colisões para os elétrons.

Comparando-se as diferenças entre o fluxo de temperatura numa barra metálica e em outra não metálica, percebe-se o quanto é importante as colisões dos elétrons com a rede cristalina para o transporte de calor.

Quando a temperatura cai muito, as vibrações da rede cristalina tem tão pouca intensidade que os elétrons atravessam o material sem, praticamente, sofrer colisões. Nesse caso, o transporte térmico é extremamente baixo mas, por outro lado, o transporte elétrico ocorre com uma enorme eficiência.

No próximo capítulo explora-se o fenômeno da eficiência do transporte elétrico em metais à baixas temperaturas introduzindo-se o conceito de supercondutividade.

A eq. (13.68) funciona bem somente para determinados intervalos de temperatura. A validade dessa equação depende da igualdade entre os tempos de relaxação τ dos processos de condução térmica e elétrica. De fato, os processos de relaxação de elétrons por fônons na condutividade elétrica nem sempre são idênticos aqueles envolvidos na condutividade térmica.

Tais divergências podem ser devidamente compreendidas quando se analisa detalhes da origem do modelo de elétrons livres em metais que, entretanto, vão além dos objetivos desse curso.

13.6. Modelo de Bandas de Energia em Sólidos

13.6.1 - Origem das Bandas de Energia

O modelo de elétrons livres em metais foi discutido na seção anterior e, é apropriado para a compreensão da condutividade térmica, condutividade elétrica e outras propriedades dos metais. Viu-se naquela seção que, no caso tridimensional, as energias E_k dos estados, são

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad (13.69)$$

e as funções de onda apropriadas para os elétrons, são ondas progressivas, do tipo

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (13.70)$$

Com condições de contorno periódicas $\psi_k(x+L, y, z) = \psi_k(x, y, z)$, com expressões similares para y e z , as quais equivalem, a

$$k_x = 2n_x\pi/L \quad ; \quad k_y = 2n_y\pi/L \quad ; \quad k_z = 2n_z\pi/L \quad (13.71)$$

onde $n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ e L é o comprimento total do cristal.

O comportamento da energia E_k com o número de onda do elétron k , para o modelo de elétrons livres, de acordo com a eq. (13.69), é mostrado na Fig. 13.23.

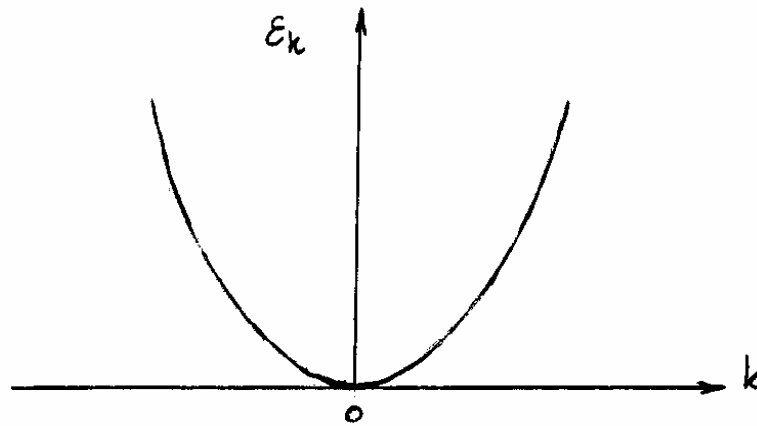


Fig. 13.23 - Comportamento da energia E_k em função de k para o modelo de elétrons livres.

O modelo de elétrons livres falha entretanto para outras questões importantes tais como, compreensão das diferenças entre metais, isolantes e semicondutores.

Para se compreender porque alguns materiais são bons condutores e outros não, é necessário aperfeiçoar o modelo de elétrons livres e considerar o efeito da rede cristalina sobre os níveis de energia dos elétrons.

O modelo de elétrons livres despreza interações dos elétrons com os íons positivos da rede cristalina. Embora os elétrons tenham a suavizar as variações do potencial devido aos íons, este não é constante e varia de forma periódica, como mostra a Fig. 13.24. Nessa figura, o parâmetro a é a periodicidade espacial da rede, isto é, a distância periódica entre os íons do cristal, ou parâmetro de rede.

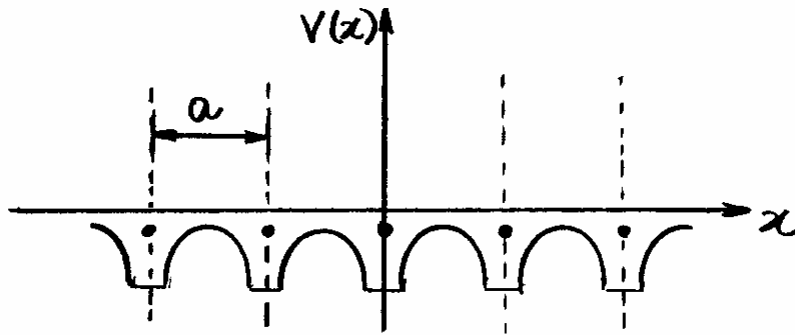


Fig. 13.24. Comportamento periódico do potencial devido aos íons positivos de uma rede cristalina.

A característica mais importante desse potencial não é a forma mas o fato de ser periódico. A inclusão desse potencial na teoria de sólidos, em adição a condição de Bragg para os elétrons, deverá resultar em um novo modelo de distribuição de energia para essas partículas. Nesse novo modelo, os elétrons podem ocupar "bandas", ou regiões, de energias permitidas, separadas por "gaps", ou lacunas, de energias proibidas.

Sabe-se que a reflexão de Bragg origina-se de processos de interferências construtivas de ondas na estrutura periódica de cristais. É a reflexão de Bragg de ondas de de Broglie dos elétrons no cristal que justifica a origem dos "gaps" de energia. São os "gaps" de energia nos sólidos que permitem compreender as diferenças entre condutores, isolantes e semicondutores.

Viu-se na eq. 13.2, que a condição de Bragg $\vec{k} - \vec{G} = \vec{k}$ reduz-se, a

$$k = \pm \frac{1}{2} G = \pm n \frac{\pi}{a} ; n=1,2,3,\dots \quad (13.72)$$

para vetores \vec{k} e \vec{G} paralelos (+) ou antiparalelos (-), onde $G = 2\pi n/a$ é o módulo do vetor da rede recíproca, n é um inteiro e a é a distância entre íons do cristal. Os intervalos de k definidos pelas eqs. (13.72), identificam as denominadas zonas de Brillouin.

Substituindo-se $k = 2\pi/\lambda$ na eq. (13.72), obtém-se

$$a = \pm n \lambda / 2 ; n=1,2,3,\dots$$

Se uma onda, propagando-se para a direita, incide sobre um conjunto de barreiras, representadas pelas regiões entre os íons da rede na Fig. 13.24, periódicamente espaçadas de a , ela será parcialmente refletida por cada uma dessas barreiras. Se o comprimento de onda de de Broglie λ da onda incidente for tal que satisfaça a equação anterior, então ela será totalmente refletida e, o que se deve esperar é a presença de ondas estacionárias nas regiões entre as barreiras de potenciais. Assim, nesses casos particulares, as funções de onda para os elétrons não podem ser exatamente ondas progressivas, do tipo

$$e^{\pm i k x} \equiv e^{\pm i \pi x / a}$$

para o caso $k = \pi/a$.

As ondas estacionárias, associadas aos elétrons que satisfazem a condição de Bragg, podem ser obtidas a partir das ondas progressivas, associadas aos elétrons que não satisfazem a condição de Bragg, por meio de uma combinação linear de uma onda que se propaga para a direita $e^{+i\pi x/a}$ e uma onda que se propaga para a esquerda $e^{-i\pi x/a}$, isto é

$$\psi_+(x) = e^{i\pi x/a} + e^{-i\pi x/a} = 2\cos(\pi x/a) \quad (13.73)$$

ou

$$\psi_-(x) = e^{i\pi x/a} - e^{-i\pi x/a} = 2i\sin(\pi x/a) \quad (13.74)$$

Essas ondas estacionárias faz com que os elétrons se distribuam diferentemente ao longo do cristal.

Para a onda progressiva $\psi(x) = e^{\pm ikx}$, a densidade de probabilidade, é

$$|\psi(x)|^2 = e^{-ikx} e^{+ikx} = 1 \quad (13.75)$$

isto é, resulta numa distribuição constante de cargas eletrônicas.

Por outro lado, para as ondas estacionárias, dadas nas eqs. (13.73) e (13.74), tem-se

$$|\psi_+(x)|^2 \propto \cos^2 \pi x/a \quad ; \quad |\psi_-(x)|^2 \propto \sin^2 \pi x/a \quad (13.76)$$

A Fig. 13.25 mostra o comportamento das distribuições das elétrons no cristal, representado por um potencial periódico como o da Fig. 13.24, correspondentes as ondas estacionárias $\psi_+(x)$ e $\psi_-(x)$, bem como a onda progressiva $\psi(x)$.

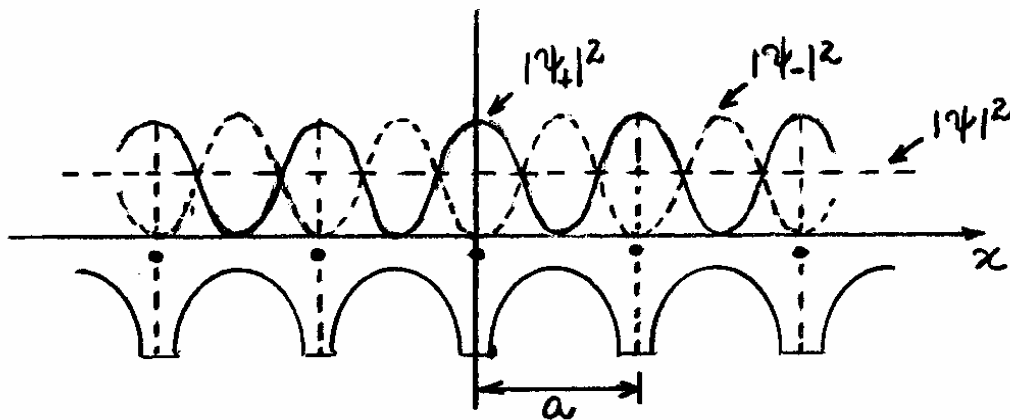


Fig. 13.25- Densidade de probabilidade para funções de onda estacionárias $\psi_+(x)$, $\psi_-(x)$ e progressiva $\psi(x)$, para elétrons com $k = \pi/a$.

Com a escolha da origem do sistema de coordenadas espaciais sobre um dos íons do cristal, como na Fig. 13.25, nota-se que nesses pontos, a densidade de probabilidade será máxima (maior concentração de elétrons $k = \pi/a$) para $\psi_+(x)$, e nula (nenhuma concentração de elétrons $k = \pi/a$) para $\psi_-(x)$. Assim, um elétron com número de onda $k = \pi/a$ terá uma maior repulsão e, conseqüentemente, maior energia no caso de $\psi_+(x)$ do que no caso de $\psi_-(x)$. Se E_+ , E_- e E_k são as energias associadas as funções $\psi_+(x)$, $\psi_-(x)$ e $\psi(x)$, respectivamente, então

$$E_{\pm} = E_k \pm \Delta E \quad (13.77)$$

onde ΔE é o menor de energia do elétron no cristal em relação a energia do elétron livre.

A Fig. 13.26 mostra como deve ser o comportamento da energia de um elétron, em função do número de onda k , num potencial periódico de um cristal. Para título de comparação, na Figura é mostrado também o comportamento da energia para um elétron livre, como na Fig. 13.23.

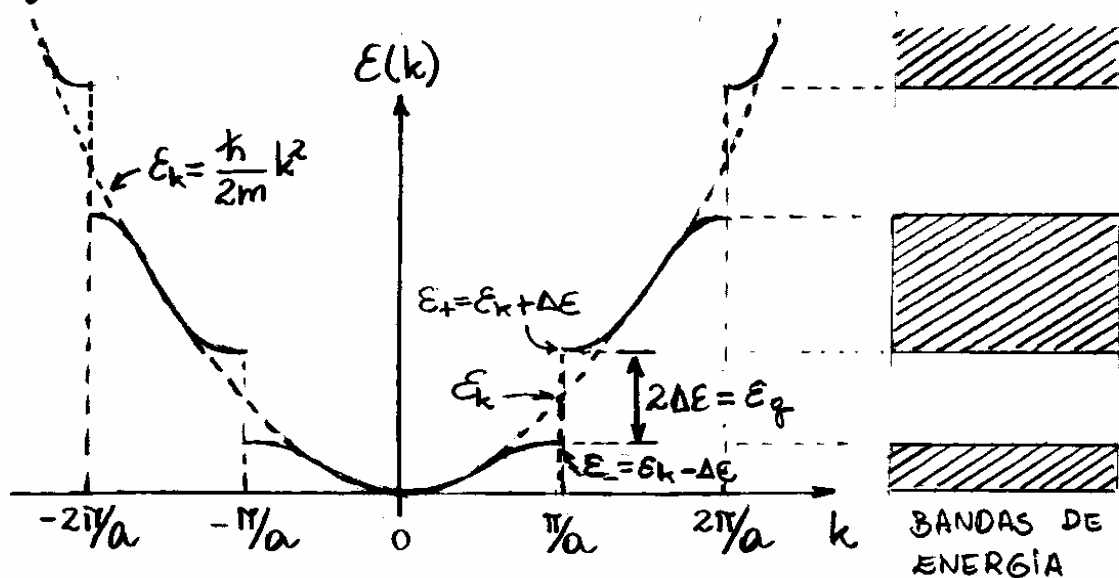


Fig. 13.26. Comportamento da energia em função do vetor de onda k , para uma rede cristalina unidimensional de periodicidade a . As bandas de energia permitida e proibida são representadas à direita.

O "gap", ou lacuna, de energia E_g , surge de uma descontinuidade da função parabólica referente ao elétron livre. Essa quebra de continuidade se deve a

uma diferença não nula entre as energias E_+ e E_- , obtida da eq. (13.77) como:

$$E_+ - E_- = 2\Delta E = E_g \quad (13.78)$$

Se $V(x)$ é a energia potencial no cristal, então energia do "gap" E_g nos contornos da 1ª zona de Brillouin, é

$$E_g = \int \psi_+^* V(x) \psi_+ dx - \int \psi_-^* V(x) \psi_- dx = \int V(x) [|\psi_+|^2 - |\psi_-|^2] dx \quad (13.79)$$

Para que se possa incluir os N potenciais iônicos e, ao mesmo tempo, remover complicações de borda no cristal, adota-se uma condição de contorno periódica apropriada, na qual assume-se que a função de onda do elétron se repete à esquerda do íon 1 quando alcançar a direita do íon N . Como se vê na Fig. 13.27(a), tal condição de contorno supõe que o potencial iônico entre o íon 1 e o íon N tem a mesma forma que qualquer dupla de íons no cristal.

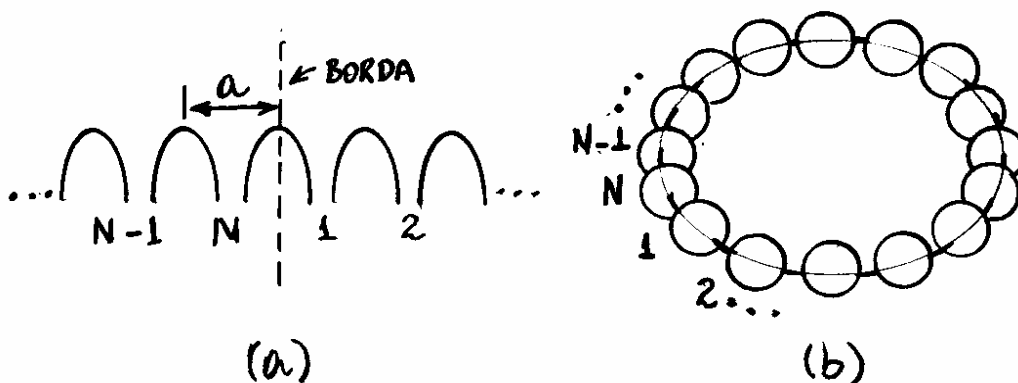


Fig. 13.27 - (a) Representação do potencial iônico na borda de um cristal unidimensional e, (b) Anel formado por N íons no cristal unidimensional.

Com esse modelo, um cristal unidimensional pode ser imaginado como se fosse formado por um anel de íons, como mostra a Fig. 13.27(b).

Por causa da simetria do anel iônico, pode-se procurar soluções $\psi(x)$ num cristal unidimensional, que satisfaça a condição

$$\psi(x+a) = C \psi(x)$$

ou, percorrendo todo o anel

$$\psi(x+Na) = \psi(x) = C^N \psi(x) \quad (13.80)$$

onde C é uma constante.

Os valores permitidos para o vetor de onda k no intervalo da 1ª zona de Brillouin ($k = \pm \pi/a$), no espaço unidimensional, de acordo com a eq. (13.71), onde $k = 2n\pi/L$, serão agora dados por:

$$k = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots; \frac{N\pi}{L} \quad (13.81)$$

onde, aqui também é conveniente assumir o número N de íons como sendo par. Note-se que o último valor de k é tal que $N\pi/L = \pi/a$, ou $L = Na$, como se deve esperar para um cristal unidimensional.

Entretanto, o ponto $-\pi/L = -\pi/a$ não deve ser contado pois, trata-se de uma cópia do caso anterior, isto é, ambas representam começo e fim doanel iônico.

Deve-se notar por exemplo que, se $N=6$, a eq. (13.81) torna-se

$$k = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \frac{6\pi}{L}$$

isto é, o número total de valores permitidos de k é exatamente igual ao número N , que é o número de sítios, ou de células primitivas, do cristal unidimensional.

Assim, cada célula primitiva contribui exatamente com um valor independente de k para cada banda de energia.

Incluindo-se as duas orientações do spin do elétron, deve-se concluir que existem $2N$ estados independentes para cada banda de energia.

Este resultado é facilmente estendido ao caso tridimensional.

13.6.2. Massa Ejetiva do Elétron no Cristal

A existência de bandas de energia traz importantes consequências no movimento de elétrons no cristal. As ondas de de Broglie de elétrons submetidas a forças externas \vec{F}_{ext} devido, por exemplo, a um campo elétrico \vec{E} aplicado, movem-se com uma velocidade de grupo v_g dada, por

$$v_g = \frac{dW}{dk} = \frac{d}{dk} \left(\frac{E}{\hbar} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad (13.82)$$

ou

$$dE = v_g \hbar dk \quad (13.83)$$

O trabalho infinitesimal dW realizado sobre o elétron por uma força externa \vec{F}_{ext} para deslocá-lo de uma distância infinitesimal da , é

$$dW = F_{ext} \cdot da = F_{ext} \cdot v_g dt = dE \quad (13.84)$$

onde dt é o intervalo de tempo infinitesimal ocorrido durante o deslocamento, e dE é a variação infinitesimal de energia adquirida pelo elétron. Combinando-se a eq. (13.84) com a eq. (13.83), obtém-se

$$v_g \hbar dk = F_{ext} v_g dt$$

ou

$$\vec{F}_{\text{ext}} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} \quad (13.85)$$

A aceleração a_g da onda de de Broglie do elétron, pode ser obtida calculando-se a derivada temporal da eq. (13.82), isto é

$$a_g = \frac{d\vec{v}_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2\mathcal{E}}{dk dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2\mathcal{E}}{dk^2} \left(\frac{dk}{dt} \right) \quad (13.86)$$

ou, da eq. (13.85)

$$a_g = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2\mathcal{E}}{dk^2} \left(\frac{F_{\text{ext}}}{\hbar} \right)$$

ou ainda

$$\vec{F}_{\text{ext}} = \frac{\hbar^2}{d^2\mathcal{E}/dk^2} \vec{a}_g = m^* \vec{a}_g \quad (13.87)$$

onde

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2\mathcal{E}}{dk^2} \quad (13.88)$$

é o recíproco do que se conhece como massa efetiva m^* do elétron no cristal.

A eq. (13.87) mostra que um elétron de massa m deve responder a forças externas como se tivesse uma massa efetiva m^* , dada na eq. (13.88).

As características da rede cristalina determinam o comportamento de $1/m^*$, uma vez que ela deve definir a forma da função $E(k)$, como se viu na seção anterior. A Fig. 13.28 mostra a forma da função $E(k)$ em uma das fronteiras entre a 1ª e a 2ª zona de Brillouin numa rede cristalina unidimensional.

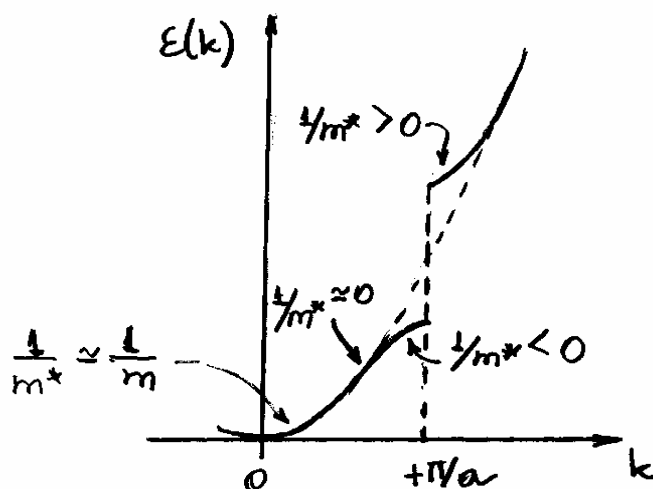


Fig. 13.28 - Comportamento da massa efetiva m^* do elétron nas proximidades de uma das fronteiras entre a 1ª e a 2ª zonas de Brillouin de uma rede cristalina unidimensional.

Próximo a origem ($k=0$), $E(k) \approx \hbar^2 k^2 / 2m$ e, então

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \approx \frac{1}{\hbar^2} \frac{\hbar^2 2}{2m} = \frac{1}{m}$$

Conseqüentemente, nessa região, a rede tem pouca influência sobre o elétron, uma vez que, sendo $1/m^* \approx 1/m$, o elétron responde a forças externas exatamente como se fosse um elétron livre.

Afastando-se em qualquer direção, a partir de $k=0$, a curvatura d^2E/dk^2 da função $E(k)$ passa a diferir de forma significativa da curvatura da parábola. Como d^2E/dk^2 passa por zero e, em seguida, torna-se negativa e de grande amplitude quando k se aproxima de uma das fronteiras da 1ª zona de Brillouin, o valor de $1/m^*$ faz o mesmo como mostrado na Fig. 13.28.

Quando $1/m^* \approx 0$, ou $m^* \rightarrow \infty$, uma dada força externa \vec{F}_{ext} não provoca aceleração no elétron e quando $1/m^* < 0$, a força provoca uma aceleração no sentido oposto a aquele que seria esperado para um elétron livre.

Na base da banda de energia da 2ª zona de Brillouin, $1/m^* > 0$, mas bem maior que $1/m$ de um elétron livre, e \vec{F}_{ext} deve produzir uma forte aceleração no elétron da rede.

A resposta de um elétron a forças externas \vec{F}_{ext} pode ser compreendida em termos da reflexão de Bragg de ondas de de Broglie de elétrons nas barreiras de potencial associada aos íons do cristal.

Na base da 1ª banda de energia, onde $k=0$, praticamente não existe reflexão, pois a condição

de Bragg, dado na eq. (13.11)

$$k = \pm n \frac{\pi}{a} = \pm \frac{\pi}{a}$$

para $n=1$, está longe de ser satisfeita. Quando a força externa \vec{F}_{ext} é aplicada, o momento p do elétron é aumentado e o trabalho realizado irá aumentar também a energia E , de forma idêntica ao caso do elétron livre.

No ponto onde $1/m^* = 0$, o aumento positivo do momento será compensado pelo aumento negativo, durante a aplicação da força externa \vec{F}_{ext} . Consequentemente a variação total do momento do elétron é nula e, do ponto de vista de sua resposta à força aplicada \vec{F}_{ext} , o elétron tem efetivamente uma massa infinita ($m^* \rightarrow \infty$). Evidentemente, o momento resultante da força externa \vec{F}_{ext} , é transferido à rede, mas não ao elétron.

Mais acima na banda, quando k se aproxima do valor crítico de Bragg $\pm \pi/a$, a reflexão passa a não ser mais desprezível. Nessa região, o trabalho efetuado por \vec{F}_{ext} sobre o elétron também aumentará sua energia E , porém isso aumentará a intensidade da reflexão, resultando na inversão do sinal do momento.

13.6.3 - Funções de Bloch e Modelo de Kronig-Penney.

Sabe-se que o aspecto mais importante do potencial, devido aos íons, de uma rede cristalina é a sua periodicidade. Segundo F. Bloch, o efeito dessa periodicidade é mudar a autofunção de onda progressiva $\psi(x) = Ae^{ikx}$ da partícula livre de tal forma que, em vez de ter uma amplitude A constante, ela tem uma amplitude variável $u_k(x)$ que muda com a periodicidade T da rede, isto é

$$\psi(x) = u_k(x) e^{ikx} \quad (13.89)$$

onde

$$u_k(x) = u_k(x+T) = u_k(x+NT) \quad (13.90)$$

sendo N um inteiro. O efeito da periodicidade é então modular de forma periódica a amplitude da solução da partícula livre. Um orbital da forma da eq. (13.89) é conhecido como função de onda de Bloch. A função $u_k(x)$ se assemelha a autofunção de um íon isolado. Sua forma exata depende do potencial particular considerado e do valor de k . Uma consequência importante das eqs. (13.89) e (13.90), é

$$\psi(x+T) = u_k(x+T) e^{ik(x+T)} = u_k(x) e^{ikx} e^{ikT} = \psi(x) e^{ikT} \quad (13.91)$$

ou seja, a menos de uma diferença de fase e^{ikT} , as funções de onda $\psi(x)$ são idênticas dentro de um período T .

Uma boa aproximação para o potencial $V(x)$ de um cristal é uma sucessão de poços e barreiras de potencial retangulares de periodicidade idêntica à da rede, como mostra a Fig. 13.29. Cada poço exibe uma aproximação do potencial produzido por iões. Este é o modelo de Kronig-Penney que permite um tratamento matemático simplificado do potencial cristalino, mas contém todos os seus aspectos mais importantes.

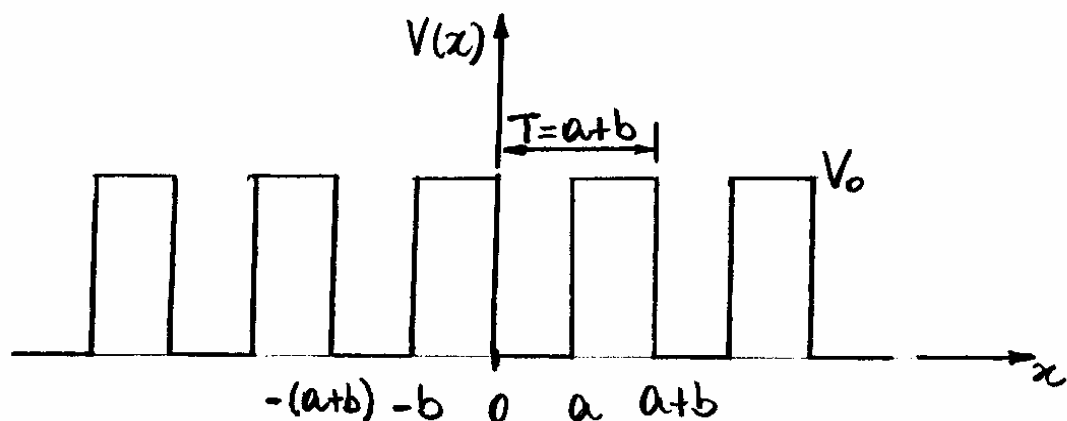


Fig. 13.29- Potencial periódico do tipo poço quadrado introduzido por R. de L. Kronig e W. G. Penney, Proc. Roy. Soc. (London) A130, 449 (1931).

A equação de Schrödinger, é

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi \quad (13.92)$$

onde $V(x)$ é a energia potencial e E é o autovalor da energia.

Na região $0 < x < a$, para a qual $V(x) = 0$, a autofunção é dada por uma combinação linear de ondas planas progressivas, de número de onda K , que se propagam para a direita e para esquerda, isto é

$$\psi(x) = Ae^{iKx} + Be^{-iKx} \quad (13.93)$$

cujos autovalor de energia, é

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \quad (13.94)$$

Por outro lado, na região $a < x < a+b$, dentro da barreira onde o número de onda é Q , a solução é

$$\psi(x) = Ce^{Qx} + De^{-Qx} \quad (13.95)$$

Com

$$V_0 - \epsilon = \frac{\hbar^2 Q^2}{2m} \quad (13.96)$$

As constantes A, B, C e D são escolhidas de tal modo que ψ e $d\psi/dx$ sejam contínuas em $x=0$ e em $x=a$. Dessas condições, obtêm-se

$$A + B = C + D \quad (13.97)$$

$$iKA - iKB = QC - QD \quad (13.98)$$

$$Ae^{iKa} + Be^{-iKa} = Ce^{Qa} + De^{-Qa} \quad (13.99)$$

$$iKAe^{iKa} - iKB e^{-iKa} = QCe^{Qa} - QDe^{-Qa} \quad (13.100)$$

Para que a solução, dada na eq. (13.95), incorpore a forma da função de Bloch, ela deve contemplar a condição dada na eq. (13.91), escrita aqui, como

$$\psi(a \leq x \leq a+b) = \psi(-b \leq x \leq 0) e^{ik(a+b)} \quad (13.101)$$

uma vez que a periodicidade do potencial de Kronig-Penney é $T = a+b$. Em particular, para $x = a$ e $x = -b$, tem-se

$$\psi(a) = \psi(-b) e^{ik(a+b)} \quad (13.102)$$

Aplicando-se essa condição nos membros direito das eqs. (13.99) e (13.100), obtém-se

$$A e^{ika} + B e^{-ika} = (C e^{-\theta b} + D e^{\theta b}) e^{ik(a+b)} \quad (13.103)$$

$$ik(A e^{ika} - B e^{-ika}) = \theta (C e^{-\theta b} - D e^{\theta b}) e^{ik(a+b)} \quad (13.104)$$

Deve-se enfatizar aqui que o número de onda k se refere a onda progressiva de um elétron livre.

As eqs. (13.97), (13.98), (13.103) e (13.104) formam um sistema de quatro equações e quatro incógnitas A, B, C e D . Para que haja soluções não triviais, é necessário que o determinante formado pelos coeficientes do sistema de equações se anule. Procedendo-se os cálculos, após uma cuidadosa manipulação matemática, obtém-se

$$\left(\frac{P}{ka} - \frac{kb}{2}\right) \frac{\sinh Qb}{Qb} \sin ka + \cosh Qb \cos ka = \cos k(a+b) \quad (13.105) \leftarrow$$

onde,

$$P = \frac{1}{2} Q^2 ba ; \sinh Qb = \frac{1}{2}(e^{Qb} - e^{-Qb}) ; \cosh Qb = \frac{1}{2}(e^{Qb} + e^{-Qb}) \leftarrow$$

O resultado pode ser simplificado se o potencial for representado pela função delta periódica, obtida quando se faz a largura $b=0$ e a amplitude do potencial $V_0 \rightarrow \infty$, de tal forma que $P = \frac{1}{2} Q^2 ba$, da eq. (13.96), onde $Q \rightarrow \infty$, permanece uma quantidade finita, e

$$\lim_{Qb \rightarrow 0} \cosh Qb = 1, \quad \lim_{Qb \rightarrow 0} \frac{\sinh Qb}{Qb} = 1$$

Uma vez que, nas vizinhanças de $x=0$, a função $\sinh x$ tem o mesmo comportamento da função $\sin x$. Com essas considerações, a eq. (13.105) pode ser simplificada, para

$$\frac{P}{ka} \sin ka + \cos ka = \cos ka \quad (13.106) \leftarrow$$

Essa é uma equação transcendental que deve ser resolvida graficamente. A solução deve ser obtida encontrando-se os pontos comuns entre as funções $\frac{P}{ka} \sin ka + \cos ka$ e $\cos ka$. Como a função $\cos ka$ deve variar entre -1 e $+1$, o mesmo deve ocorrer para a função $\frac{P}{ka} \sin ka + \cos ka$, nos pontos de solução, quando esta é plotada como uma função de ka , como se pode verificar na Fig. 13.30, para o caso em que $P = 3\pi/2$.

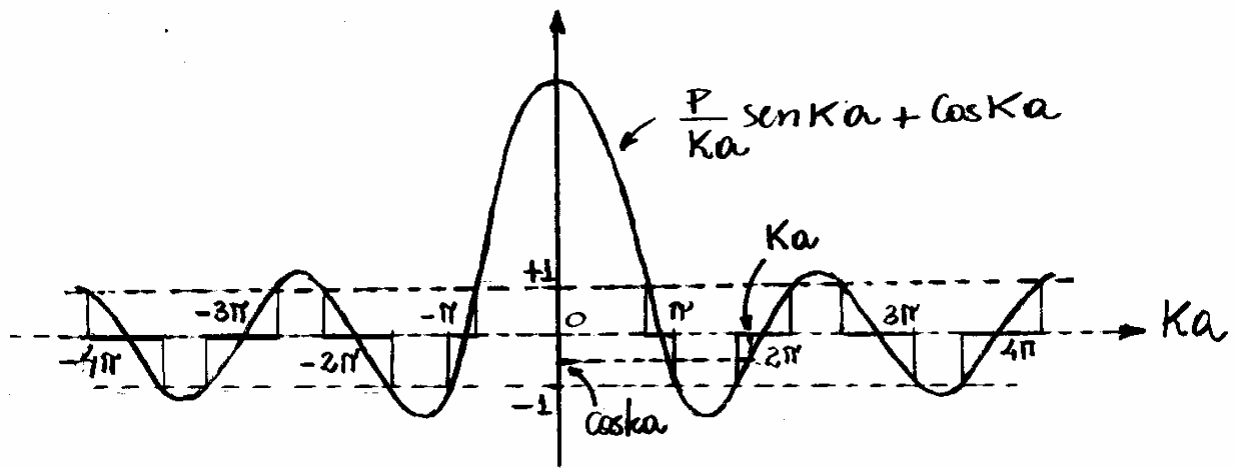
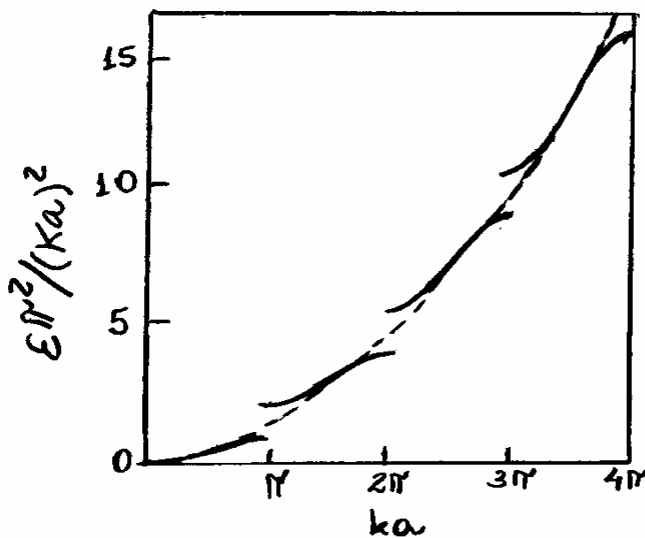


Fig. 13.30 - Gráfico da função $\frac{P}{Ka} \sin Ka + \cos Ka$ em função de Ka , para $P = 3\pi/2$, para as quais a função se situa entre $+1$ e -1 .

Nota-se da Fig. 13.30 que K é uma função de $\cos ka$, isto é, $K = f(\cos ka)$. A partir dessa figura, pode-se obter os valores de K correspondente a cada valor de ka . Com esses dados, é possível obter o comportamento da energia $E = \hbar^2 K^2 / 2m$, dada na eq. (13.94), como função de ka , como mostra a Fig. 13.31.



$$\frac{E\pi^2}{(Ka)^2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$$

Fig. 13.31 - Comportamento da energia $E(K)$ num cristal segundo o modelo de Kronig-Penney.

13.6.4 - Funções de onda de um elétron num potencial periódico geral - FACULTATIVO

Na seção anterior, considerou-se a forma aproximada para a solução da equação de Schrödinger nas fronteiras entre as zonas de Brillouin. Propõe-se agora analisar a equação de onda para um potencial geral para os mesmos valores de k .

Sabe-se que a energia potencial de um elétron é invariante em relação a uma translação do cristal, isto é, $V(x) = V(x+a)$ onde a é a constante da rede. Uma forma conveniente de se escrever um potencial invariante sob translação da rede cristalina, é através de uma série de Fourier que dependa dos vetores da rede recíproca G , isto é

$$V(x) = \sum_G V_G e^{iGx} \quad (13.107)$$

Os coeficientes V_G devem cair rapidamente com o módulo de G . Por exemplo, para um potencial Coulombiano esférico, V_G deve cair com $1/G^2$.

Deseja-se que a energia potencial $V(x)$ seja uma função real, isto é

$$V(x) = \sum_{G>0} V_G (e^{iGx} + e^{-iGx}) = 2 \sum_{G>0} V_G \cos Gx \quad (13.108)$$

onde não se assumiu $G=0$ no somatório, pois considerou-se $V_0=0$ por conveniência.

Adotando-se o potencial, dado na forma da eq. (13.107), na equação de Schrödinger, obtém-se

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \sum_G V_G e^{iGx} \psi(x) = E \psi(x) \quad (13.109)$$

Essa equação foi escrita numa aproximação cujo orbital $\psi(x)$ descreve o movimento de um elétron num potencial de núcleos iônicos e num potencial médio de elétrons de condução.

A solução $\psi(x)$ da eq. (13.109) também pode ser escrita na forma de uma série de Fourier, somada sobre todos os valores do vetor de onda k permitidos pelas condições de contorno, isto é

$$\psi(x) = \sum_k \psi_k(x) = \sum_k C(k) e^{ikx} \quad (13.110)$$

onde k é real.

Substituindo a eq. (13.110) na eq. (13.109), obtém-se

$$\sum_k \frac{\hbar^2}{2m} k^2 C(k) e^{ikx} + \sum_G \sum_k V_G C(k) e^{i(k+G)x} = E \sum_k C(k) e^{ikx}$$

ou, trocando-se as posições dos somatórios \sum_k e \sum_{k-G} , e k por $k-G$, devido a condição de Bragg dada na eq. (13.8) para espalhamentos elásticos ($k=k'$), no segundo termo

$$\sum_k \frac{\hbar^2}{2m} k^2 C(k) e^{ikx} + \sum_{k-G} \sum_G V_G C(k-G) e^{ikx} = E \sum_k C(k) e^{ikx}$$

Cada componente de Fourier deve ter os mesmos coeficientes em ambos os lados da equação, isto é

$$(\lambda_k - E) C(k) + \sum_G V_G C(k-G) = 0 \quad (13.111)$$

onde

$$\lambda_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (13.112)$$

A eq. (13.111) é uma forma de equação de onda frequentemente utilizada em para redes periódicas.

Uma vez determinados os valores de C da eq. (13.111), a função de onda $\psi_k(x)$ na eq. (13.110), será

$$\psi_k(x) = \sum_G C(k-G) e^{i(k-G)x} \quad (13.113)$$

ou

$$\psi_k(x) = \left[\sum_{\vec{G}} C(k-\vec{G}) e^{-i\vec{G}x} \right] e^{ikx} = e^{ikx} u_k(x) \quad (13.114)$$

onde, adotou-se

$$u_k(x) = \sum_{\vec{G}} C(k-\vec{G}) e^{i\vec{G}x} \quad (13.115)$$

Como $u_k(x)$ é uma série de Fourier sobre os vetores \vec{G} da rede recíproca, ela deve ser invariante sob uma translação T da rede cristalina. Isso pode ser verificado diretamente da eq. (13.115), como segue

$$u_k(x+T) = \sum_{\vec{G}} C(k-\vec{G}) e^{-i\vec{G}(x+T)} = e^{-i\vec{G}T} \left[\sum_{\vec{G}} C(k-\vec{G}) e^{-i\vec{G}x} \right] = u_k(x)$$

pois $e^{-i\vec{G}T} = 1$. Isso mostra que a eq. (13.114) é uma reformulação geral da função de Bloch, válida mesmo quando ψ_k sejam degeneradas.

Como na eq. (13.91), uma translação \vec{T} da rede cristalina transforma o vetor posição \vec{r} em $\vec{r} + \vec{T}$ por um fator de fase $e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}}$ pois, da eq. (13.114)

$$\psi_k(\vec{r} + \vec{T}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_k(\vec{r} + \vec{T}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}} \psi_k(\vec{r}) \quad (13.116)$$

13.6.5 - Solução da Equação de Onda nas Fronteiras das Zonas de Brillouin - FACULTATIVO.

Os valores de k que definem as fronteiras das zonas de Brillouin, juntamente com os valores de G correspondentes obtidos da condição de Bragg $k = \pm \frac{1}{2}G = \pm n\pi/a$, são mostrados na Fig. 13.32.

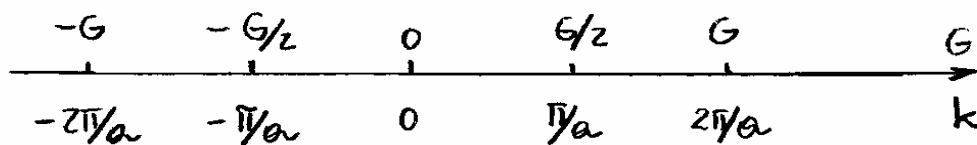


Fig. 13.32 - valores de k e G nas fronteiras das zonas de Brillouin.

Supõe-se que, nas proximidades de qualquer uma das fronteiras G de Brillouin, as componentes de Fourier V_G em $V(x) = \sum_G V_G e^{iGx}$ sejam pequenas se comparadas com as energias cinéticas $\hbar^2 k^2 / 2m$ de um elétron livre e independentes de G , de modo que $V_G = V_0 = \text{constante}$. Nesse caso, a equação de onda (13.111), torna-se

$$(\hbar^2 k^2 - E)C(k) + V_0 C(k-G) = 0 \quad (13.117)$$

O somatório $\sum_G C(k-G)$ se resume somente ao coeficiente $C(k-G)$ associado ao único valor de G da fronteira escolhida. Como os dois únicos valores de k são k e $k-G$, então, a função de onda, dada na eq. (13.110), será

$$\psi(x) = \sum_k C(k) e^{ikx} = C(k) e^{ikx} + C(k-G) e^{i(k-G)x} \quad (13.118)$$

1º caso: Vetor de onda k exatamente sobre a fronteira $G/2$ da 1ª zona de Brillouin, onde

$$k = \frac{1}{2}G = \frac{\pi}{a} \quad (13.119)$$

Como $k^2 = (\frac{1}{2}G)^2$, as energias cinéticas

$$\lambda_{k=\pm\frac{1}{2}G} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (\frac{1}{2}G)^2}{2m} = \lambda \quad (13.120)$$

das duas ondas

$$k = \pm \frac{1}{2}G \quad (13.121)$$

são idênticas. Assim, esses dois valores de k devem ser adotados no primeiro termo da eq. (13.117), para definir os coeficientes $C(+\frac{1}{2}G)$ e $C(-\frac{1}{2}G)$.

Por outro lado, substituindo-se $k = \frac{1}{2}G$ da eq. (13.118), no segundo membro da condição de Bragg $(k-G)^2 = k^2$, obtém-se $(k-G)^2 = (\frac{1}{2}G)^2$, ou

$$k-G = \pm \frac{1}{2}G \quad (13.122)$$

isto é, $C(+\frac{1}{2}G)$ e $C(-\frac{1}{2}G)$ são também os únicos coeficientes que podem ser adotados no segundo termo da eq. (13.117), para definir valores de $k-G$. Como os coeficientes $C(k)$ e $C(k-G)$ não devem ser os mesmos, uma vez que se referem a diferentes ondas $\psi_k(x)$ que satisfazem a condição de contorno periódica, então a eq. (13.117) deve resultar no seguinte sistema de equações:

$$(\lambda - \varepsilon) C(+\frac{1}{2}G) + V_0 C(-\frac{1}{2}G) = 0 \quad (13.123)$$

$$(\lambda - \varepsilon) C(-\frac{1}{2}G) + V_0 C(+\frac{1}{2}G) = 0$$

Estas equações tem soluções não triviais para para $C(+\frac{1}{2}G)$ e $C(-\frac{1}{2}G)$ quando as determinantes de seus coeficientes for nulo, isto é

$$\begin{vmatrix} \lambda - \varepsilon & V_0 \\ V_0 & \lambda - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (13.124)$$

ou

$$(\lambda - \varepsilon)^2 = V_0^2 \Rightarrow \lambda - \varepsilon = \pm V_0$$

ou ainda, da eq. (13.120)

$$\varepsilon = \varepsilon(\pm) = \lambda \pm V_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{2}G\right)^2 \pm V_0 \quad (13.125)$$

Assim, a energia ε possui duas raízes, uma do que a energia cinética do elétron de V_0 , e uma outra maior de V_0 . Portanto, a energia potencial gera um "gap", ou lacuna, de energia igual a $2V_0$.

Por meio de qualquer uma das eqs. (13.123) obtém-se a razão entre os valores de C , como

$$\frac{C(-\frac{1}{2}G)}{C(+\frac{1}{2}G)} = \frac{\varepsilon - \lambda}{V_0} = \frac{\varepsilon - \lambda}{\pm(\varepsilon - \lambda)} = \pm 1$$

ou

$$C(-\frac{1}{2}G) = \pm C(+\frac{1}{2}G) \quad (13.126)$$

onde usam-se $\varepsilon = \lambda \pm V_0$, ou $V_0 = \pm(\varepsilon - \lambda)$, dado na eq. (13.125).

A função de onda $\psi(x)$ pode ser obtida assumindo-se qualquer um dos valores $k = \pm \frac{1}{2}G$ e $k-G = \pm \frac{1}{2}G$ na eq. (13.118). Por exemplo, adotando $k = +\frac{1}{2}G$ e $k-G = -\frac{1}{2}G$, obtêm-se

$$\psi(x) = C(+\frac{1}{2}G)e^{i\frac{1}{2}Gx} + C(-\frac{1}{2}G)e^{-i\frac{1}{2}Gx}$$

ou, da eq. (13.126)

$$\psi(x) = C(+\frac{1}{2}G) \left[e^{i6x/2} \pm e^{-i6x/2} \right] \quad (13.127)$$

onde o valor da constante $C(+\frac{1}{2}G)$ pode ser encontrada por meio da condição de normalização.

Deve-se notar que as orbitais dadas na eq. (13.127) são idênticos aqueles considerados nas eqs. (13.75) e (13.76). Uma solução fornece a função de onda na parte inferior do "gap", ou lacuna, de energia e a outra na parte superior.

2º Caso: Vetor de onda k próximo da fronteira $G/2$ da 1ª zona de Brillouin.

Agora os valores de k são escolhidos tais que k e $k-G$ não são necessariamente idênticos em módulo, uma vez que a condição de Bragg $(k-G)^2 = k^2$ só se verifica exatamente sobre as fronteiras da zona de Brillouin. No entanto, procura-se ainda soluções nas proximidades de uma única fronteira $G/2$ da 1ª zona de Brillouin.

Isso significa que se tem ainda somente duas possibilidades, não idênticas, $C(k)$ e $C(k-G)$ para qualquer um dos dois membros da eq. (13.117), isto é

$$(\lambda_k - \epsilon)C(k) + V_0 C(k-G) = 0 \quad (13.128)$$

$$(\lambda_{k-G} - \epsilon)C(k-G) + V_0 C(k) = 0$$

onde $\lambda_k = \hbar^2 k^2 / 2m$. Identificada as variáveis $C(k)$ e $C(k-G)$, a função de onda $\psi(x)$ será obtida diretamente da eq. (13.118).

Para que o sistema de equações (13.128) tenha soluções não-triviais, é necessário que

$$\begin{vmatrix} \lambda_k - \epsilon & V_0 \\ V_0 & \lambda_{k-G} - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

ou

$$\epsilon^2 - \epsilon(\lambda_{k-G} + \lambda_k) + \lambda_{k-G}\lambda_k - V_0^2 = 0$$

A solução dessa equação de 2º grau resulta, em

$$\epsilon = \epsilon_{\pm} = \frac{1}{2}(\lambda_{k-G} + \lambda_k) \pm \left[\frac{1}{4}(\lambda_{k-G} - \lambda_k)^2 + V_0^2 \right]^{1/2} \quad (13.129)$$

e cada raiz descreve uma banda de energia nas proximidades da fronteira $G/2$ da 1ª zona de Brillouin. O comportamento de cada uma dessas raízes em função do número de onda k , juntamente com o caso da partícula livre, é mostrado na Fig. 13.33.

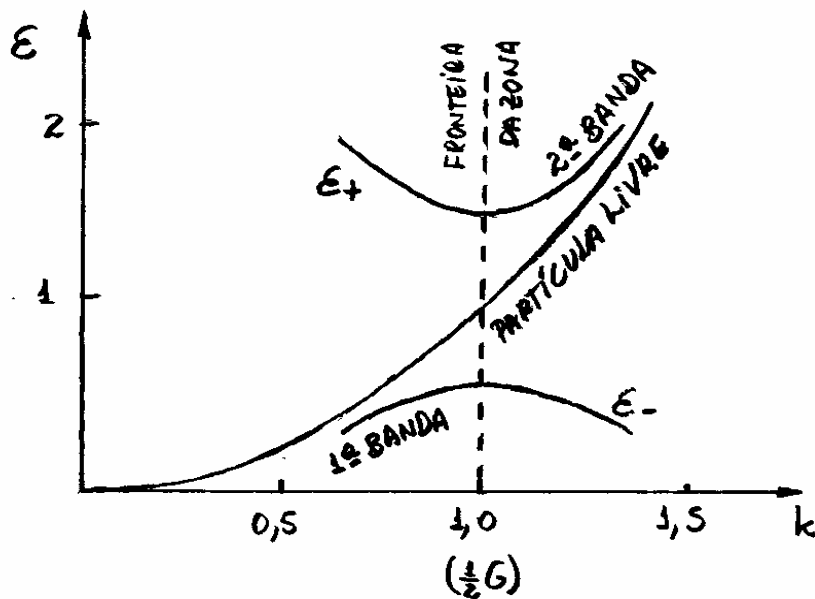


Fig. 13.33 - Comportamento de E_{\pm} nas proximidades da fronteira $G/2$ da 1ª zona de Brillouin. Nesse gráfico adota-se as unidades $V_0 = -0,45$; $G = 2$ e $\hbar^2/2m = 1$, resultando num "gap" de energia de 0,90.

É conveniente expressar a energia E em termos de uma quantidade $\tilde{k} = k - \frac{1}{2}G$, a qual mede a diferença entre o vetor de onda k e o vetor do contorno da 1ª zona de Brillouin. Nesse caso, a eq. (13.129), torna-se

$$\begin{aligned} E_{\tilde{k}}(\pm) &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{4}G^2 + \tilde{k}^2 \right) \pm \left[4\lambda \frac{\hbar^2 \tilde{k}^2}{2m} + V_0^2 \right]^{1/2} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{4}G^2 + \tilde{k}^2 \right) \pm V_0 \left[4\lambda \frac{\hbar^2 \tilde{k}^2}{2m V_0^2} + 1 \right]^{1/2} \end{aligned}$$

onde $\lambda = (\hbar^2/2m) (\frac{1}{2}G)^2$ como antes. Como

$$\frac{\hbar^2 G \tilde{k}}{2m} \ll V_0$$

nas proximidades das fronteiras das zonas de Brillouin, então

$$E_{\tilde{k}}(\pm) \approx \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{4} G^2 + \tilde{k}^2 \right) \pm V_0 \left[1 + 2 \left(\frac{\lambda}{V_0} \right) \left(\frac{\hbar^2 \tilde{k}^2}{2m} \right) \right]$$

pois $(x+1)^n \approx 1 + nx$ para $x \ll 1$. Rearranjando os termos dessa equação, obtém-se

$$\begin{aligned} E_{\tilde{k}}(\pm) &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{4} G^2 \right) + \frac{\hbar^2 \tilde{k}^2}{2m} \pm V_0 \pm \frac{2\lambda}{V_0} \left(\frac{\hbar^2 \tilde{k}^2}{2m} \right) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{4} G^2 \right) \pm V_0 + \frac{\hbar^2 \tilde{k}^2}{2m} \left(1 \pm \frac{2\lambda}{V_0} \right) \end{aligned}$$

ou

$$E_{\tilde{k}}(\pm) = E(\pm) + \frac{\hbar^2 \tilde{k}^2}{2m} \left(1 \pm \frac{2\lambda}{V_0} \right) \quad (13.130)$$

onde $E(\pm)$ são as energias sobre a fronteira $G/2$ da 1ª zona de Brillouin, dadas na eq. (13.125).

13.7 - Metais, Isolantes e Semicondutores.

Na seção anterior construiu-se um modelo de espectro de energia de um elétron em cristais em termos de bandas de energias permitidas e bandas de "gap", ou lacunas de energia. Quando se considera vários elétrons nesses estados, a natureza da substância resultante, quer seja, metal, isolante ou semicondutor, depende dos detalhes da estrutura de banda e, de como os elétrons ocupam os estados permitidos.

Naquela seção concluiu-se que cada banda de energia de um cristal unidimensional, incluindo-se as duas orientações de spin do elétron, pode conter até $2N$ estados independentes, onde N é o número de células primitivas, ou de valores permitidos de vetor de onda k , ou ainda orbitais.

Para se compreender como os elétrons no cristal preenchem as bandas de energia, seja por exemplo um cristal formado por íons de sódio, cuja distribuição de energia é $1s^2 2s^2 2p^6 3s$. Nesse caso, existe um único elétron $3s$ para cada um dos N íons de sódio. Diz que a banda $3s$ contém N estados k (ou orbitais) distintos. Como cada estado pode ocupar até dois elétrons, um com spin para cima e o outro com spin para baixo,

então somente uma metade da banda deve ser ocupada. Evidentemente, esta ocupação deve ocorrer a partir dos estados de mais baixa energia, como mostra a Fig. 13.34(a).

Se, por outro lado, houvesse dois elétrons ativos por íon, tal como no Magnésio ($Z=12$), a banda $3p$ seria completamente ocupada, como mostra a Fig. 13.34(b).

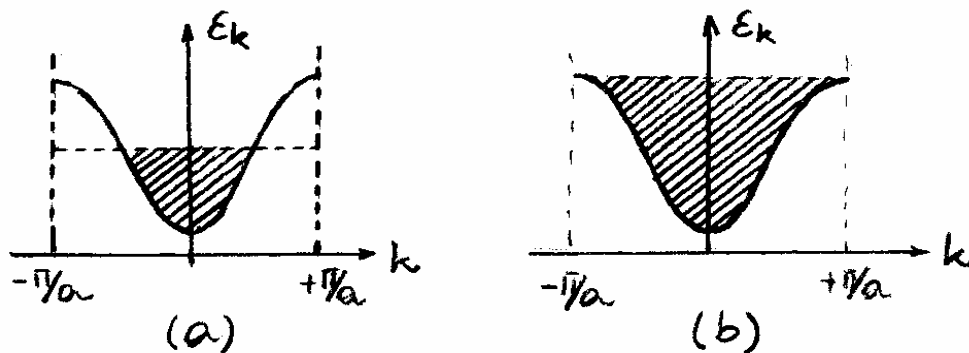


Fig. 13.34- Preenchimento de bandas de energia por elétrons. (a) Cristal com um elétron por íon (material condutor) e, (b) cristal com dois elétrons por íon (material isolante).

Na seção 13.5 concluiu-se que, na presença de um campo elétrico \vec{E} , a esfera de Fermi é deslocada por uma quantidade discreta no espaço de momentos. Nessas condições, o deslocamento discreto δp no momento resulta num deslocamento δk do estado de cada par de elétrons, alterando as ocupações de estados $k < 0$ e $k > 0$, como mostra a Fig. 13.35.

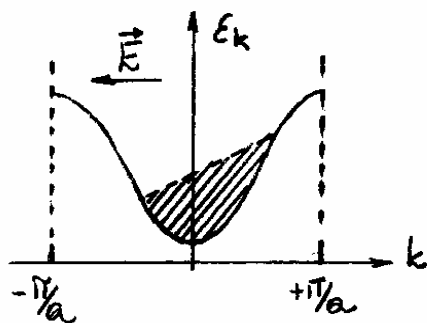


Fig.13.35 - Efeito da aplicação de um campo elétrico sobre as ocupações de uma banda de energia.

Nesse caso, nota-se uma quantidade maior de elétrons com vetores k positivo do que com vetores k negativos, resultando num deslocamento geral de elétrons na direção k positivo. Esse é o comportamento que ocorre com materiais condutores, ou metais.

Por outro lado, quando a banda é totalmente preenchida como na Fig. 13.34(b), não se pode alterar a distribuição eletrônica na banda de energia quando se aplica um campo elétrico. Esse comportamento é atribuído a materiais isolantes.

Baseando-se nessa argumentação, espera-se que o magnésio, elemento que tem dois elétrons na última camada, seja um isolante. Entretanto, certos casos particulares de átomos com dois elétrons na última camada, tem comportamento de materiais com relativa condutividade.

Isso é decorrente de uma sobreposição das bandas de energia, em certas regiões do espaço k , como mostra a Fig. 13.36. Nesses casos, o material pertence a uma classe específica denominada de semimetal.

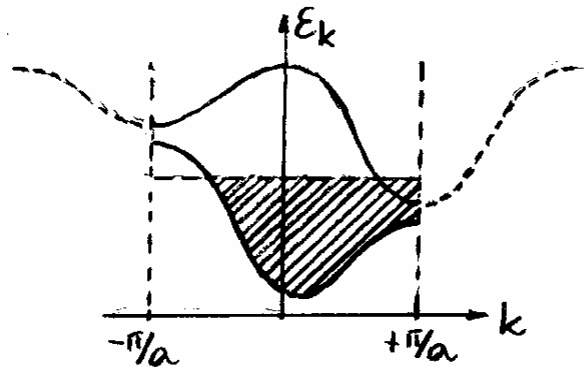


Fig. 13.36 - Sobreposição de bandas de energia observada em materiais que tem dois elétrons por íon, classificados como semimetais.

Nessas condições, alguns elétrons devem ocupar estados da banda superior, permitindo uma determinada condutividade elétrica. Sobreposição de bandas de energia ocorrem no magnésio e várias outras substâncias que são qualificadas também como metais.

Por outro lado, o diamante tem um número suficiente de elétrons para ocupar toda uma banda sem, entretanto, ocorrência de sobreposição. Assim, o diamante deve ser qualificado como um genuíno isolante.

Todas as considerações acima são feitas para a temperatura do zero absoluto. No entanto, se a banda de "gap", ou lacuna de energia, for estrita o suficiente, excitações térmicas de uma banda totalmente ocupada pode ser suficiente para gerar portadores de corrente.

Materiais que possuem uma condutividade termicamente ativada são denominados de semicondutores. É interessante lembrar que, a temperatura ambiente ($T=300\text{K}$), $k_B T \approx 0,025\text{eV}$. Exemplos de semicondutores são o germânio e o silício.

A Tab. 13.2 mostra a largura da banda de "gap" para alguns materiais onde, exceto o diamante, todos são considerados semicondutores.

MATERIAL	C (DIAMANTE)	CdS	Si	Ge	Te	InSb
BANDA DE GAP (eV)	5,5	2,4	1,1	0,7	0,3	0,2

Tab. 13.2 - Largura da banda de "gap" de alguns materiais, onde: CdS (Enxofre de Cádmio) e InSb (Antimônio de Índio).

13.8 - Teoria de Semicondutores.

A Física de semicondutores tem contribuído recentemente para importantes desenvolvimentos tecnológicos. A atual revolução computacional é um exemplo de que se baseia essa tecnologia. Propõe-se aqui fazer uma discussão básica sobre a ideia dos semicondutores.

Viu-se na seção anterior que semicondutores são caracterizados por pequenas bandas de gap tal que portadores de carga podem ser termicamente ativados de uma banda totalmente ocupada. Essas bandas ocupadas contêm elétrons de camadas atômicas mais externas e portanto são denominadas de bandas de valência. A banda desocupada, imediatamente acima da banda de valência, para a qual os portadores de carga podem ser excitados é denominada de banda de condução.

Denomina-se um semicondutor intrínseco, quando todos os elétrons da banda de condução foram termicamente excitados da banda de valência totalmente ocupada. Essa situação ocorre somente com cristais puros. Entretanto, semicondutores podem conter impurezas, tais como átomos de outros elementos,

que podem ter níveis de energia localizados dentro da banda de gap do semicondutor. Nesses casos, a energia térmica de ativação dos elétrons nesses estados podem ser consideravelmente menor do que dos elétrons da banda de valência do semicondutor. Tal semicondutor dopado é denominado de um semicondutor extrínseco. Apesar da maioria das aplicações técnicas ocorrerem com semicondutores tipo extrínseco, inicia-se o estudo com um semicondutor tipo intrínseco.

O número de portadores de carga nas bandas de energia é dado na forma usual da distribuição de Fermi, isto é

$$n_k = \frac{1}{e^{\beta(E_k - E_F)} + 1} \quad (13.131)$$

onde E_F é a energia de Fermi. A Fig. 13.37 mostra a banda de valência quase ocupada e a banda de condução parcialmente ocupada de um semicondutor intrínseco.

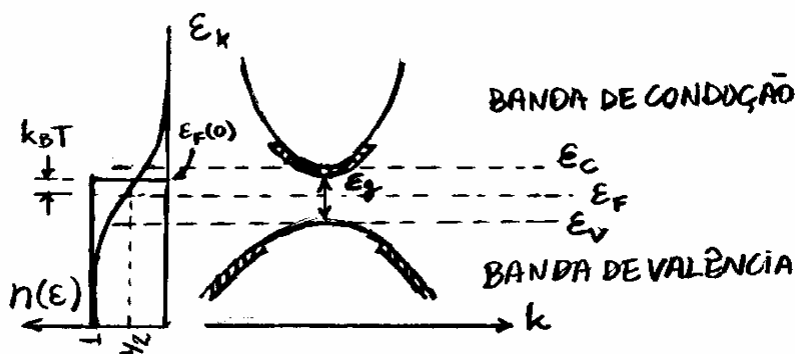


Fig. 13.37 - Bandas de valência e condução de um semicondutor intrínseco.

Note-se que o nível de Fermi E_F é mostrado dentro da banda de gap. Isso, em princípio, pode parecer uma surpresa pois, para um gás de partículas livres a $T=0K$, o nível de Fermi deve ser a energia do nível mais elevado com ocupação, e para $T > 0K$ este deve ser a energia para a qual n_k caia a metade de seu valor máximo. Entretanto, deve-se lembrar que a energia de Fermi E_F é mais fundamentalmente o multiplicador de Lagrange α no tratamento estatístico de um gás de partículas, o qual determina que a soma sobre todos os estados k seja igual ao número de partículas N . Na seqüência mostra-se que essa condição impõe que o nível de Fermi E_F seja mantido dentro da banda de gap, e portanto não é mais o nível mais alto com ocupação no estudo de cristais.

A energia E_c é definida na base da banda de condução, e E_v está no topo da banda de valência como mostra-se na Fig. 13.21. Assim, o número de partículas na banda de condução N_c , é

$$N_c = \sum_{\substack{k \\ (E_k > E_c)}} n_k \quad (13.132)$$

Se existem N elétrons na banda de valência em $T=0K$, o número desses elétrons N_v que serão excitados para a banda de condução por agitação térmica, é

$$N_v = N - N'_v = N - \sum_{\substack{k \\ (E_k < E_v)}} n_k = \sum_{\substack{k \\ (E_k < E_v)}} (1 - n_k) \quad (13.133)$$

onde $N_v = \sum_k (E_k < E_v) n_k$ é o número de partícula que per-
maneam na banda de valência e, a última
 igualdade vem do fato que todos os estados
 $\sum_k 1$ na banda de valência estão totalmente ocupa-
 dos antes da excitação, isto é, deve ser igual ao nú-
mero total N de elétrons em T=0K.

Para um semicondutor intrínseco, todos os
elétrons excitados para a banda de condução
devem vir da banda de valência, tal que

$$N_c = N_v \quad (13.134)$$

Como sugere a Fig. 13.37, para sistemas típi-
 cos reais, $E_k - E_F \gg k_B T$, ou

$$\beta(E_k - E_F) \gg 1$$

pois $\beta = 1/k_B T$. Para a banda de condução $E_k > E_c$ está associado
 a uma banda incompleta mais energética que o nível de
 Fermi E_F , tal que, $E_k - E_F > 0$, e portanto:

$$e^{\beta(E_k - E_F)} \gg 1$$

e a eq. (13.131) torna-se

$$n_k \approx e^{-\beta(E_k - E_F)}; \quad E_k > E_c \quad (13.135)$$

Da eq. (13.132), segue que

$$N_c = \sum_k e^{-\beta(E_k - E_F)} = \frac{e^{\beta(E_F - E_c)}}{e^{\beta(E_F - E_c)}} \sum_k e^{-\beta(E_k - E_F)}$$

$$= e^{\beta(E_F - E_c)} \sum_k e^{-\beta(E_F - E_c)} e^{-\beta(E_k - E_F)}$$

$$(E_k > E_c)$$

ou

$$N_c = e^{\beta(E_F - E_c)} \sum_k e^{-\beta(E_k - E_c)} \quad (13.136)$$

$$(E_k - E_c > 0)$$

Nessa equação, o termo $Z = \sum_{E>0} e^{-\beta E}$ define uma função de partícula clássica, obtida da distribuição de Boltzmann no capítulo 12. Naquela ocasião mostrou-se na eq. (12.75), que

$$Z_c = \frac{2V}{(h^2/2\pi m k_B T)^{3/2}}$$

tal que,

$$Z_{ec} = \sum_k e^{-\beta(E_k - E_c)} = 2V \left(\frac{2\pi m_c k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (13.137) \leftarrow$$

$$(E_k - E_c > 0)$$

onde trouxe-se a massa m do elétron livre pela massa efetiva m_c associada a base da banda de condução. Com essas considerações, a eq. (13.136) resulta, em

$$N_c = e^{\beta(E_F - E_c)} Z_{ec} \quad (13.138) \leftarrow$$

Um tratamento similar pode ser feito para a banda de valência notando-se que a eq. (13.133) pode ser reescrita, como

$$N_V = \sum_k (1 - n_k) = \sum_k \left[1 - \frac{1}{e^{\beta(E_k - E_F)} + 1} \right] = \sum_k \frac{e^{\beta(E_k - E_F)}}{e^{\beta(E_k - E_F)} + 1}$$

$$= \sum_k \frac{1}{e^{-\beta(E_k - E_F)} [e^{\beta(E_k - E_F)} + 1]}$$

ou

$$N_V = \sum_k \frac{1}{e^{-\beta(E_k - E_F)} + 1} \quad (13.139)$$

Note-se nessa equação que, a população de elétrons N_V que saem da banda de valência é descrita por uma espécie de distribuição de Fermi, mas com um sinal (-) na exponencial em vez de um sinal (+) como na eq. (13.131). No entanto, esse sinal (-) é esperável pois a banda de valência, como mostrado na Fig. 13.37, é uma função quadrática invertida.

Para sistemas reais típicos, $E_F - E_k \gg k_B T$ e, então

$$\frac{1}{e^{\beta(E_k - E_F)} + 1} = \frac{1}{e^{\beta(E_F - E_k)} + 1} \approx \frac{1}{e^{\beta(E_F - E_k)}} = e^{-\beta(E_F - E_k)}$$

Assim, a eq. (13.139), torna-se

$$\begin{aligned} N_V &= \sum_k \frac{1}{e^{\beta(E_k - E_F)} + 1} \approx \sum_k e^{-\beta(E_F - E_k)} \\ &= \sum_k e^{-\beta(E_F - E_k)} \times \frac{e^{-\beta E_V}}{e^{-\beta E_V}} = \sum_k e^{-\beta(E_F - E_V)} e^{-\beta(E_V - E_k)} \end{aligned}$$

ou

$$N_V = e^{-\beta(E_F - E_V)} \sum_k e^{-\beta(E_V - E_k)} \quad (13.140)$$

Definindo-se a função de partição

$$Z_{eV} = \sum_k e^{-\beta(E_V - E_k)} = 2V \left(\frac{2\pi m_V k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (13.141) \leftarrow$$

onde m_V é uma massa efetiva, aqui uma quantidade positiva por causa da inclinação da banda de valência, então

$$N_V = e^{-\beta(E_F - E_V)} Z_{eV} \quad (13.142) \leftarrow$$

Como $N_c = N_v$, da eq. (13.134), das eqs. (13.138) e (13.142), obtém-se

$$e^{\beta(E_F - E_c)} Z_{ec} = e^{-\beta(E_F - E_v)} Z_{ev} \quad \leftarrow$$

ou, tomando-se os logaritmos em ambas as lados

$$\begin{aligned} \beta(E_F - E_c) + \frac{3}{2} \ln m_c + \ln 2V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2} \right) \\ = -\beta(E_F - E_v) + \frac{3}{2} \ln m_v + \ln 2V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2} \right) \end{aligned}$$

ou ainda

$$E_F = \frac{1}{2}(E_c + E_v) + \frac{3}{2} k_B T \ln(m_v/m_c) \quad (13.143) \leftarrow$$

Note-se que se $T \rightarrow 0K$ ou se $m_v = m_c$, a energia de Fermi E_F é uma média entre as energias da banda de valência e da banda de condução.

Se $m_v \neq m_c$, então E_F é levemente deslocado do ponto médio entre E_c e E_v quando $T > 0K$. Por motivos de simplificação assume-se frequentemente que $m_v \approx m_c$ e que E_F está no ponto médio entre E_c e E_v , isto é

$$E_F = \frac{1}{2}(E_c + E_v) \quad (13.144) \leftarrow$$

Assim, da eq. (13.138), o número de portadores de carga na banda de condução, é

$$N_c = e^{\beta[\frac{1}{2}(E_c + E_v) - E_c]} Z_{ec} = e^{\beta(\frac{1}{2}E_v - \frac{1}{2}E_c)} Z_{ec} = e^{-\frac{1}{2}\beta(E_c - E_v)} Z_{ec}$$

ou

$$N_c = e^{-\beta E_g/2} Z_{ec} \quad (13.145) \leftarrow$$

onde

$$E_g = E_c - E_v$$

(13.146) ←

é a energia da banda de gap. Note-se da eq. (13.145), que se E_g é muito grande, o número de portadores de carga cai rapidamente a zero.

Sabe-se que, quando alguns elétrons são excitados termicamente para fora da banda de valência, eles podem contribuir para a condutividade elétrica do material. Um aspecto curioso sobre a condutividade elétrica é que, é mais conveniente analisar essa propriedade dos materiais referindo-se, não a elétrons, mas a "buracos" deixados por estes na banda de valência.

O conceito de condutividade de buracos é de importância fundamental para a compreensão dos dispositivos semicondutores.

Para introduzir o conceito de buracos apela-se novamente para a banda de energia totalmente ocupada. Na presença de um campo elétrico, a densidade de portadores de corrente, é

$$\vec{J} = \sum_k \vec{J}_k = \sum_k -\frac{1}{A} \frac{e}{8t_k} \hat{n} = -\sum_k \frac{e}{k A 8t_k} \frac{\partial \vec{r}}{\partial t_k} = -\frac{e}{V} \sum_k \vec{v}_k \quad (13.147)$$

onde e é um número positivo que representa a magnitude da carga de um elétron e \vec{v}_k é a velocidade de um elétron no estado k .

Se $E_k = \hbar \omega_k$ é a energia do elétron no estado k ,
então sua velocidade v_{kx} é a velocidade de grupo
na direção do eixo x , isto é

$$v_{kx} = \text{vel. de grupo} = \frac{d\omega_k}{dk_x} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE_k}{dk_x} \quad (13.148)$$

Com equalpês similares para componentes y e z .
Quando $E_k = \hbar^2 k^2 / 2m$, como para uma partícula
livre, $v_{kx} = \hbar k_x / m$ ou $m v_{kx} = \hbar k_x = p_{kx}$, é
a relação familiar entre velocidade e momento.
Entretanto, quando E_k tem uma dependência
mais complicada com k , como pode ocorrer com
bandas de energia, equações não usuais podem
ser encontradas para v_{kx} .

Para uma banda de energia totalmente ocupada
deve-se concluir, que

$$\sum_{\substack{k \\ (\text{OCUPADA})}} \vec{v}_k = 0 \quad (13.149)$$

Para uma função de banda de energia E_k com uma
forma simétrica como função de k , isso não é sur-
preza pois, para todo \vec{v}_k positivo existe um \vec{v}_k
negativo. No entanto, pode-se mostrar que, mesmo
que a função E_k seja assimétrica com k , a
eq. (13.149) permanece válida.

Se um elétron de estado k' está ausente na banda
de valência, da eq. (13.147), a densidade de corrente na
banda de valência \vec{J}_v , será

$$\vec{J}_V = -\frac{e}{V} \left[\overbrace{\sum_k \vec{v}_k}^{\text{BANDA DE VALENCIA}} - \vec{v}_{k'} \right] = +\frac{e}{V} \vec{v}_{k'} \quad (13.150)$$

(OCUPADA)

Assim, a banda de valência conduz eletricidade como se existisse uma carga positiva movendo-se com a velocidade $\vec{v}_{k'}$ do elétron ausente, ou buraco.

Uma banda cheia de elétrons e^- , em essência, eletricamente neutra. Removendo-se um elétron da banda cheia e o equivalente de uma carga positiva aparece.

O número de portadores de carga em um semicondutor intrínseco inclui tanto buracos na banda de valência quanto elétrons na banda de condução que, neste caso, são iguais.

Semicondutores extrínsecos, ou dopados, são mais utilizados do que semicondutores intrínsecos. Um átomo de silício tem quatro elétrons de valência fora da casca fechada, onde caberiam até oito elétrons. Em tais sólidos, como no diamante, os átomos tem quatro ligações covalentes e tem uma estrutura como esquemática na Fig. 13.38.

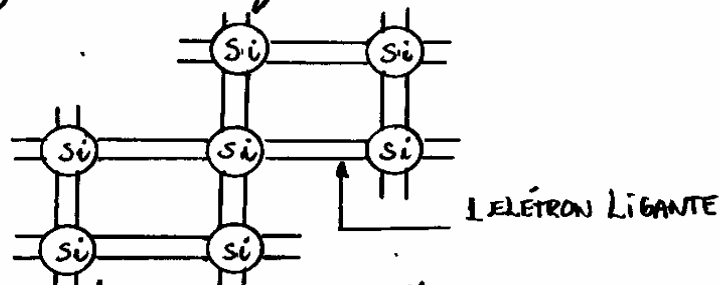


Fig. 13.38 - Representação esquemática de um cristal de silício indicando suas 04 ligações covalentes por átomo.

O silício é um semicondutor com uma banda de gap

$$E_g = 1,1 \text{ eV}$$

Quando uma pequena parcela de átomos de silício são substituídos por impurezas de fósforo P ou arsênio As, com os elétrons de valência, estes podem formar quatro ligações covalentes com o silício e promover a sobra de 01 elétron. Este elétron é fracamente mantido no átomo impuro como mostrado na Fig. 13.39.

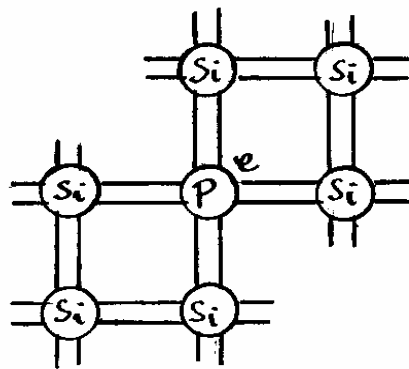


Fig. 13.39 - Impurezas de átomos de fósforo P em um cristal de silício. Um elétron extra é fracamente ligado ao íon fósforo.

A energia de ligação do elétron extra no íon de fósforo é somente da ordem de 0,05 eV. Essa situação introduz um novo estado de energia na estrutura de banda. Esse aspecto pode ser observado num gráfico representando as energias de banda E em função da posição x no cristal como mostra a Fig. 13.40.

Os estados das impurezas são localizados, isto é, correspondem ao movimento do elétron numa região restrita do espaço. Esses novos estados são similares aos estados do átomo de hidrogênio por causa das órbitas do único elétron no íon da impureza.

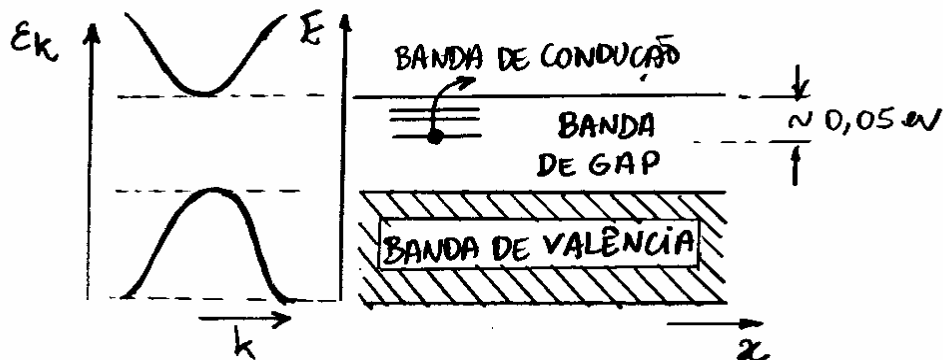


Fig. 13.40 - Comportamento da energia das bandas em função da posição x em um semicondutor com uma impureza doadora na banda de gap.

Como o elétron extra é fracamente ligado à impureza, ele é facilmente excitado para a banda de condução e contribui para o número de portadores de carga. Por causa dessa habilidade de contribuição para a condutividade, essa impureza é denominada de doador. Como se pode ver da eq. (13.145), $N_c = e^{-BE_g/kT} Z_{ec}$, a condutividade de um semicondutor intrínseco cai exponencialmente com a energia E_g da banda de gap. A energia de ligação do doador é tão menor que a energia E_g da banda de gap que a condução do doador domina a condução intrínseca de um semicondutor dopado.

Existem ainda outros tipos de semicondutores dopados. Por exemplo, impurezas de Alumínio, ou gálio, tem três elétrons de valência tal que, na estrutura do silício, uma das quatro ligações covalentes não é efetuada como mostra a Fig. 13.41(a). Com a finalidade de completar as 4 ligações covalentes, a impureza recebe um elétron da banda de valência do silício formando ions de Al^- , ou Ga^- . A banda de valência do cristal deve agora conter um buraco e a nova estrutura de banda deve ter a forma mostrada na Fig. 13.41(b).

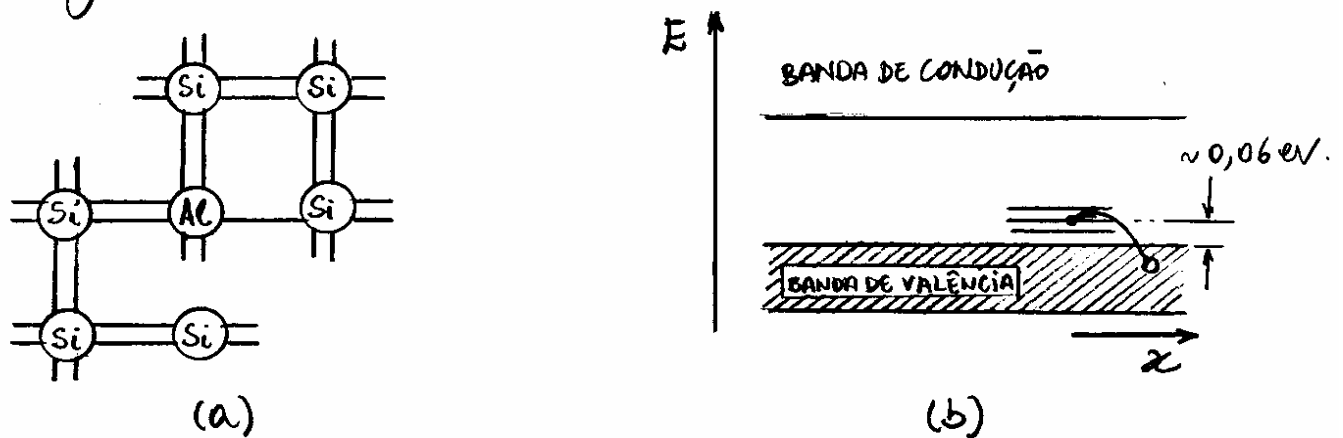


Fig. 13.41 - (a) Cristal de silício com uma impureza de Alumínio e, (b) Energias em função da posição x no cristal com níveis aceitadores na banda de gap.

Os níveis de energia associados à impureza de Alumínio é da ordem de 0,06 eV e está na banda de gap acima da banda de valência.

Por causa da habilidade de receber um elétron da banda de valência do cristal, impurezas como Alumínio, ou Gálio, são denominadas de aceitadores. Novamente, correntes devido a buracos na banda de valência devido ao semicondutor dopado deve dominar a correspondente corrente do semicondutor intrínseco.

Semicondutores dopados com doadores são denominados tipo-n por causa dos portadores de carga serem elétrons negativos na banda de condução. Por outro lado, aqueles dopados com aceitadores são denominados tipo-p por causa dos portadores de carga serem buracos positivos na banda de valência. Transistores e outros dispositivos semicondutores dependem fundamentalmente da existência desses dois tipos de semicondutores.

Com objetivo de compreender as dispositivos semicondutores, é importante saber como a presença de impurezas modifica o nível de Fermi. Em um semicondutor tipo-n a distribuição $n(E)$ de elétrons e^- aumentada na banda de condução como mostra a Fig. 13.42(a).

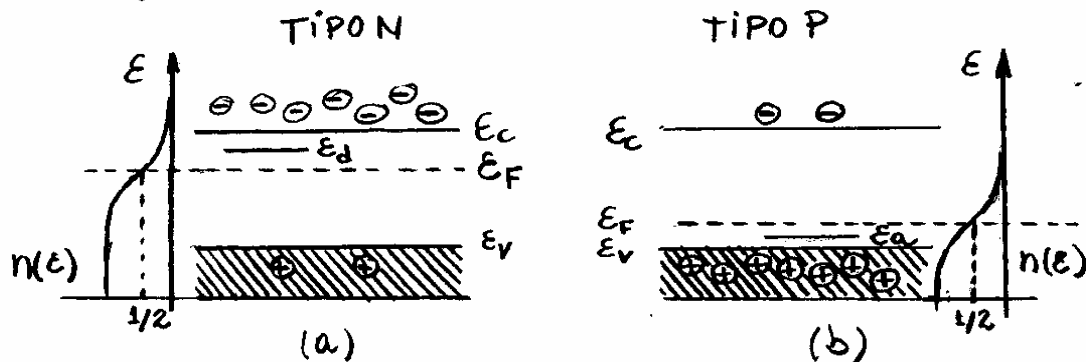


Fig. 13.42 - Propriedades de semicondutores, (a) tipo n e, (b) tipo p.

Nesse caso, o nível de Fermi E_F é deslocado em direção ao nível de condução E_c . Por outro lado, em um semicondutor tipo-p há um aumento do número de buracos na banda de valência e conseqüentemente uma diminuição da distribuição $n(E)$ de elétrons na banda de condução como mostra a Fig. 13.42(b). Nesse caso, o nível de Fermi E_F é deslocado em direção ao nível de valência E_v . Nas Figs. 13.42(a) e (b), mostram-se os níveis de energia do doador E_d e aceitador E_a , respectivamente.

Exemplo - 13.1.

Obtenha uma expressão para a densidade N_c/V de elétrons na banda de condução de um semicondutor intrínseco à temperatura ambiente ($T=300\text{K}$). Calcule essa densidade para um semicondutor de energia de gap $E_g=1\text{eV}$.

Para $T=300\text{K}$, $k_B T = 1/40\text{eV}$. Assim a eq. (13.145), $N_c = e^{-\beta E_g/2} Z_{ec}$, e eq. (13.78), $Z_{ec} = 2V(2\pi m_c k_B T/h^2)^{3/2}$, fornecem

$$\frac{N_c}{V} = 2e^{-40E_g/2} \left[\frac{2\pi(9,1 \times 10^{-31}\text{kg})(1,38 \times 10^{-23}\text{J/K})(300\text{K})}{(6,6 \times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s})^2} \right]^{3/2}$$

ou

$$N_c/V = e^{-20E_g} (3 \times 10^{25}\text{elétrons/m}^3) ; (E_g \text{ em eV}).$$

Para $E_g=1\text{eV}$, obtém-se $N_c/V = 6 \times 10^{16}\text{elétrons/m}^3$.

13.9 - Dispositivos Semicondutores

13.9.1 - Introdução.

Nos últimos tempos nada tem tido maior impacto tecnológico para a sociedade do que o advento dos transistores e dos dispositivos semicondutores a eles correlacionados.

Após a invenção do transistor em 1948 por J. Bardeen, W. H. Brattain, e W. Shockley, pequenos dispositivos semicondutores logo substituíram as antigas e inconvenientes válvulas eletrônicas. Um único "chip" de silício, usado em microeletrônica para diversas finalidades, pode conter até centenas de componentes eletrônicos na forma de um minúsculo circuito integrado.

Propõe-se aqui fazer uma breve discussão sobre alguns dispositivos semicondutores mais importantes, tais como, junção p-n, células solares, diodos emissores de luz, transistores, e outros.

13.9.2 - Junção p-n.

O princípio de funcionamento de dispositivos eletrônicos, como diodos retificadores e transistores, baseiam-se no comportamento de junções entre semicondutores tipo p e tipo n, denominadas de junções p-n.

As junções p-n tem a propriedade de um retificador eletrônico, isto é, faz com que o fluxo de corrente elétrica tome somente uma direção. Na prática, uma junção p-n é obtida de um mesmo cristal, dopando-se o material com impurezas doadoras de um lado e impurezas aceitadoras do outro.

Imediatamente antes de formar a junção dos materiais tipo p e tipo n, as esquemas de níveis de energia e distribuições de elétrons são como a que é mostrada na Fig. 13.42. Particularmente, o material tipo n tem uma concentração maior de elétrons na banda de condução do que de buracos na banda de valência e, o contrário verifica-se para o material tipo p.

Quando semicondutores tipo p e tipo n são postos em contato, as concentrações diferentes de elétrons e buracos, promove uma difusão de elétrons para o lado p e de buracos para o lado n, até que o equilíbrio seja estabelecido. Essas difusões dá origem a uma dupla camada de cargas nas proximidades da junção, formadas por íons de átomos doadores e aceitadores, similarmente ao que ocorre em um capacitor de placas paralelas, como mostra a Fig. 13.43 (a).

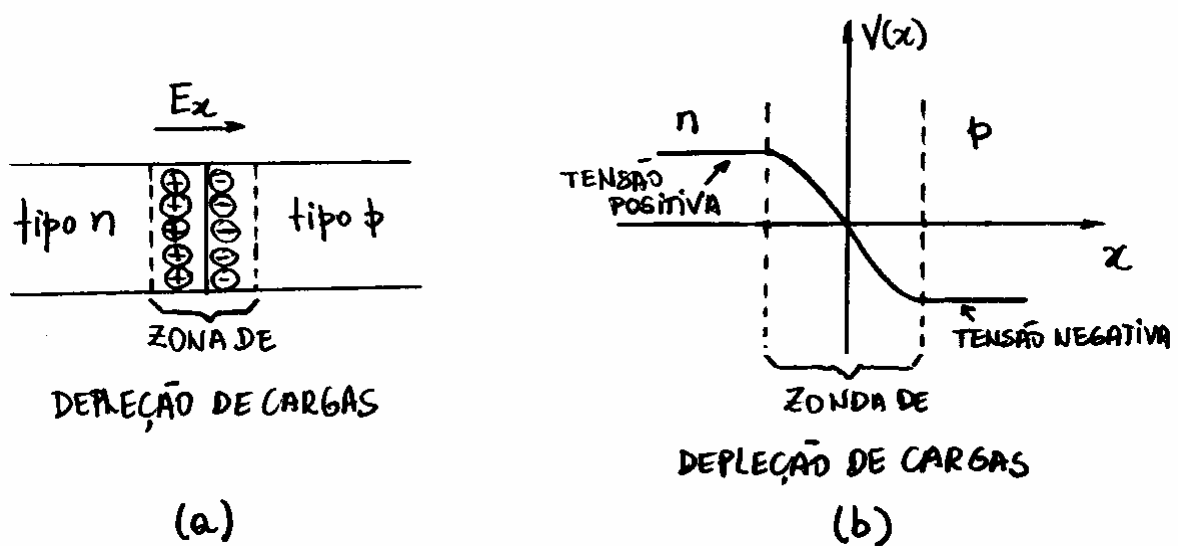


Fig. 13.43- (a) Zona de depleção de cargas numa junção p-n, formada nas superfícies de contato da junção, e (b) Potencial elétrico $V(x)$ dentro e fora da zona de depleção de largura entre 10 e 10^3 nm.

Os sítios carregados dá origem a um campo elétrico E_x que, no equilíbrio, cessa o fluxo de elétrons e buracos. O resultado é a formação de uma região de depleção de carga negativa no material tipo p, e uma região de depleção de carga positiva no material tipo n, como mostrado no gráfico do potencial de contato $V(x)$ em junção de x , na Fig. 13.43(b).

Ao longo do eixo x , o campo elétrico E_x relaciona-se ao potencial de contato $V(x)$, por

$$E_x = - \frac{dV(x)}{dx}$$

Como o campo elétrico E_x está confinado somente na zona de depleção, $V(x)$ é constante em todo o material, exceto nessa região, como se pode verificar na Fig. 13.43(b).

Na região da junção existem poucos elétrons e buracos possuindo ai, portanto, uma alta resistência. Tipicamente, essas regiões tem uma largura entre 10 e 10^3 nm, dependendo do material e da quantidade de dopagem de cada material.

A energia E_k de um elétron de carga e deve ser alterada, para

$$E'_k = E_k - eV(x)$$

quando submetido ao potencial $V(x)$. Assim, numa junção p-n, as bandas e os "gaps" de energia entre os materiais tipo p e tipo n, tem um deslocamento relativo dado por, $eV_0 = e[V(+\infty) - V(-\infty)]$, como mostra a Fig. 13.44.

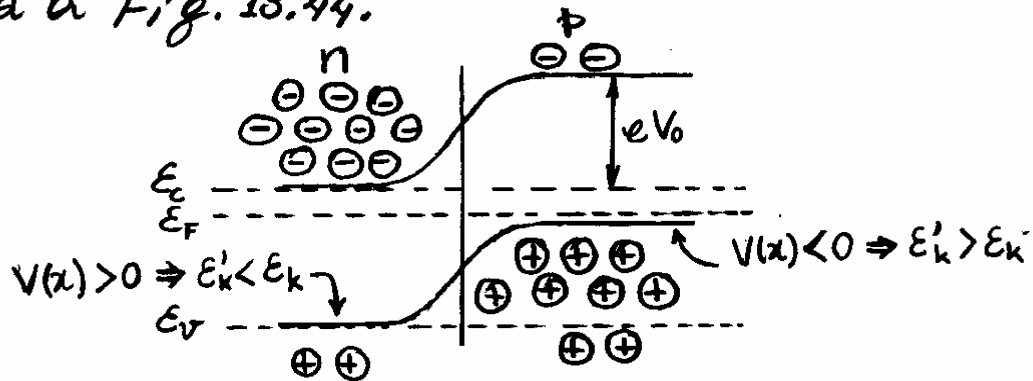


Fig. 13.44 - Efeito do potencial de contato sobre as bandas e "gaps" de energia de uma junção p-n.

Elétrons que se movem da região n para a região p numa junção p-n, devem encontrar uma barreira de potencial que dificilmente consegue superar. O mesmo se deve concluir para o movimento de buracos da região p para a região n.

Deve-se notar da Fig. 13.44, que a condição de equilíbrio entre os dois materiais é a igualdade da energia de Fermi E_F em ambos os lados da junção p-n.

13.9.3 - Diodos

Considere-se agora o comportamento de uma junção p-n como um diodo retificador. Se uma tensão V_b externa, denominada de tensão de "bias", é aplicada no dispositivo como no circuito da Fig. 13.45(a), ocorre um aumento do campo elétrico interno e, conseqüentemente, da barreira de potencial, como mostrado na mesma figura.

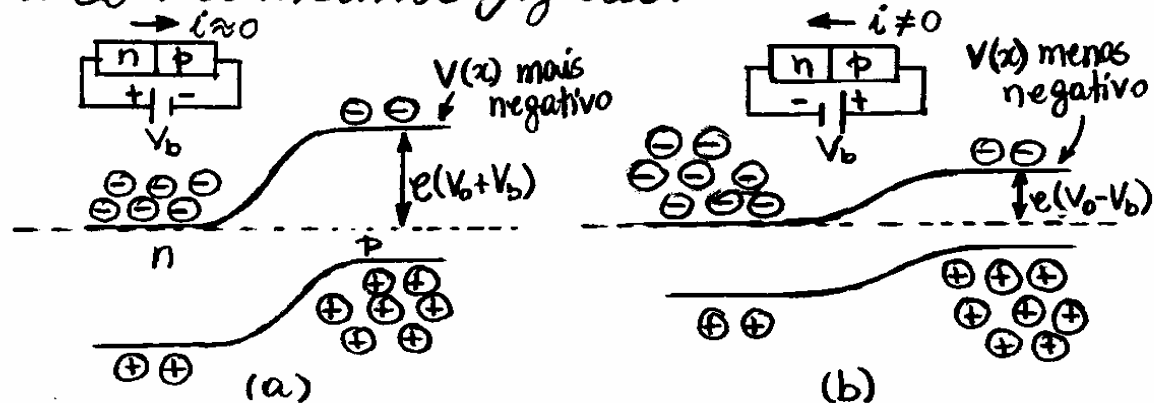


Fig. 13.45 - (a) Junção p-n com polarização inversa e, (b) Junção p-n com polarização direta.

Neste caso, o movimento de elétrons da região n para a região p, ou de buracos da região p para a região n, torna-se ainda mais difícil e diz-se que o sistema tem uma polarização inversa. Por outro lado, se o potencial V_b externo é invertido, como na Fig. 13.45(b), o movimento de cargas é facilitado e diz-se que o sistema tem uma polarização direta.

De acordo com a eq. (13.131), o número $n_k = 1/e^{\beta(E_k - E_F) + 1}$ de elétrons de energia E_k na banda de condução, que pode passar da região n para a região p, é $n_k \approx e^{-\beta(E_k - E_F)}$ para $E_k - E_F \gg k_B T$. Se N_c é o número de elétrons disponíveis na região n e $E_k - E_F \approx e(V_0 - V_b)$, com $V_b > 0$ para polarização direta ou $V_b < 0$ para polarização inversa, então o número de elétrons n_b que atravessa a junção, é

$$n_b = N_c e^{-e\beta(V_0 - V_b)} = (N_c e^{-e\beta V_0}) e^{e\beta V_b}$$

A corrente i_b associada a esses elétrons, obtida multiplicando-se ambos os lados dessa equação por $e/\Delta t$, será

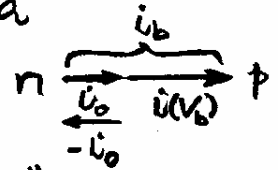
$$i_b = i_0 e^{e\beta V_b} \quad (13.151)$$

onde

$$i_0 = \left(\frac{N_c e}{\Delta t} \right) e^{-e\beta V_0} \quad (13.152)$$

é a corrente associada aos elétrons que passam do lado n para o lado p na ausência de uma tensão externa de "bias" ($V_b = 0$).

Somente uma pequena fração dos elétrons disponíveis tem energia suficiente para vencer a barreira de potencial imposta pela tensão de contato V_0 .



Assim, na ausência de uma tensão de "bias" ($V_b = 0$), deve existir ainda uma corrente $-i_0$, associada aos elétrons que passam da região p para a região n, para que o equilíbrio seja estabelecido. Assim, a corrente total $i(V_b)$ de elétrons que fluem de n para p, é

$$i(V_b) = i_b - i_0 = i_0 (e^{eBV_b} - 1) \quad (13.153)$$

Usando-se os mesmos argumentos acima, conclui-se que o número de buracos que fluem da região p para a região n é idêntico a eq. (13.153).

O comportamento da corrente $i(V_b)$ com V_b é mostrado na Fig. 13.46.

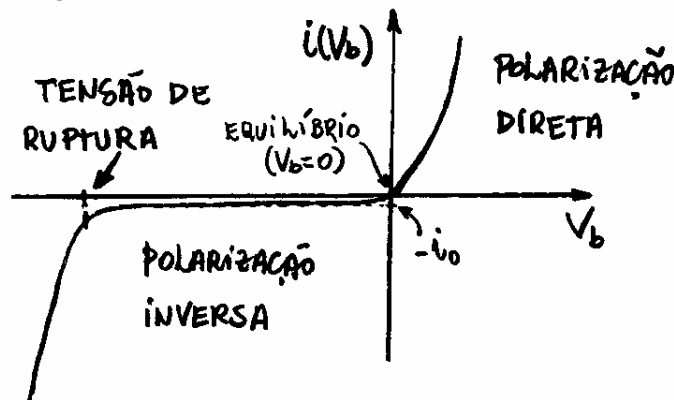


Fig. 13.46 - Comportamento característico de um diodo típico.

Para $V_b > 0$, a corrente aumenta rapidamente com V_b . Para $V_b < 0$, a corrente deve saturar em $i(V_b) \rightarrow -i_0$ para $V_b \rightarrow -\infty$. Quando $V_b = 0$ a corrente deve ser nula como se deve esperar no equilíbrio.

Pode-se observar na Fig. 13.46 que a corrente aumenta bruscamente quando a tensão inversa ultrapassar um certo valor limite denominada de tensão de ruptura. O efeito de ruptura pode ocorrer por dois processos diferentes denominados de ruptura Zener e ruptura por avalanche.

Na ruptura Zener, as elétrons são retirados das ligações covalentes pelos intensos campos elétricos associados ao potencial inverso aplicado.

Na ruptura por avalanche, as poucos portadores de cargas (elétrons e buracos) existentes, devido ao intenso campo elétrico aplicado, adquirem energia suficiente para romper as ligações covalentes, gerando outros portadores que, por sua vez, também são acelerados pelo campo elétrico, repetindo o processo até que a concentração de portadores atinja níveis muito elevados.

Embora a ruptura de junção pareça desastrosa, o fato que ocorre para um valor bem definido de tensão inversa, serve de base para o funcio-

namamente do diodo zener, um diodo especial que tem a tensão de ruptura como uma tensão de referência.

Um tipo de diodo muito utilizado em circuitos eletrônicos para análise de fenômenos rápidos é o diodo túnel. Nesses diodos as regiões n e p da junção p-n são tao fortemente dopados que a parte inferior da banda de condução do semicondutor tipo n fica abaixo da parte superior da banda de valência do semicondutor tipo p, ocorrendo uma superposição de tais bandas, como mostrado na Fig. 13.47.

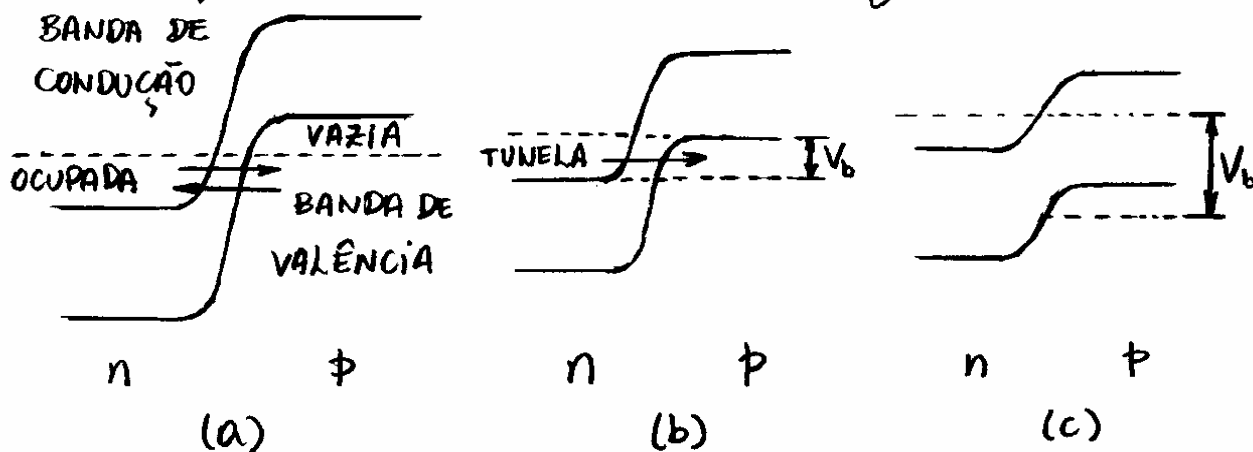


Fig. 13.47- Bandas de energia dos elétrons para um diodo túnel.

Como os estados vazios da região p tem coincidências de energias com os estados ocupados da região n, os elétrons podem atravessar a barreira de potencial por tunelamento. Em condições de equilíbrio e na ausência da tensão

de polarização, essas correntes de tunelamento são iguais nos dois sentidos.

Quando uma pequena tensão de polarização direta V_b é aplicada nessa junção p-n, as bandas de energia para os elétrons passa a ter a forma da Fig. 13.47(b) e, a corrente de tunelamento da região n para a região p passa a ser maior do que no sentido oposto. Nesse caso, a corrente normal da junção p-n polarizada diretamente é acrescida dessa corrente de tunelamento.

Quando a tensão de polarização direta V_b é aumentada, as bandas de energia passa a ter a forma da Fig. 13.47(c) e, a corrente de tunelamento deixa de ocorrer porque não existe mais coincidências de energias entre os estados vazios da região p e os estados ocupados da região n. Nesse caso, embora a corrente normal tenha aumentado, a corrente total diminuiu. Para tensões de polarizações ainda maiores, a corrente total volta a aumentar por causa do aumento da corrente normal com a tensão de polarização direta.

O comportamento da corrente total i com a tensão de polarização direta V_b , para um diodo túnel, de acordo com a discussão anterior, e para um diodo normal, é mostrado na Fig. 13.48.

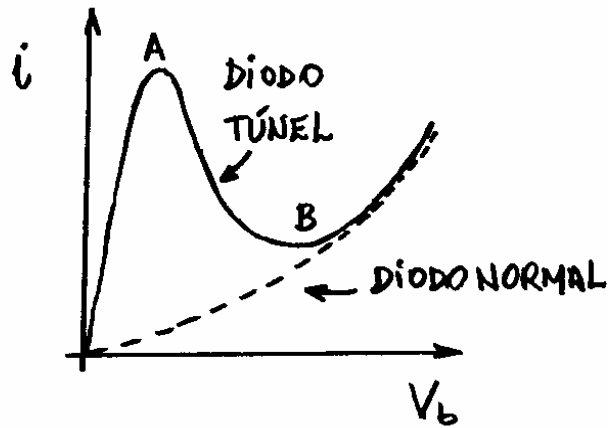


Fig. 13.48 - Curva característica da corrente total em função da tensão de polarização direta para um diodo túnel e um diodo normal.

Até o ponto A, um aumento da tensão de polarização resulta num aumento da corrente total. Entre os pontos A e B, a corrente total cai com o aumento da tensão de polarização, e o diodo comporta-se como se tivesse uma resistência negativa. Após o ponto B, o diodo túnel passa a se comportar como um diodo normal.

Quando um diodo túnel opera próximo do ponto de máximo da curva $i \times V_b$, uma pequena variação na tensão de polarização resulta numa grande variação da corrente total. Essa é a propriedade que faz do diodo túnel um dispositivo eletrônico apropriado para análise de fenômenos físicos rápidos.

Um outro dispositivo importante que também tem o princípio de funcionamento baseado numa junção p-n, é o detector de fótons, utilizado, por exemplo, como células solares, mostrado na Fig. 13.49.

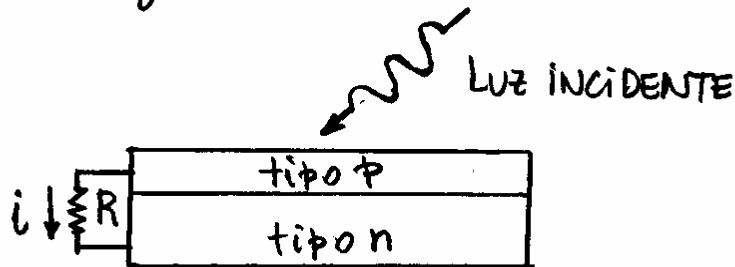


Fig. 13.49 - Representação esquemática de uma célula solar.

Quando um fóton, de energia maior que a banda proibida (1,1 eV para o caso do silício), atinge a região tipo p de uma junção p-n, elétrons são transferidos da banda de valência para a banda de condução, aumentando ainda mais o número de buracos nessa região. Alguns desses elétrons criados recombinam-se com buracos, mas outros migram para a junção, de onde são transferidos para a região tipo-n pela tensão de contato V_0 .

Esse processo gera um excesso de cargas negativas na região tipo n e um excesso de cargas positivas na região tipo p. Como consequência, fica estabelecida uma diferença de potencial da ordem de 0,6 V entre as regiões p e n que, por sua vez, gera uma

Corrente elétrica i sobre um resistor R conectado entre as duas regiões. Quanto maior a intensidade da luz incidente, maior será a corrente elétrica resultante.

O diodo fotoemissor (LED), tem um mecanismo inverso do que ocorre com detectores de fótons. Nesses dispositivos, uma corrente elevada faz com que muitos elétrons recombina-se com buracos, resultando na emissão de fótons. Parte dos fótons gerados são utilizados para criar novos paros elétrons-buracos.

O laser semicondutor tem o mesmo princípio de funcionamento do LED. A diferença é que esse dispositivo opera com altas correntes, o que produz uma inversão de população dos níveis de energia dos elétrons, suficiente para que a emissão estimulada (característica de lasers) domine o processo de emissão de luz. Uma geometria apropriada do cristal, faz com que a luz laser emitida seja coerente.

13.9.4 - Transistores

Um transistor simples de junção é constituído por três regiões distintas denominadas de emissor, base e coletor, como mostra a Fig. 13.50.

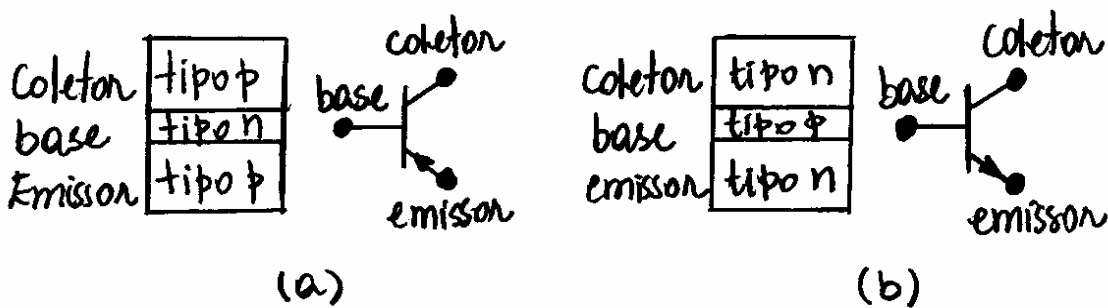


Fig. 13.50 - (a) Transistor pnp, onde o emissor emite buracos, que atravessam a base e chegam ao coletor; (b) Transistores npn, onde o emissor emite elétrons, que atravessam a base e chegam ao coletor.

A base do transistor é uma região estreita de um tipo de semicondutor que divide duas regiões de tipos opostos. O emissor é mais fortemente dopado do que a base e o coletor.

No transistor pnp, mostrado na Fig. 13.50(a), emissor e coletor são semicondutores tipo p e a base é um semicondutor tipo n. Por outro lado, no transistor npn, mostrado na Fig. 13.50(b), emissor e coletor são semicondutores tipo n e a base é um semicondutor tipo p.

As setas mostradas nos diagramas simbólicos em ambas as figuras, indicam o sentido convencional da corrente que é o mesmo dos buracos.

Num transistor, emissor, base e coletor comportam-se de forma semelhante ao catodo, grade e placa das antigas válvulas triodo, exceto pelo fato de que os portadores de carga também podem ser buracos.

Propõe-se discutir aqui somente o transistor pnp, uma vez que, o caso do transistor npn é totalmente similar.

Em condições normais, num transistor pnp, a junção emissor-base está polarizada diretamente e, através do emissor, a junção base-coletor está polarizada inversamente, como mostra do na Fig. 13.51.

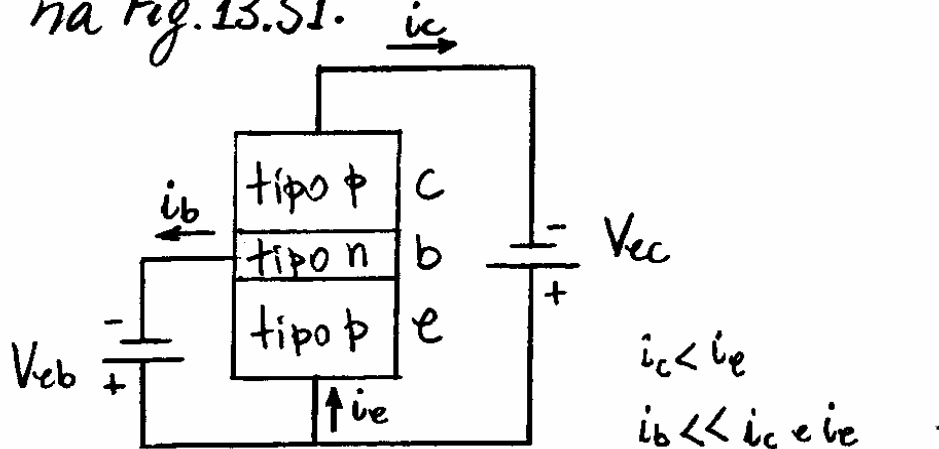


Fig - 13.51 - Polarização de um transistor pnp.

O emissor tipo p emite buracos que atravessam a junção emissor-base e penetram na base. Como a base é estreita, a maior parte desses buracos atravessam-na e chegam ao coletor. A estes buracos associa-se uma corrente i_c do emissor para o coletor.

Neste processo, alguns buracos recombinaem-se na base, e tendem a impedir a passagem da corrente. Para se evitar isso, os buracos que não chegam ao coletor são recolhidos da base na forma de uma corrente de base i_b . A corrente i_c é ligeiramente menor que i_e , e i_b é muito menor que i_c e i_e . A corrente i_c é frequentemente expressa, por

$$i_c = \beta i_b \quad (13.154)$$

onde β é denominado de ganho de corrente do transistor. Tipicamente, o valor de β pode variar desde 10 até um valor da ordem de 1000.

A Fig. 13.52, mostra um transistor pnp funcionando como um amplificador, frequentemente utilizados em sistemas de comunicação. Uma pequena tensão alternada V_i é aplicada em série com a tensão de polarização V_{eb} .

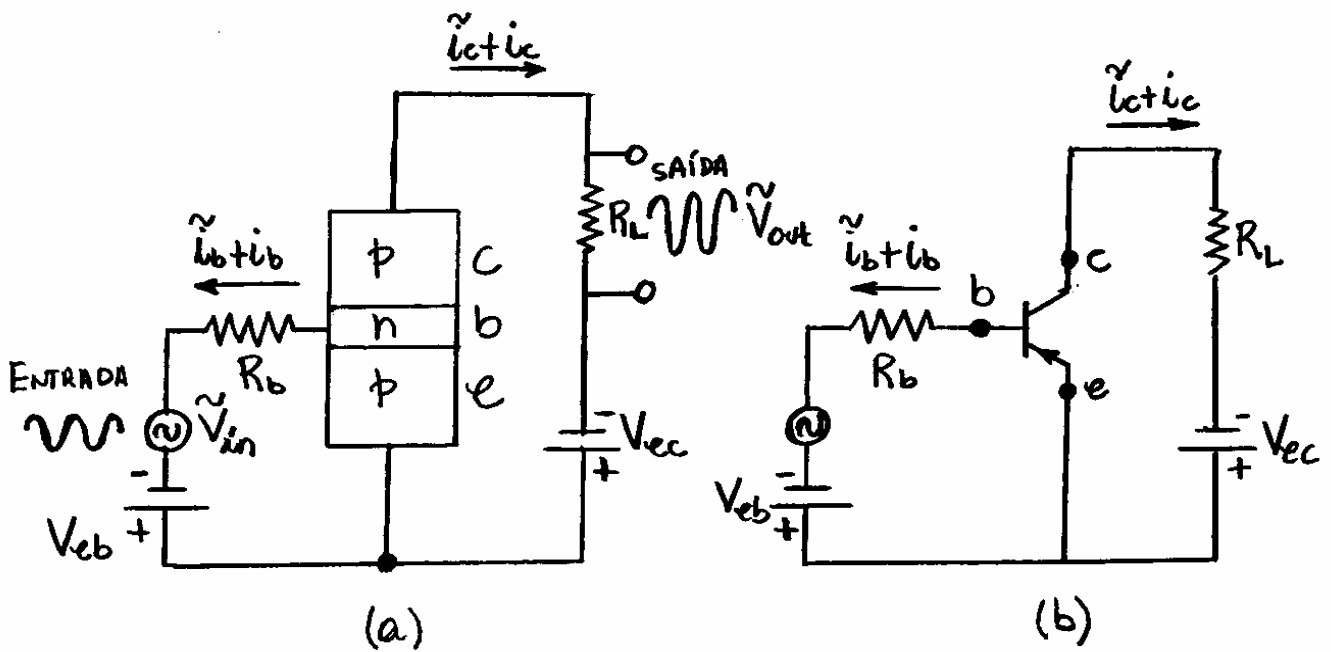


Fig. 13.52 - (a) uso do transistor pnp como amplificador e, (b) mesmo circuito usando o símbolo esquemático para representar o transistor.

Nesse caso, a corrente de base é a soma de uma corrente contínua i_b , devido a tensão de polarização V_{eb} , e uma corrente alternada i_b , devido a tensão de sinal V_{in} . O valor da tensão de polarização V_{eb} deve ser suficiente para que a junção emissor-base tenha sempre uma polarização direta.

Na saída, a corrente de coletor é a soma de uma corrente contínua $i_c = \beta i_b$ e uma corrente alternada $i_c = \beta i_b$. Assim, tem-se um amplificador de corrente em que a corrente de saída $i_c + i_c$ é β vezes maior que a corrente de entrada $i_b + i_b$.

Nesse tipo de amplificador, as correntes contínuas i_c e i_b , embora essenciais para o funcionamento do transistor, são consideradas simplesmente como correntes de passagens.

De acordo com a lei de Ohm, a relação entre a tensão do sinal de entrada \tilde{V}_{in} e a corrente de base \tilde{i}_b , é

$$\tilde{i}_b = \frac{\tilde{V}_{in}}{R_b + r_b} \quad (13.155)$$

onde r_b é a resistência interna do transistor entre a base e o emissor. A corrente de coletor \tilde{i}_c produz uma tensão de saída \tilde{V}_{out} entre os terminais da resistência de carga R_L , dada por

$$\tilde{V}_{out} = \tilde{i}_c R_L \quad (13.156)$$

Da eq. (13.155), tem-se

$$\tilde{i}_c = \beta \tilde{i}_b = \beta \frac{\tilde{V}_{in}}{R_b + r_b}$$

e, a eq. (13.156), torna-se

$$\tilde{V}_{out} = \beta \frac{R_L}{R_b + r_b} \tilde{V}_{in} \quad (13.157)$$

A razão entre a tensão de saída \tilde{V}_{out} e a tensão de entrada \tilde{V}_{in} , define o ganho de tensão η do

amplificador que, de acordo com a eq. (13.157), é

$$\eta = \frac{\tilde{V}_{out}}{\tilde{V}_{in}} = \beta \frac{R_L}{R_b + r_b} \quad (13.158)$$

Por exemplo, tipicamente tem-se $\beta=100$ e $R_L/(R_b+r_b)=0,5$, o que resulta em $\eta=50$.

Cálculos mais rigorosos mostram que \tilde{V}_{out} e \tilde{V}_{in} estão dejarados de 180° , isto é, quando \tilde{V}_{in} atinge o valor máximo positivo, \tilde{V}_{out} atinge o valor máximo negativo. Geralmente essa diferença de fase não é importante pois todas as tensões de entrada de frequências fixas são afetadas da mesma forma.

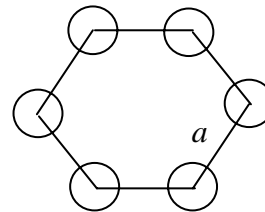
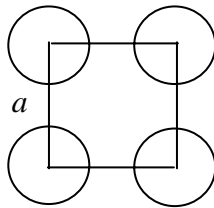
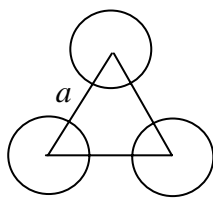
Amplificadores típicos, como os utilizados em aparéllhos de som, contêm diversas transistores como o da Fig. 13.52, ligados em cascata, de forma que a saída de um transistor serve de entrada para o seguinte.

Lista de Exercícios

1- Explique a afirmação segundo a qual o princípio Pauli impede que os sólidos possam colapsar atingindo um volume nulo.

2- Justifique a afirmativa de que um sólido é uma molécula gigante. Pode-se considerar uma molécula diatômica como um pequeno sólido? Justifique.

3- Encontre a densidade numérica superficial $\sigma = \frac{N}{A}$ de partículas em termos da distância a entre vizinhos próximos para as redes bidimensionais mostrada na Figura abaixo: (a) Triangular, ou Hexagonal, (b) Quadrada e, (c) Com uma forma de colméia de abelhas.

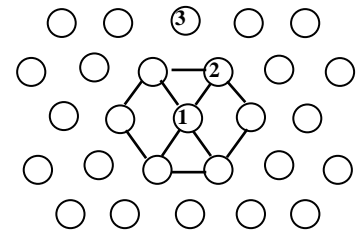


Resp.: (a) $\frac{2}{\sqrt{3}} \frac{1}{a^2}$, (b) $\frac{1}{a^2}$, (c) $\frac{4}{3\sqrt{3}} \frac{1}{a^2}$

4- Assumindo somente interações de energia $-\varepsilon$ entre vizinhos próximos, encontre a energia por partícula das três redes da questão (3).

Resp.: (a) -3ε , (b) -2ε , (c) $-\frac{3}{2}\varepsilon$

5 - Na rede hexagonal da Figura ao lado, partículas 1 e 2 são vizinhas próximas, e as partículas 1 e 3 são vizinhas em segunda aproximação. Cada partícula tem 6 vizinhos próximos. Quantos vizinhos de segunda aproximação têm cada partícula? Quantos vizinhos de terceira aproximação têm cada partícula?

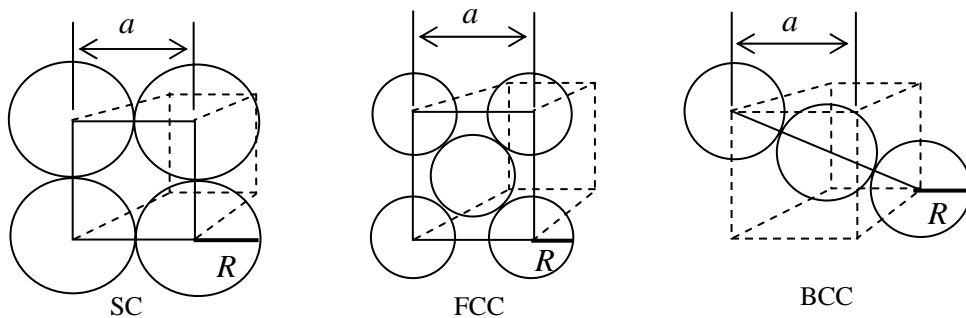


6- Encontre a densidade numérica volumétrica ρ de partículas em termos da distância a entre vizinhos próximos para uma rede tridimensional: (a) SC, (b) FCC e, (c) BCC.

Resp.: (a) $\frac{1}{a^3}$, (b) $\frac{4}{a^3}$, (c) $\frac{2}{a^3}$

7- Esferas rígidas são empilhadas de modo a formar estruturas SC, FCC e BCC, como mostrado na Figura abaixo. A primeira Figura mostra, numa das faces, quatro das oito esferas da estrutura SC, a segunda mostra, numa das faces, cinco das quatorze esferas da estrutura FCC e a terceira mostra, na diagonal, três das nove esferas da estrutura BCC. Em todas as Figuras, as esferas preenchem o máximo de volume no interior do cubo de lado a . Mostre que as frações f do volume ocupado pelas esferas são respectivamente 52,4%, 74% e 68%. (Sugestão: Usando como base as Figuras ao lado encontre o raio R de cada esfera e calcule o

volume V_{esf} de todas as esfera para cada uma das estruturas. Em seguida, divida o resultado pelo volume a^3 do cubo).



8- Mostre que o conjunto de vetores $\vec{R} = a(n_1\hat{x} + n_2\hat{y} + n_3\hat{z})$, onde n_1, n_2, n_3 são inteiros arbitrários e $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ são vetores unitários cartesianos, dá as posições das partículas em uma rede cúbica simples (SC).

9- Mostre que os vetores $\vec{R} = a(n_1\hat{u} + n_2\hat{v})$, onde n_1, n_2 são inteiros arbitrários e \hat{u} e \hat{v} são vetores unitários dados por

$$\hat{u} = \hat{x} \quad , \quad \hat{v} = \frac{1}{2}(\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y})$$

dão as localizações dos sítios em uma rede hexagonal bidimensional.

10- Os vetores de uma rede recíproca para uma rede hexagonal são dados por $\vec{G} = \frac{2\pi}{a}(m_1\hat{u}^* + m_2\hat{v}^*)$ onde m_1 e m_2 são inteiros arbitrários e \hat{u}^* e \hat{v}^* são vetores definidos de tal forma que

$$\hat{u}^* \cdot \hat{v} = \hat{v}^* \cdot \hat{u} = 0 \quad , \quad \hat{u}^* \cdot \hat{u} = \hat{v}^* \cdot \hat{v} = 1$$

Encontre \hat{u}^* e \hat{v}^* em termos dos vetores unitários \hat{x} e \hat{y} usando os vetores unitários \hat{u} e \hat{v} definidos na questão 8. Mostre ainda que $e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} = 1$.

11- Se um feixe de raios X, de comprimento de onda $\lambda = 0,2nm$, incide sobre uma rede cristalina e observa-se um raio espalhado num ângulo $\theta = 42^\circ$ na primeira ordem de difração ($n = 1$), encontre: (a) a separação a entre os planos cristalinos da rede e, (b) a energia do fóton de raios X.

Resp.: (a) $a = 0,15nm$, (b) $E = 6,2keV$

12- Se a experiência descrita na questão 10 fosse realizada com nêutrons de mesmo comprimento de onda , $\lambda = \frac{h}{p} = 0,2nm$, qual seria a energia do nêutron sabendo-se que sua massa é $M = 1,7 \times 10^{-27} kg$.

Resp.: $E = 0,02eV$

13- Sabe-se que a esfera de Fermi evolui com uma velocidade $\vec{v}_F(0) = (\hbar/m)\vec{k}_F(0)$, onde $\vec{k}_F(0)$ é o raio da esfera no espaço dos momentos em $T=0$. Tal esfera é formada por orbitais $k_x = (2\pi/L)n_x$, $k_y = (2\pi/L)n_y$, $k_z = (2\pi/L)n_z$, onde L é o tamanho dos lados de uma caixa cúbica correspondentes as dimensões da amostra metálica e n_x, n_y, n_z são números inteiros.

Cada orbital tem um elemento de volume $\delta V = k_x^3 = (2\pi/L)^3$ representado por um pequeno cubo de lados $k_x = k_y = k_z$ para $n_x = n_y = n_z = 1$. Mostre que a energia do nível de Fermi é

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi N}{V} \right)^{2/3}$$

calculando o número total N de elétron no interior da esfera de Fermi.

(Sugestão: Faça o calculo de N dividindo o volume $\frac{4}{3}\pi k_F^3(0)$ pelo volume δV de um orbital levando em conta o fato que cada orbital pode ocupar até dois elétrons).

14- Experimentalmente, encontra-se que a resistividade do cobre a temperatura ambiente é $r = \frac{1}{\kappa_E} = 1,7 \times 10^{-8} \Omega.m$. A separação média de átomos de cobre é da ordem de $a = 0.2nm$ e cada

átomo contribui na condução de elétrons, resultando numa densidade $\rho \approx \frac{1}{a^3}$. (a) Encontre o tempo de relaxação τ no metal, o livre caminho médio l de um elétron de condução e compare-o com a distância interatômica a . (b) Sabendo-se que a energia de Fermi do cobre é $\varepsilon_F = 7,0eV$, encontre a velocidade de Fermi v_F de um elétron nesse metal.

Resp.: (a) $\tau = 2,0 \times 10^{-14} s$, $l = 31nm$, (b) $v_F = 1,6 \times 10^6 m/s$

15- O modelo de bandas de energia em um cristal pode ser descrito também por um método teórico denominado de **Método da Ligação Compacta** que é análogo ao que se fez com a molécula de H_2^+ no capítulo 11. Nesse método a função de onda do elétron $\psi(x)$ é dada por uma superposição de N orbitais iônicos $\phi_n(x)$ que compõem o cristal, isto é

$$\psi(x) = \sum_{n=1}^N C_n \phi_n(x) \quad (15.1)$$

onde, para um caso particular de um elétron $3s$ num caroço iônico de sódio centrado em $x = R_n$,

$$\phi_n(x) = \phi_{3s}(x - R_n) \quad (15.2)$$

e, C_n são constantes a serem determinadas. Para o problema em questão, a equação de Schrödinger independente do tempo, é:

$$\left[K + \sum_{n=1}^N V_n \right] \psi(x) = E\psi(x) \quad (15.3)$$

onde o operador energia cinética é $K = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \frac{d^2}{dx^2}$. Do fato que cada $\phi_n(x)$ é uma função $3s$ correspondente a uma energia potencial V_n localizada em R_n , então

$$[K + V_N]\phi_n(x) = E\phi_n(x) \quad (15.4)$$

onde E_0 é a energia do estado $3s$. Substitua a eq. (15.1) na eq. (15.2) e mostre que

$$\begin{aligned} C_1(E_0 + V_2 + \dots + V_N)\phi_1 + C_2(V_1 + E_0 + V_3 + \dots + V_N)\phi_2 + \dots + \\ C_N(V_1 + \dots + V_{N-1} + E_0)\phi_N = E(C_1\phi_1 + C_2\phi_2 + \dots + C_N\phi_N) \end{aligned} \quad (15.5)$$

16- No exercício anterior, as constantes C_n que a parecem na eq. (15.5), podem ser determinadas multiplicando-se essa equação por ϕ_n e então integrando-se sobre todos os valores de x . Procedendo-se os cálculos, é possível executar um determinado número de simplificações e aproximações na equação resultante. Por exemplo, como V_1 é grande somente nas vizinhanças do sítio 1, V_2 nas vizinhanças do sítio 2, e assim por diante, espera-se que qualquer integral envolvendo sítios afastados seja relativamente pequena. Essas integrais são análogas as integrais de sobreposição obtidas na maioria das ligações moleculares. Dentre essas integrais pode-se destacar:

$$\int \phi_1 V_1 \phi_3 dx \approx 0 \quad \text{ou} \quad \int \phi_1 V_2 \phi_3 dx \approx 0 \quad (16.1)$$

Por outro lado, integrais envolvendo sítios que são vizinhos adjacentes, tais como:

$$J_{12} = \int \phi_1 V_1 \phi_2 dx \quad (16.2)$$

não podem ser desprezadas e, é uma medida da probabilidade de um elétron tunelar de um sítio para o seu vizinho. Para esses vizinhos adjacentes, tais probabilidades são sempre iguais, isto é:

$$J_{12} = J_{21} = J_{m-1} = J \quad (16.3)$$

Existem ainda duas outras integrais de sobreposição de vizinhos próximos, do tipo:

$$Q = \int \phi_2 (V_1 + V_3) \phi_2 dx \quad \text{e} \quad I = \int \phi_2 \phi_1 dx = \int \phi_1 \phi_2 dx \quad (16.4)$$

que devem ser considerados nos cálculos, onde Q é um potencial médio de interação de um elétron no sítio 2 com os caroços iônicos vizinhos 1 e 3, e I é um termo de interferência quântica que ocorre na integral de normalização da autofunção $\psi(x)$. Enquanto Q e I são correções que devem ser incluídas nos cálculos rigorosos da energia eletrônica, elas não contribuem para o valor total da energia uma vez que simplesmente deslocam sua referência como um todo. A partir dessas discussões e da condição de normalização $\int \phi_n^2 dx = 1$, mostre que a eq. (15.5) do exercício anterior se reduz, a:

$$C_n(E_0 - E) + (C_{n-1} + C_{n+1})J = 0 \quad (16.5)$$

para $n = 1, 2, 3, \dots, N$. Note que, se $J = 0$, a solução para a energia é exatamente a energia atômica localizada E_0 . Entretanto, para $J \neq 0$, cada C_n é acoplado aos seus sítios vizinhos C_{n-1} e C_{n+1} , por esse pequeno termo de tunelamento quântico.

17- No exercício anterior, a eq. (16.5) compõe um sistema de N equações homogêneas e N incógnitas C_n , que pode ser difícil de ser manuseada. Um procedimento de solução mais simples baseia-se na suposição de que o tunelamento do elétron sobre um anel com N sítios resulta numa solução de uma onda progressiva dada, por

$$C_n = C e^{ikR_n} \quad (17.1)$$

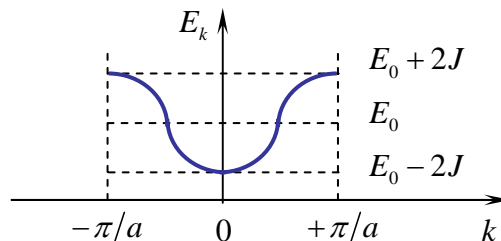
onde k é o número de onda associado ao movimento eletrônico, e C é uma constante de normalização. As posições R_n dos N iôns podem ser tomadas como $0, a, 2a, \dots, (N-1)a$, ou

$$R_n = (n-1)a, \quad n = 1, 2, \dots, N \quad (17.2)$$

(a) Substituindo-se a eq. (17.1) na eq. (16.5), mostre que:

$$E \equiv E_k = E_0 + 2J \cos ka \quad (17.3)$$

Essa equação revela que os níveis de energia E_k dos elétrons são ainda E_0 , entretanto, agora com uma correção de tunelamento que depende de J . Essa correção é responsável pelas bandas de energia no cristal como no gráfico abaixo, que mostra o comportamento de E_k em função de k , para a primeira zona de Brillouin $[-\pi/a, +\pi/a]$, de acordo com a eq. (17.3).



Outras bandas de energia correspondentes a outros orbitais atômicos podem também ser obtido. Estados de energias mais baixos, tais como $1s, 2s$, e $2p$ para o exemplo do sódio, são tão compactos que raramente permitem tunelamento eletrônico ($J = 0$). Por outro lado, estados mais elevados, tais como $3p, 3d$, e assim por diante, raramente confinam elétrons. As regiões entre as bandas de energias permitidas para cada estado definem os “gaps” de energias proibidas.

(b) De acordo com a condição de contorno periódica, quando o elétron alcança o sítio $N+1$, assume-se que ele retorna ao sítio 1. Use esta condição na eq. (17.1), tal que $C_{N+1} = C_1$, para mostrar que, $\cos kNa + i \operatorname{sen} kNa = 1$, ou seja, que os valores permitidos de k na banda de energia, são

$$k = \frac{2\pi}{L} n \quad \text{com, } n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (17.4)$$

onde $L = Na$ é o comprimento do cristal.

18- A largura da banda proibida que separa a banda de valência da banda de condução do silício é $1,14eV$ à temperatura ambiente. Qual é o comprimento de onda de um fóton capaz de excitar um elétron do topo da banda de valência para a base da banda de condução?

Resp.: $\lambda = 1,09\mu m$

19- Um fóton com um comprimento de onda de $3,35\mu m$ tem exatamente a energia suficiente para excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução de um cristal de sulfeto de chumbo. (a) Determine a largura da banda proibida do sulfeto de chumbo. (b) Determine a temperatura T para a qual kT é igual à largura da banda proibida.

20- Considere um pequeno cristal cúbico de silício com $100nm$ de aresta. (a) Sabendo-se que para o silício a massa atômica $M = 28g$ e densidade $\rho = 2,33g/cm^3$, calcule o número total N de átomos de silício no cristal. Use o número de Avogadro $N_A = 6,06 \times 10^{23} \text{ partículas/mol}$. (b) Sabendo-se que a banda de condução do silício tem uma largura de $13eV$ e que existem $4N$ estados nesta banda, onde o número 4 se refere a quatro funções de onda espacialmente anti-simétricas (uma para o orbital $3s$ e 3 para o orbital $3p$), estime o valor da distância entre estados adjacentes na banda de condução.

Resp.: (a) $5,01 \times 10^7$, (b) $6,5 \times 10^{-8}eV$

21- Sabendo-se as configurações eletrônicas dos seguintes elementos: **Silício (Si)**: $.....3s^23p^2$, **Alumínio (Al)**: $.....3s^23p$, **Fósforo (P)**: $.....3s^23p^3$, que tipo de semiconductor é obtido quando o silício é dopado (a) com alumínio, (b) com fósforo? Justifique.

Resp.: (a) tipo p , (b) tipo n

22- Utilizando-se a equação da corrente elétrica total do lado n para o lado p numa junção $p-n$ polarizada diretamente, determine a tensão de polarização V_b para a qual o termo exponencial (a) é igual a 10, (b) é igual a 0,1, quando a temperatura é $T = 300K$. (c) Calcule a variação percentual da corrente elétrica total do lado n para o lado p numa junção $p-n$ polarizada diretamente quando a tensão de polarização V_b aumenta de $0,1V$ para $0,2V$.

Resp.: (a) $59,6mV$, (b) $-59,6mV$

23- Sabe-se que a curva característica corrente – tensão de um diodo ideal de silício é $i = i_0 \left(e^{eV_b/k_B T} - 1 \right)$. Supondo-se que $k_B T = 0,025eV$ (temperatura ambiente) e $i_0 = 1nA$, (a) mostre que a resistência do diodo é $R = 25M\Omega$ para pequenas tensões inversas. (Sugestão: Faça uma expansão em série de Taylor da função exponencial ou use uma calculadora e escolha um valor pequeno e negativo para V_b).