

9 Propriedades de Transporte

Até agora procuramos descrever a matéria condensada, em particular os sólidos cristalinos, em seus estados de equilíbrio. Chegamos até a estrutura de banda, e o preenchimento em equilíbrio dos estados, o que nos permitiu encontrar materiais com bandas com preenchimento incompleto, metais, e bandas com preenchimento completo, sem superposição, isolantes ou semicondutores, esses últimos diferenciando-se por terem uma separação entre bandas cheia e vazia, *gap*, da ordem do eV . Nosso interesse agora é entendermos como os sólidos se comportam quando tirados do equilíbrio, por meio de uma perturbação. Nesse capítulo consideraremos o problema de transporte de energia. Entre os vários resultados que queremos compreender está a *condutividade elétrica*, σ , dos diferentes sólidos cristalinos, ou sua dependência com a temperatura. Um exemplo da variedade de comportamento está na fig. 1, onde, esquematicamente, apresentamos o resultado da *resistividade* (inverso da condutividade, para sistemas com simetria esférica) para o alumínio, prata e o silício. Observamos nesse exemplo a diferença de valor entre os dois metais, embora com comportamento semelhante com a temperatura, mostrando um comportamento ôhmico - exceto a baixas temperaturas - com a resistividade aumentando linearmente com a temperatura. Por outro lado, o semicondutor apresenta um comportamento qualitativamente inverso, diminuindo com a temperatura. Os mesmos mecanismos que nos permitem compreender o transporte de carga, permite também entender o transporte de energia térmica, a *condutividade térmica* dos metais, os efeitos *magnetoelétricos* como o efeito Hall, e efeitos *termoelétricos*.

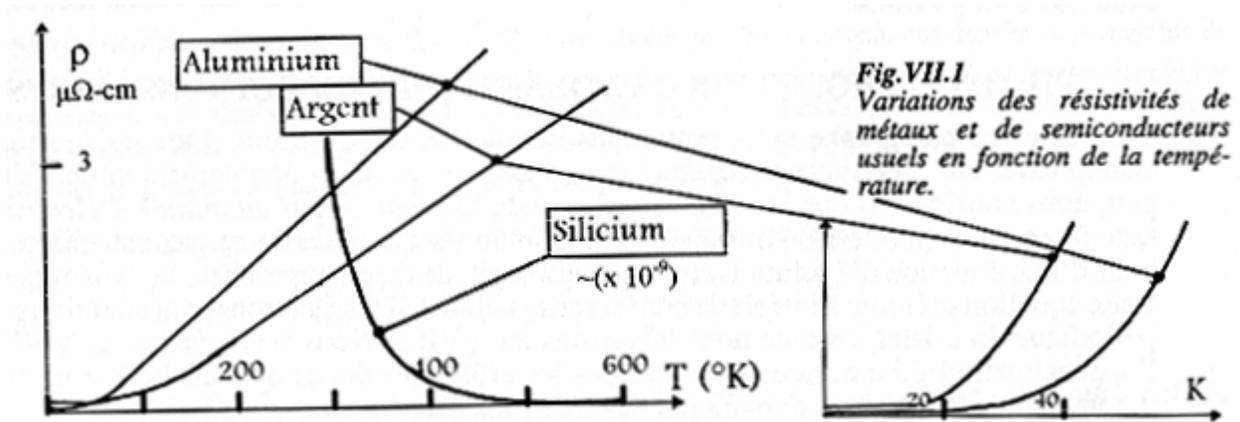


Figure 1: Variação da resistividade de metais e de semicondutores típicos em função da temperatura. (Extraído de Tolédano, ref. 1).

O problema fundamental a ser estudado é o *transporte de carga* ou *energia* de um lugar para outro do sólido sob a ação de uma força externa (no sentido clássico, ou de uma perturbação externa de campo, no sentido quântico). Isso pode vir da aplicação de *campos elétricos ou magnéticos* ou de uma força tipo termodinâmica, por meio de um *gradiente de temperatura* ou de *concentração eletrônica*.

O estudo dos fenômenos envolvendo o movimento das *cargas elétricas* pode ser separado em duas etapas distintas:

(1) *Estudo da dinâmica*, isto é, da evolução temporal de um conjunto de cargas no sólido determinados pela aplicação de um campo externo (elétrico ou magnético). Essa parte será

estudada na aproximação *semi-clássica*, onde o efeito das *forças externas* será tratado dentro de uma equação de evolução *clássica* enquanto que o estado dos elétrons, determinado pelo potencial cristalino, será descrito por estados de Bloch, quanticamente.

Entre os resultados que observaremos é que a dinâmica dos elétrons, em um sólido cristalino ideal e na aproximação adiabática, a dinâmica dos elétrons é *não-dissipativa*, ou seja, a corrente passa sem perda de energia no sólido. Esse resultado é claramente contraditório com os resultados experimentais (fig. 1) e a existência do efeito Joule, que evidencia o caráter dissipativo da condução elétrica.

(2) *Estudo das colisões*, que determinam os efeitos dissipativos no sólido. Teremos que identificar os mecanismos de colisão e o efeito dessas na dinâmica dos elétrons. O resultado associará a dissipação no sólido com a existência de potencias que se originam na *quebra aleatória da periodicidade*. Isso pode ocorrer como efeito das oscilações da rede - fônons - ou devido a presença de defeitos na rede cristalina.

A discussão que desenvolveremos será geral, com aplicação inicial para metais. Consideraremos no final alguns dos aspectos que caracterizam os semicondutores.

Não há tempo nesse curso para aprofundarmos essa discussão, nem para introduzir uma abordagem inteiramente quântica para o transporte. Para isso, sugerimos o livro do Marder (ref. 2) e do Ashcroft&Mermin (ref. 3) para uma primeira introdução mais detalhada e o livro do Madelung (ref. 4) para uma introdução mais avançada. O tratamento que faremos aqui será baseado no Ibach&Luth (ref. 5) e na monografia de Tolédano (ref. 1).

9.1 Dinâmica de um gás de elétrons livres

Consideremos inicialmente que os elétrons no sólido cristalino que dão origem a condutividade formam um gás de elétrons livres. Esses elétrons são descritos por ondas planas, $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, indexados pelo número quântico $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$, que é o vetor do espaço recíproco. Para um elétron livre - e somente nesse caso - temos $\vec{p} = \hbar\vec{k}$.

Na ausência de forças externas e a temperatura nula, os elétrons ocupam o espaço recíproco no interior da esfera de Fermi, de raio k_F . Para uma temperatura finita, mas com $T \ll T_F$, temos uma situação muito próxima da situação à temperatura nula. A distribuição dos estados ocupados no espaço recíproco é *isotrópica*. Comparando as escalas de energia envolvidas, temos que considerar apenas os estados preenchidos um pouco abaixo do nível de Fermi e os estados vazios um pouco acima do nível de Fermi.

Vamos considerar a aproximação clássica para descrever a dinâmica. Isso se traduz por considerar o movimento do elétron submetido a uma força, ou seja, temos que estudar a posição da partícula como uma partícula pontual em um instante determinado.

Para os elétrons livres no cristal, a função de onda é descrita pela função de onda

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}, t) = e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \varepsilon(\vec{k})t/\hbar)} \quad (1)$$

com $\varepsilon(\vec{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$. Esses estados tem uma densidade de probabilidade $|\psi_{\vec{k}}|^2$ independente do tempo e uniforme no espaço. Claramente, essa solução não pode ser associada a uma partícula pontual. Temos que considerar um *pacote de ondas*. Vamos construir a solução como uma combinação ponderada de ondas planas, com energias próximas uma das outras. Os vetores de onda das ondas tem uma amplitude significativa apenas em um intervalo $|\Delta\vec{k}| = 2\delta_k$, centrada em \vec{k}_0 , com $\delta_k \ll |\vec{k}_0|$. Vamos considerar, como exemplo, um

pacote de onda *gaussiano*,

$$\psi(\vec{r}, t) = \int d\vec{k} \exp\left(-\frac{(\vec{k} - \vec{k}_0)^2}{\delta_k^2}\right) \exp\left[i\left(\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{\varepsilon(\vec{k})t}{\hbar}\right)\right] \quad (2)$$

De uma forma geral (i.e., além do caso de elétrons livres), se $\varepsilon(\vec{k})$ não possui singularidades em torno de \vec{k}_0 e se δ_k é pequeno em comparação com $|\vec{k}_0|$, podemos aproximar

$$\varepsilon(\vec{k}) \simeq \varepsilon(\vec{k}_0) + \vec{\nabla}_k \varepsilon(\vec{k})|_{\vec{k}=\vec{k}_0} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) \quad (3)$$

e, aproximando no pacote de onda,

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}, t) &= \int d\vec{k} \exp\left(-\frac{(\vec{k} - \vec{k}_0)^2}{\delta_k^2}\right) \exp\left[i\left(\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{(\varepsilon(\vec{k}_0) + \vec{\nabla}_k \varepsilon(\vec{k}_0)) \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0)t}{\hbar}\right)\right] \\ &= \int d\vec{k} \exp\left(-\frac{(\vec{k} - \vec{k}_0)^2}{\delta_k^2}\right) \exp\left[i\left((\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r} - \frac{\vec{\nabla}_k \varepsilon(\vec{k}_0) \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0)t}{\hbar}\right)\right] \\ &\times \exp\left[i\left(\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \frac{\varepsilon(\vec{k}_0)t}{\hbar}\right)\right] \\ &= \exp\left[i\left(\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \frac{\varepsilon(\vec{k}_0)t}{\hbar}\right)\right] \int d\vec{k} \exp\left(-\frac{(\vec{k} - \vec{k}_0)^2}{\delta_k^2}\right) \exp\left[i\left(\vec{r} - \frac{\vec{\nabla}_k \varepsilon(\vec{k}_0)t}{\hbar}\right) \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0)\right] \\ &\propto \exp\left\{\frac{\delta_k^2}{4} \left(\vec{r} - \frac{\vec{\nabla}_k \varepsilon(\vec{k}_0)t}{\hbar}\right)^2\right\} \exp\left[i\left(\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \frac{\varepsilon(\vec{k}_0)t}{\hbar}\right)\right] \end{aligned} \quad (4)$$

A amplitude da onda é uma gaussiana onde a densidade de probabilidade $|\psi|^2$ está localizada em um intervalo com extensão $|\Delta\vec{r}| = 2/\delta_k$ e o centro do pacote de onda está situado na posição $\vec{r} = \vec{v}_g t$, onde \vec{v}_g é a velocidade de grupo,

$$\vec{v}_g = \left(\frac{1}{\hbar}\right) \vec{\nabla}_k \varepsilon(\vec{k}_0) \quad (5)$$

O pacote de onda, a medida que se propaga, tem sua extensão alargada e deforma-se aos poucos, com as oscilações da parte real da função de onda, $Re\{\psi\}$, tornando-se menores na parte frontal e maiores na parte posterior, como pode ser visualizado na fig. 3.

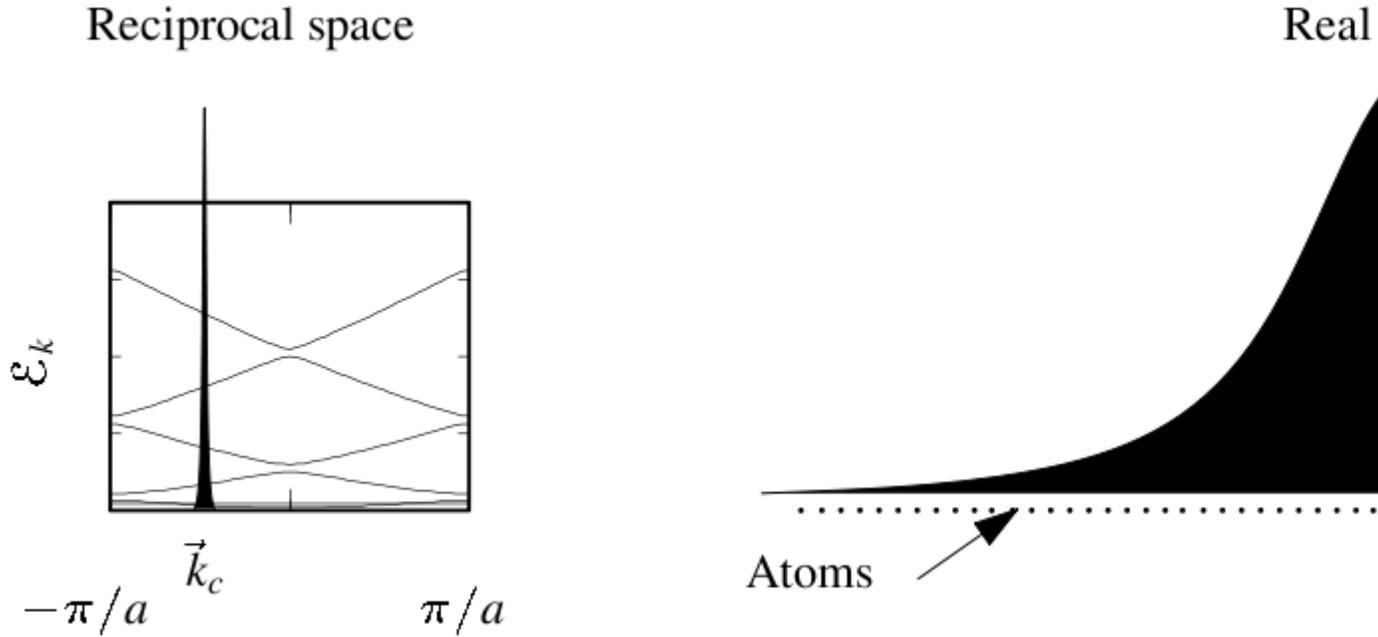


Figure 2: Representação esquemática de um pacote de onda (esquerda) no espaço recíproco e (direita) no espaço real. (Extraído do Marder, ref. 2).

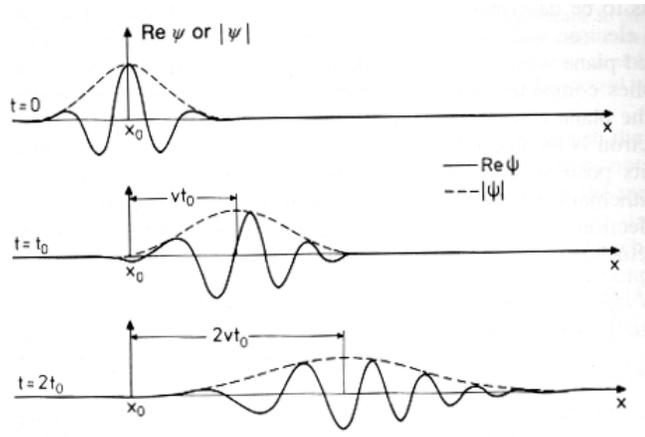


Figure 3: Representação no espaço real de um pacote de onda que descreve o movimento espacial de um elétron. O centro do pacote de onda move-se com a velocidade de grupo, \vec{v}_g . (Extraído do Ibach&Luth, ref. 5).

Vamos descrever agora a dinâmica semi-clássica nesse caso. Não faremos a demonstração aqui, que pode ser encontrada nos livros de mecânica quântica, mas sabemos que, partindo das equações quânticas, o movimento de um pacote de onda restrito no espaço, tem sua evolução temporal descrita pelo *movimento clássico* da partícula a qual ele é associado (equações de Ehrenfest). Portanto, a dinâmica clássica é descrita pela equação,

$$\vec{F} = \frac{d\langle \vec{p} \rangle}{dt} \quad (6)$$

que associa o valor médio do momento linear com as forças aplicadas. Para os elétrons livres, $\langle \vec{p} \rangle = \hbar \vec{k}$, onde \vec{k} é o centro do pacote de ondas. A equação de evolução se escreve,

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{F} = -e\vec{E} - e\vec{v}_g \times \vec{B} \quad (7)$$

onde \vec{E} e \vec{B} são os campos elétricos e magnéticos externos, respectivamente.

Antes de equacionarmos o problema, vamos examinar as condições de validade das aproximações feitas. O pacote de onda está estendido no espaço recíproco pela condição $\delta_k \ll |\vec{k}_0|$. Os elétrons envolvidos encontram-se em estados próximos do nível de Fermi. Portanto, $|\vec{k}_0| \sim k_F$, que é da mesma ordem de grandeza do vetor da rede recíproca, ou seja, $|\vec{k}_0| \sim 1\text{\AA}^{-1}$. A extensão do pacote de onda no espaço direto é da ordem do inverso de $\delta_k (\ll k_0)$, o que implica que a função de onda se estende por um grande número de células unitárias.

Para que a equação 7 faça sentido, a força deve ser aproximadamente *uniforme sobre o domínio espacial ocupado pelo pacote de onda associado à partícula*. Isso significa que as forças externas devem variar lentamente na escala da dimensão do pacote de ondas, ou seja, *as forças exteriores devem ser praticamente uniformes na escala da célula unitária*.

Vamos ilustrar com um exemplo simples. Para um campo elétrico, temos que ter uma variação do potencial que gera o campo, na escala da célula unitária, menor que a energia térmica, $k_B T$, ou seja, $|e\vec{E}|a \ll k_B T$. Para uma célula unitária típica com $a \sim 1\text{\AA}$, e à temperatura ambiente, isso significa $|\vec{E}| \ll 10^6 \text{V/cm}$. Essa condição é geralmente satisfeita para os campos utilizados na prática.

Outra condição que deve ser examinada é a extensão temporal do pacote de onda. A equação 7 só é válida por um certo tempo Δt limitado. Como discutiremos mais tarde, essa condição só precisa ser verificada durante um intervalo de tempo τ , que separa duas *colisões* sucessivas que o elétron sofre. τ é da ordem de $10^{-10} - 10^{-14} \text{s}$, que é muito inferior a qualquer escala de Δt , que é da ordem de $10^{-7} - 10^{-8} \text{s}$.

Vamos agora considerar o efeito de um campo elétrico *uniforme e constante*, \vec{E} . Da eq. 7 temos uma evolução uniforme de todos os pacotes de onda com centro em \vec{k} , paralelo ao campo,

$$\vec{k}(t) - \vec{k}_0 = \frac{-e\vec{E}}{\hbar} t = \Delta \vec{k} \quad (8)$$

A um certo instante de tempo determinado, podemos representar o conjunto de estados ocupados em \vec{k} por uma esfera de Fermi cujo centro foi deslocado por $\Delta \vec{k}$ em relação a origem do espaço recíproco. A distribuição de estados *não é mais isotrópica*. É esta *assimetria* induzida pelo campo elétrico que determina a existência de uma corrente elétrica e de uma condutividade não-nula, a qual crescerá com o tempo.

Para calcular a corrente, consideremos uma quantidade de elétrons por unidade de volume no sólido dada por $n(\vec{k})d\vec{k}$, que ocupam estados com vetores de onda \vec{k} a menos de um diferencial $d\vec{k}$. Esses elétrons determinam uma *densidade de corrente*

$$d\vec{j} = -e\vec{v}n(\vec{k})d\vec{k} \quad (9)$$

onde $\vec{v} = \hbar \vec{k} / 2m$ é a velocidade da fração de elétrons considerada. A densidade de corrente total é determinada pela distribuição por unidade de volume $n(\vec{k})$ de elétrons nos estados do espaço recíproco. Lembremos que

$$\frac{1}{V} \sum_{\sigma \vec{k}} n(\vec{k}) = 2 \frac{1}{(2\pi^3)} \int d\vec{k} n(\vec{k}) = \frac{N}{V} = n \quad (10)$$

onde N é o número total de elétrons, V é o volume da amostra e n é a densidade volumétrica de elétrons (que é uma constante).

Na ausência do campo externo $n(\vec{k})$ é isotrópica, ou seja, para cada estado \vec{k} ocupado um estado $-\vec{k}$ também encontra-se ocupado. Portanto, a densidade de corrente resultante é nula.

Podemos olhar esse resultado em mais detalhe. Lembremos que, para campo nulo, $\vec{E} = 0$, temos,

$$n(\vec{k}) \rightarrow f_0(\vec{k}) \quad (11)$$

f_0 é a distribuição de Fermi no equilíbrio termodinâmico. Temos então, para $\vec{E} = 0$,

$$\vec{j} = -\frac{e\hbar}{m} \frac{2}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} n(\vec{k}) \vec{k} = -\frac{e\hbar}{m} \frac{1}{4\pi^3} \int d\vec{k} f_0(\vec{k}) \vec{k} = 0 \quad (12)$$

Esse resultado não depende da temperatura uma vez que não há nenhuma razão para que a temperatura não ocupe igualmente estados degenerados (\vec{k} e $-\vec{k}$).

Consideremos agora o caso de um campo elétrico não nulo, \vec{E} . Por simplicidade, vamos associar o eixo- x à direção do campo elétrico e orientado no sentido negativo do eixo- x . Podemos caracterizar a assimetria na ocupação dos estados por uma distribuição de Fermi “deslocada” (ver fig. 4),

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k} - \Delta\vec{k}) \quad (13)$$

nesse caso, a densidade de corrente se escreve,

$$\vec{j} = -\frac{e\hbar}{4m\pi^3} \int d\vec{k} \vec{k} \cdot (f - f_0) \quad (14)$$

onde utilizamos o resultado da eq. 12.

Mencionamos anteriormente que a validade da aproximação era limitada a um intervalo de tempo Δt . Pode-se mostrar que isso equivale a considerar deslocamentos $|\Delta\vec{k}|$ pequenos comparados com k_F . nessas condições, f_0 não depende de \vec{k} a não ser por meio da energia $\varepsilon(\vec{k}) = \hbar k^2/2m$, ou seja,

$$f - f_0 = f_0(\vec{k} - \Delta\vec{k}) - f_0(\vec{k}) = -\vec{\nabla}_k f_0 \cdot \Delta\vec{k} = -\frac{\hbar^2}{m} \frac{df_0(\varepsilon)}{d\varepsilon} \vec{k} \cdot \Delta\vec{k} \quad (15)$$

Por simetria, a densidade de corrente é paralela ao eixo- x . Utilizando a eq. 8 para $\Delta\vec{k}$, temos,

$$\begin{aligned} j &= -\frac{e\hbar}{4m\pi^3} \left(-\frac{\hbar^2}{m} \right) \int d\vec{k} \frac{df_0}{d\varepsilon} \vec{k} \cdot \left(-\frac{e\vec{E}}{\hbar} t \right) (k \cos \theta) \\ &= -\frac{e^2 \hbar^2 E t}{4m^2 \pi^3} \int_0^\infty dk \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi k^2 \sin \theta \cos^2 \theta \frac{df_0}{d\varepsilon} k^4 \end{aligned}$$

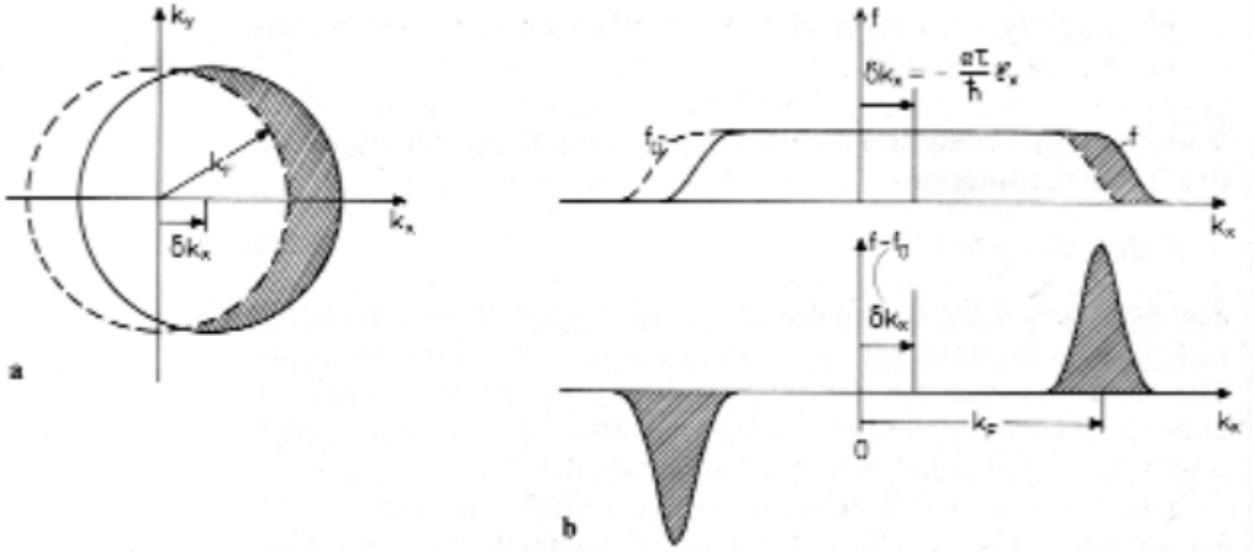


Figure 4: Deslocamento da distribuição de portadores no sólido cristalino como efeito de um campo elétrico externo. (a) A esfera de Fermi é deslocada, e (b) a distribuição é alterada significativamente mas apenas na região próxima do nível de Fermi. (Extraído de Ibach&Luth, ref. 5).

$$= -\frac{e^2 \hbar^2 E t}{3m^2 \pi^2} \int dk \frac{df_0}{d\varepsilon} k^4 \quad (16)$$

Para um gás de elétrons no limite quântico, isto é, $T \ll T_F$, a derivada da função de distribuição pode ser substituída por uma função de Dirac: ($df/d\varepsilon \sim -\delta(\varepsilon - \varepsilon_F)$). Temos então,

$$j = \frac{e^2 \hbar^2 E t}{3m^2} k_F^2 g(\varepsilon_F) \quad (17)$$

onde utilizamos,

$$g(\varepsilon_F) = \frac{m}{\pi^2 \hbar^2} \sqrt{\frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2}} \quad (18)$$

Podemos escrever na forma vetorial, lembrando que a direção da corrente é a mesma do campo (no caso dos elétrons livres!),

$$\vec{j} = \frac{e^2 \hbar^2 \vec{E} t}{3m^2} k_F^2 g(\varepsilon_F) \quad (19)$$

que pode ainda ser escrita na forma,

$$\vec{j} = \frac{ne^2 t}{m} \vec{E} \quad (20)$$

Este resultado não está de acordo com a lei de Ohm. A lei de Ohm equivale à $\vec{j} = \sigma \vec{E}$, onde a condutividade σ não depende do campo aplicado. No entanto, para uma velocidade média dos elétrons, o tempo t que aparece na equação 20 é proporcional ao campo.

O coeficiente que aparece na frente de \vec{E} na eq. 20 depende do campo aplicado e aumenta com o tempo. Ou seja, o conceito de condutividade não tem sentido.

Mesmo que quiséssemos utilizar esse resultado, é fácil verificar que a condutividade, que poderia ser escrita a partir da eq. 20, cresce rapidamente com o tempo ultrapassando facilmente os valores experimentais. Consideremos, por exemplo, o caso do cobre, com $N/V \sim 10^{29} \text{cm}^{-3}$, submetido a um campo de $1V/cm$, durante um tempo t correspondente a um deslocamento da esfera de Fermi da ordem de 1%. Nós obtemos nesse caso um valor para a resistividade de $\rho = 1/\sigma \sim 10^{-10} \text{ohm} - \text{cm}$, que é 4 ordens de grandeza inferior ao valor experimental para o cobre, medido à temperatura ambiente. *Podemos considerar que o gás de elétrons livres tem uma condutividade que tende ao infinito.*

Exercício: Deduza a equação 20 considerando a evolução da velocidade de grupo na presença do campo elétrico e integrando a eq. 9.

9.2 Equação de evolução da distribuição estatística de ocupação dos elétrons

Na discussão que fizemos para o gás de elétrons livres, utilizamos a solução da equação dinâmica, eq. 7. Resolver essa equação significa conhecer os valores de \vec{r}_0 e \vec{k}_0 , que são as condições iniciais do elétron. Esses valores são, obviamente, desconhecidos. O que conhecemos, na verdade, é a distribuição estatística dos elétrons, que no equilíbrio é dada por f_0 , que determina a ocupação de cada estado \vec{k} , sendo que as posições \vec{r} estão uniformemente distribuídas no espaço. Resumindo, a equação de evolução temporal, eq. 7, que descreve a trajetória dos elétrons individualmente, traz informações precisas demais.

Os resultados que obtivemos mostram que esse nível de precisão não é necessário. Vimos que a densidade de corrente depende inteiramente do conhecimento da distribuição de ocupação deslocada, $f(\vec{k})$. Utilizamos a equação dinâmica unicamente para determinar a forma de $f(\vec{k})$ em função da distribuição de Fermi no equilíbrio, $f_0(\vec{k})$.

Vamos procurar substituir a equação dinâmica 7 por uma equação de evolução estatística, onde a solução não depende da especificação das condições iniciais dos estados eletrônicos. Vamos considerar essa equação em uma situação mais geral do que foi feito até agora, considerando forças externas que não são nem uniformes nem constantes. O número de elétrons poderá variar de um ponto a outro do sólido e também em função do tempo. Vamos manter a aproximação clássica, ou seja, as variações espaciais poderão ocorrer em uma escala bem superior à dimensão do pacote de ondas (e, portanto, praticamente uniforme na escala da célula unitária).

A densidade de estados relativa a um elétron que se encontra em um volume $d\vec{r}$ (infinitesimal mas mesmo assim grande em relação a extensão do pacote de ondas) é (incluindo o fator 2 devido ao spin),

$$n(\vec{k}) = \frac{d\vec{r}}{4\pi^3} \quad (21)$$

Consideremos agora a presença de forças externas que tiram o sistema do equilíbrio. A ocupação dos estados será definida por uma distribuição de ocupação fora do equilíbrio, $f(t, \vec{r}, \vec{k})$, análoga à que introduzimos na presença do campo constante e uniforme (eq. 13).

O número de elétrons que está localizado em \vec{r} a menos de $d\vec{r}$, no instante t , e associados aos pacotes de onda centrados em \vec{k} a menos de $d\vec{k}$, são,

$$\{\text{densidade de estados}\} \times \{\text{ocupação}\} = \left\{ \frac{d\vec{r}d\vec{k}}{4\pi^3} \right\} \left\{ f(t, \vec{r}, \vec{k}) \right\} \quad (22)$$

O conhecimento de $f(t, \vec{r}, \vec{k})$ permite determinar a densidade de corrente e outras grandezas físicas, seguindo os mesmos passos que fizemos anteriormente:

$$\vec{j} = -\frac{e}{4\pi^3} \int d\vec{k} \vec{v} f(t, \vec{r}, \vec{k}) \quad (23)$$

Consideremos um elétron com uma probabilidade p de encontrar-se no estado inicial \vec{r}_0, \vec{k}_0 . A um instante t , ele terá a mesma probabilidade p de encontrar-se em um estado $\vec{r}(t), \vec{k}(t)$, onde $\vec{r}(t), \vec{k}(t)$ é determinado pela equação 7 e pelas condições iniciais \vec{r}_0, \vec{k}_0 . A distribuição $f(t, \vec{r}, \vec{k})$, portanto, conserva-se no tempo. Podemos derivar temporalmente a equação $f(t, \vec{r}, \vec{k}) = \text{cte}$:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{d\vec{r}}{dt} \cdot \vec{\nabla}_r f + \frac{d\vec{k}}{dt} \cdot \vec{\nabla}_k f = 0 \quad (24)$$

Introduzindo a velocidade do elétron, igual a velocidade de grupo do pacote de onda, $\vec{v}_g = d\vec{r}/dt$, e utilizando a equação dinâmica, eq. 7, que determina $d\vec{k}/dt$, temos,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v}_g \cdot \vec{\nabla}_r f + \frac{\vec{F}}{\hbar} \cdot \vec{\nabla}_k f = 0 \quad (25)$$

Esta é a *equação de Liouville* e determina a evolução das propriedades dos elétrons, por meio da determinação de $f(t, \vec{r}, \vec{k})$. Lembramos ainda que essa equação está sujeita às condições de validade da aproximação clássica.

Exercício:

Vamos exemplificar o uso da eq. 25. Considere um campo externo (força) constante e uniforme. Nesse caso o gradiente espacial anula-se. A força é $\vec{F} = -e\vec{E}$. Mostre que a função $f = f_0(\vec{k} - \Delta\vec{k})$, onde $\Delta\vec{k} = (-et\vec{E}/\hbar)$ é a solução da eq. 25.

9.3 Dinâmica semi-clássica dos elétrons de Bloch

Vamos considerar agora um elétron na presença do potencial periódico do cristal. Como já discutimos extensivamente, na ausência de campos externos, o estado estacionário do elétron é descrito pela função de Bloch, $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$. Na presença de um campo externo, temos uma situação aparentemente complicada, uma vez que o elétron está submetido a forças externas e forças internas.

Em princípio, e é o que fazemos, podemos definir um pacote de ondas semelhante ao que fizemos no caso dos elétrons livres. As funções descritas dessa maneira são as funções de Wannier. Poderíamos então estender o resultado obtido com a equação dinâmica 7 para esse pacote de ondas, onde as forças são as forças externas e internas. O problema, no entanto, reside no fato que o pacote de onda estende-se por um grande número de células unitárias e

o potencial cristalino varia fortemente na escala da célula unitária, não podendo ser tratado como uniforme na escala da extensão do pacote de onda. Só podemos, portanto, escrever uma equação dinâmica para um pacote de ondas de funções de Bloch para as forças externas, as quais podemos limitar dentro das condições de validade da aproximação semi-clássica. Temos, portanto, que considerar uma *situação clássica para as forças externas e quântica para o potencial cristalino*.

A demonstração da equação dinâmica para os elétrons de Bloch é um pouco mais elaborada e não faremos aqui. O resultado, no entanto, é similar ao que encontramos para os elétrons livres: *a dinâmica semi-clássica dos elétrons de Bloch submetidos a uma força externa \vec{F} é determinada pela equação 7, que determina a evolução do vetor \vec{k}* .

Vamos enfatizar aqui que as forças que aparecem na equação são apenas as forças externas. O vetor \vec{k} , que indexa as funções de onda de Bloch, não é mais um vetor proporcional o momento \vec{p} do elétron. Se quiséssemos envolver a impulsão do elétron em uma equação semi-clássica, teríamos que envolver a força total exercida sobre o elétron. Essa equação, no entanto, não pode ser formulada. Pode-se mostrar facilmente que a função de onda de Bloch não é um auto-vetor do operador de momento $\vec{p} = (\hbar/i)\vec{\nabla}$:

$$\vec{p}\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{\hbar}{i}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\vec{\nabla}u_{n\vec{k}}(\vec{r}) + \hbar\vec{k}u_{n\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \neq \vec{a}u_{n\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (26)$$

onde \vec{a} seria um hipotético auto-valor de \vec{p} .

Vamos considerar agora a velocidade de grupo, \vec{v}_g , eq. 5, a qual não depende do tempo exceto pela dependência $\vec{k}(t)$. Podemos calcular para cada coordenada $v_{g,i}$,

$$\frac{dv_{g,i}}{dt} = \frac{1}{\hbar}\vec{\nabla}_k \left(\frac{\partial \varepsilon(\vec{k})}{\partial k_i} \right) \cdot \frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \sum_j \frac{\partial^2 \varepsilon(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \cdot \frac{dk_j}{dt} \quad (27)$$

Temos que $d\vec{v}_g/dt$ é igual ao produto de $d\vec{k}/dt$ por um tensor de ordem dois formado pelas segundas derivadas da energia. Podemos escrever,

$$\overline{m^*} \cdot \frac{d\vec{v}_g}{dt} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{F} \quad (28)$$

onde introduzimos o tensor $\overline{m^*}$ de ordem dois representado por uma matriz 3x3 m_{ij} . A matriz inversa é,

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right) \quad (29)$$

e o tensor $\overline{m^*}$ é conhecido como o tensor de massa efetiva. Os efeitos do potencial cristalino estão expressos no tensor de massa efetiva que influenciarão a dinâmica dos elétrons de Bloch. O tensor de massa efetiva e seu inverso são simétricos. Isso permite que eles possam ser transformados para os seus eixos principais. Nesse caso, a matriz tensorial é diagonal e $(1/m^*)_i = 1/m_i^*$. No caso mais simples em que as três massas efetivas nos eixos principais são iguais e igual a m^* , temos,

$$m^* = \frac{\hbar^2}{d^2 \varepsilon(\vec{k})/dk^2} \quad (30)$$

Essa expressão é válida sempre que possamos aproximar a dispersão como fizemos nos extremos de bandas para uma rede cúbica e simetria s .

Vamos considerar o caso simples para dois sistemas unidimensionais. Nesse caso o tensor é um escalar. A figura 5 mostra a dispersão juntamente com a massa efetiva. As dispersões que apresentam uma dispersão mais fraca apresentam uma massa efetiva maior e vice-versa. Próximo da interface da zona de Brillouin, a massa efetiva torna-se negativa. Isso reflete o efeito do potencial cristalino nos elétrons.

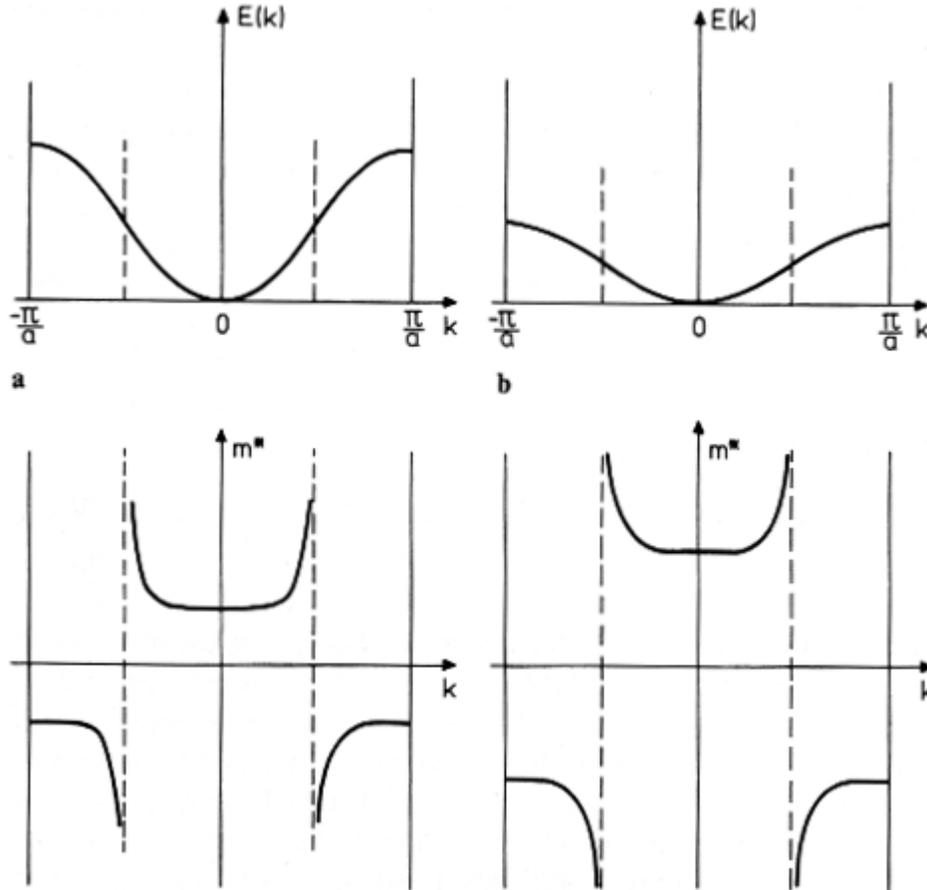


Figure 5: Esquema em uma estrutura periódica unidimensional das (superior) bandas de energia para (esquerda) interação forte entre primeiros vizinhos - banda larga - e (direita) para interação fraca entre primeiros vizinhos - banda estreita e para as (inferior) respectivas massas efetivas calculadas para a dinâmica dos elétrons. (Extraído de Ibach&Luth, ref. 5).

Antes de continuarmos temos que fazer algumas considerações para a validade das aproximações feitas.

- O estado de Bloch pode ser formado por uma combinação linear de várias funções de onda de Bloch com o mesmo vetor \vec{k} (a menos de $d\vec{k}$) e diferentes bandas n . *A evolução permite que o elétron possa fazer uma transição entre bandas.* Pode-se mostrar que a probabilidade desse evento acontecer é muito pequena exceto se a energia transmitida ao elétron pelas forças externas for da ordem da diferença de energia entre as bandas.

- É possível desenvolver uma equação de evolução da distribuição para os elétrons de Bloch como fizemos para o gás de elétrons livres. Nesse caso é necessário limitar a evolução apenas a variação de \vec{k} . O índice de banda deve ficar fixo, ou seja, o elétron deve permanecer na mesma banda.
- O conceito de massa efetiva tem aplicação quando m^* permanece constante na região de valores de \vec{k} . Isso significa que temos que estar em uma dispersão próxima de um ponto extremo, onde a curvatura da dispersão aproxima-se a uma parábola. Essa situação ocorre com mais frequência nos *semicondutores*.

Efeitos de um campo elétrico no metal descrito por funções de Bloch Vamos considerar o caso similar ao que estudamos para os elétrons livres para salientar as diferenças e semelhanças existentes quando consideramos os elétrons descritos por funções de Bloch.

As primeiras diferenças que chamam a atenção são: a velocidade $\hbar\vec{k}/2m$ é substituída por $\vec{\nabla}\varepsilon(\vec{k})/\hbar$ e a superfície de Fermi não possui mais a forma de uma esfera.

Seguiremos o mesmo procedimento feito para os elétrons livres e consideraremos um deslocamento da função de distribuição devido ao deslocamento em \vec{k} :

$$\vec{j} = -\frac{e}{4m\hbar\pi^3} \int d\vec{k} \vec{\nabla}_k \varepsilon(\vec{k}) (f - f_0) \quad (31)$$

O cálculo da integral depende da relação de dispersão da banda e pode ser complicado. No entanto, podemos extrair algumas conclusões sem realizar o cálculo. O primeiro resultado é que para cada estado ocupado com velocidade $\vec{v} \sim \vec{\nabla}\varepsilon$ temos também um estado ocupado com a velocidade $\vec{v} \sim -\vec{\nabla}\varepsilon$. Esse resultado tem sua origem na simetria de $\varepsilon(\vec{k})$ em relação a inversão de \vec{k} . Vimos que esse resultado é geral, consequência da simetria por inversão temporal e não depende da simetria por inversão espacial da rede (o que não é geral).

Da mesma forma que para os elétrons livres, a condução para os elétrons de Bloch não obedece a lei de Ohm e cresce com o tempo. Isso acontece apesar da existência do potencial dos átomos. A medida que o tempo passa e os elétrons ganham energia e crescem em valor de \vec{k} , eles aproximam-se do extremo de banda. Nesse caso, os elétrons sofrem efeitos da difração. Esse efeito, no entanto, não causa nenhuma dissipação uma vez que ele já foi incluído na solução, expresso na dispersão da energia das bandas.

Vamos calcular a densidade de corrente seguindo os mesmos passos do cálculo que fizemos para os elétrons livres, expandindo a função de distribuição fora do equilíbrio:

$$f - f_0 \simeq -\vec{\nabla}_k f_0 \cdot \Delta\vec{k} = -\frac{df_0}{d\varepsilon} \vec{\nabla}_k \varepsilon(\vec{k}) \cdot \Delta\vec{k} \quad (32)$$

Utilizando a eq. 8, temos,

$$\vec{j} = \frac{e^2 t}{4\hbar^2 \pi^3} \int d\vec{k} \frac{df_0}{d\varepsilon} \vec{\nabla}_k \varepsilon(\vec{k}) \left\{ \vec{\nabla}_k \varepsilon(\vec{k}) \cdot \vec{E} \right\} \quad (33)$$

É fácil mostrar que essa expressão reduz-se ao resultado para os elétrons livres se fizermos $\varepsilon(\vec{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$. Para metais, em geral, temos a mesma situação já encontrada, $df_0/d\varepsilon = -\delta(\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon_F)$. Temos então,

$$\vec{j} = -\frac{e^2 t}{4\hbar^2 \pi^3} \int d\vec{k} \delta(\varepsilon - \varepsilon_F) \overline{\left(\frac{1}{m^*}\right)} \cdot \vec{E} \quad (34)$$

e integrando por partes cada uma das variáveis k_i ,

$$\vec{j} = e^2 t \int d\vec{k} \overline{\left(\frac{1}{m^*}\right)} \cdot \vec{E} n(\vec{k}) \quad (35)$$

Podemos também calcular a densidade de corrente partindo da eq. 28 e integrando-a,

$$\vec{v}_g(t) = \vec{v}_g(0) - e \overline{\left(\frac{1}{m^*}\right)} \cdot \vec{E} t \quad (36)$$

e substituindo 36 na eq. 9 e integrando, temos, lembrando que $\vec{v}(0)$ não tem nenhuma contribuição para a corrente,

$$\vec{j} = e^2 \vec{E} t \int d\vec{k} \overline{\left(\frac{1}{m^*}\right)} g(\vec{k}) \quad (37)$$

Novamente encontramos a mesma situação do caso dos elétrons livres, com a densidade de corrente crescendo indefinidamente com o tempo.

Vamos considerar um exemplo simples, de uma banda unidimensional com parâmetro de rede a calculada no modelo do elétron fortemente ligado (ver fig. 6). A dispersão é simplesmente,

$$\varepsilon(\vec{k}) = -2B \cos ak \quad (38)$$

Nesse caso, é fácil calcular a evolução do vetor \vec{k} , partindo da eq. 28,

$$\begin{aligned} \hbar \frac{dk}{dt} &= -eE \\ \Rightarrow k &= -\frac{eEt}{\hbar} \end{aligned} \quad (39)$$

e, podemos também calcular a evolução da posição partindo da eq. 5,

$$\begin{aligned} \frac{dr}{dt} &= -\frac{2Ba}{\hbar} \sin\left(\frac{aeEt}{\hbar}\right) \\ \Rightarrow r &= \frac{2B}{eE} \cos\left(\frac{aeEt}{\hbar}\right) \end{aligned} \quad (40)$$

A posição do elétron oscila com o tempo. Aplicando campos elétricos suficientemente fortes, observaríamos os elétrons oscilando no espaço e o cristal comportaria-se como um isolante. Na prática, no entanto, isso não ocorre (e nunca foi observado). O elétron encontra defeitos e é espalhado, quebrando a coerência e levando ao fenômeno usual de condutividade. Esse efeito, no entanto, foi observado em outros sistemas periódicos. O Marder (ref. 2) menciona a observação das oscilações de Bloch em átomos de césio armadilhados em potenciais

criados por ondas estacionárias de luz laser. Sistemas semicondutores de baixa dimensionalidade, com uma super-periodicidade imposta pelo crescimento alternado de camadas de dois semicondutores com mesma estrutura cristalina também permitiram a observação das oscilações de Bloch (ver K. Leo et al., *Solid State Communications* **84**, 943 (1992) e J. Feldmann et al., *Phys. Rev.* **B46**, 7252 (1992)).

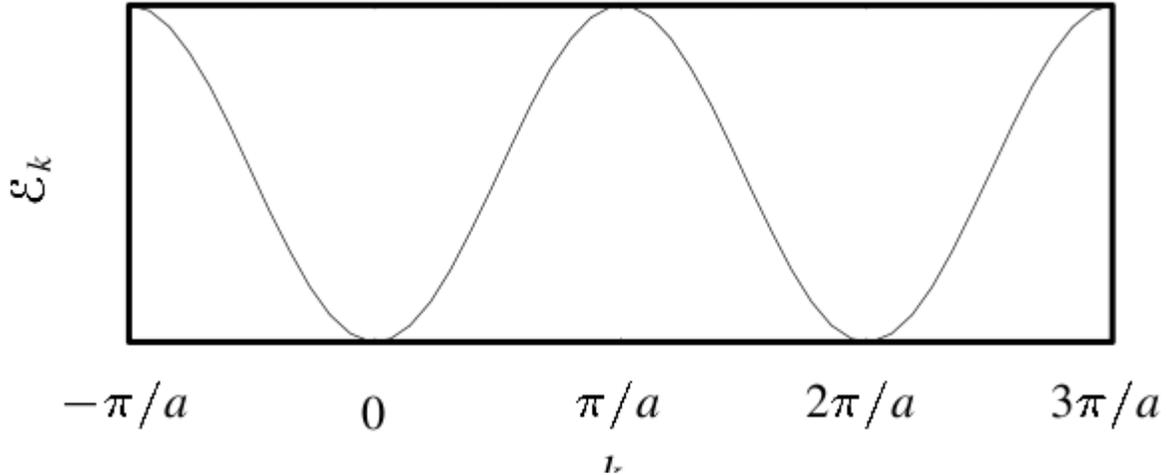


Figure 6: Dispersão de banda de um sistema unidimensional com periodicidade a , calculada na aproximação do elétron fortemente ligado e representada no esquema de zona estendida. (Extraído do Marder, ref. 2).

Bandas Cheias. Buracos. Vimos que uma banda cheia é inerte para os fenômenos de transporte. Vamos considerar agora uma banda *quase-cheia*, mas perturbada de forma que o preenchimento dos estados \vec{k} e $-\vec{k}$ não são equivalentes. Vamos introduzir a noção de *buraco*, que permite representar o *comportamento dinâmico global de uma banda quase-cheia sem ter que considerar o conjunto de estados preenchidos que são compensados mutuamente*.

Por definição, *um buraco é um estado vazio da banda*. Ele será considerado como uma partícula com carga e_t , vetor \vec{k}_t , velocidade \vec{v}_t e massa efetiva m_t^* determinados. Vamos analisar o comportamento de um buraco na dinâmica, tendo em mente o fato que a banda cheia é inerte e considerando uma banda com apenas um buraco, isto é, apenas um estado vazio \vec{k}_0 .

- Uma banda cheia é eletricamente neutra. A carga negativa dos N elétrons é compensada pelos íons positivos do cristal. O buraco equivale a retirar um elétron. Com isso a carga não-compensada da banda é $+e$. Essa é a carga do buraco, $e_t = +e$.
- Pela simetria da banda, o vetor \vec{K} resultante do número quântico dos estados de uma banda cheia é nulo. Uma banda que tem o estado \vec{k}_0 vazio de elétrons (desprezamos o spin para simplificar) terá um momento $-\vec{k}$. Esse será o momento do buraco, $\vec{k}_t = -\vec{k}_0$.
- A velocidade do estado não-ocupado é $\vec{v}_g = (1/\hbar)\vec{\nabla}_k\varepsilon(\vec{k}_0)$, a densidade de corrente induzida pelo deslocamento do elétron não-compensado ($-\vec{k}_0$), é $\vec{j} = -e(1/\hbar)\vec{\nabla}_k\varepsilon(\vec{k}_0)$. Pela simetria da banda, a velocidade do elétron não-compensado, determinado pelo

oposto do gradiente da energia, é $-\vec{v}_g$. Temos então, $\vec{j} = +e\vec{v}_g$. A carga do buraco é $e_t = +e$, e a velocidade é $\vec{v}_{g,t} = \vec{v}_g$.

- O movimento do elétron não-compensado, com velocidade $-\vec{v}_g$ e massa efetiva m^* , sob ação de uma força externa exterior \vec{F} , é o único movimento não-compensado na banda. Esse movimento é determinado pela equação $m^*(-d\vec{v}_g/dt) = \vec{F}$. Essa mesma equação representa a dinâmica do buraco uma vez que essa é a equação da evolução de toda a banda. Associamos ao buraco, que tem uma velocidade \vec{v}_g , a massa efetiva $m_t^* = -m^*$.

Resumindo, o buraco é caracterizado pelas seguintes grandezas: $e_t = +e$; $\vec{k}_t = -\vec{k}_0$; $\vec{v}_t = \vec{v}$; $m_t^* = -m^*$.

Os buracos obedecem a estatística de Fermi-Dirac. O fator de ocupação do estado do buraco é $(1 - f_0)$, onde f_0 é a probabilidade de ocupação do elétron.

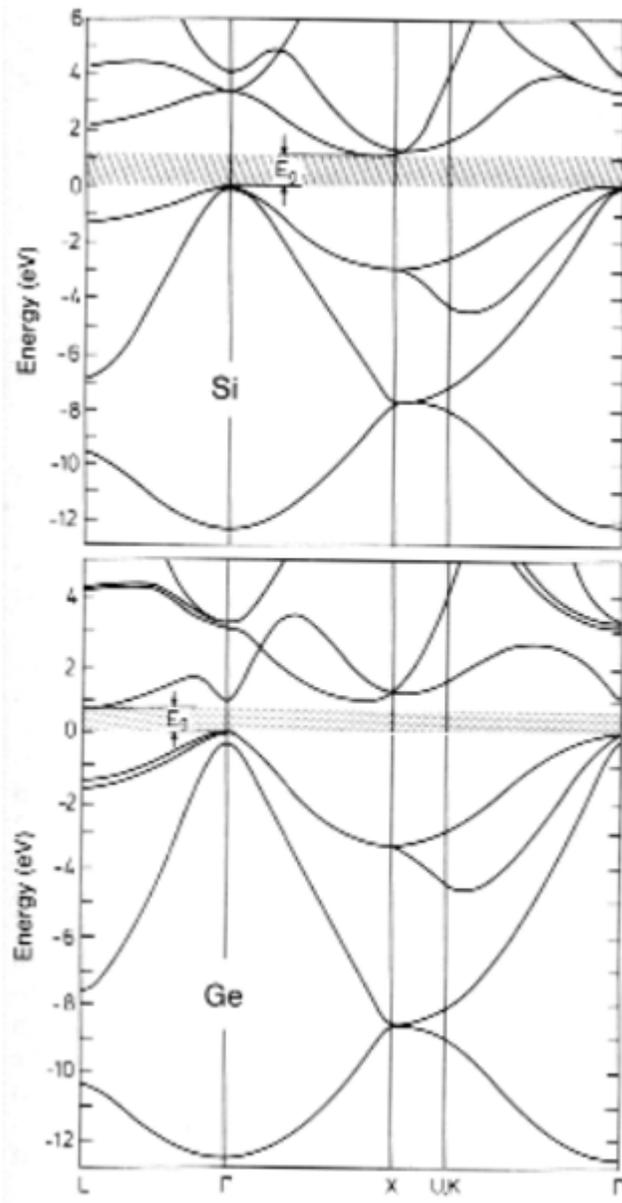
A noção de buraco é particularmente útil quando a banda está mais preenchida que a metade. Nesses casos, a dispersão de bandas associa, em geral, uma massa negativa aos elétrons. Medidas de efeito Hall (que permitem medir a concentração e a natureza dos portadores livres) produzem resultados que manifestam essa massa negativa, a qual é melhor interpretada como sendo buracos com massa positiva. Em muitos sistemas (como o alumínio, por exemplo), há várias bandas semi-preenchidas, com bandas quase cheias, que produziram um efeito de corrente similar a uma densidade de buracos livres, e bandas com poucos elétrons, que manifestarão o efeito de uma densidade de elétrons livres.

Finalmente, esse conceito é muito útil na descrição de estados vazios nas bandas de valência de semicondutores (bandas totalmente preenchidas em um semicondutor perfeito e a 0 K).

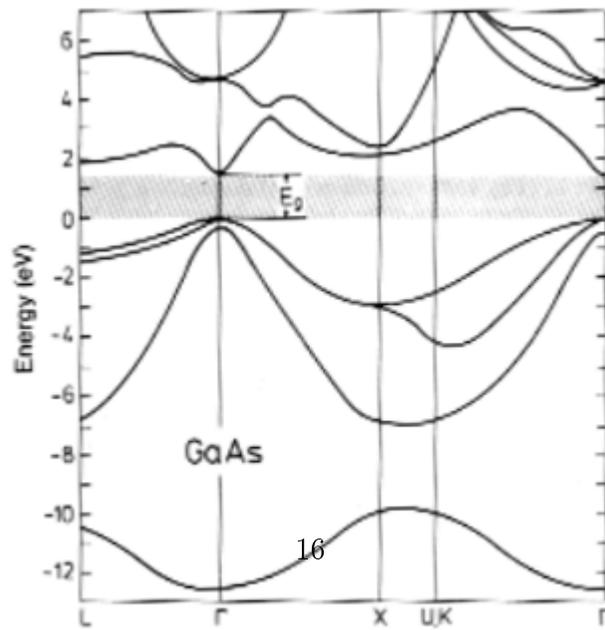
9.4 Espalhamento nos sólidos cristalinos e propriedades de Transporte

Discutimos até agora a dinâmica dos elétrons na aproximação semi-clássica em um cristal perfeito. Vimos que essa solução não permite interpretar os resultados experimentais. Na prática, o que acontece é que o cristal sofre colisões que limitam e ao mesmo tempo permitem a existência de uma condutividade finita. Vamos discutir inicialmente as possíveis origens das colisões e depois como tratar a presença dessas no problema do transporte de energia.

Espalhamento dos elétrons Historicamente, a primeira interpretação para a condutividade foi assumindo que os elétrons espalhavam-se nos núcleos atômicos. Além de inconsistente do ponto de vista dos resultados experimentais (livre caminho médio muito inferior ao observado, hipótese de participação de todos os elétrons na condução o que é incompatível com a ocupação dos elétrons nos estados quânticos e o princípio de exclusão de Pauli), vimos que os núcleos atômicos compõe a solução estacionária dos estados eletrônicos de Bloch não podendo, portanto, serem fontes de espalhamento. Tendo em vista que o cristal perfeito, na aproximação adiabática ou estática não tem fonte espalhadora (e com as condições de contorno de Born-von Karman), os candidatos a fonte espalhadoras são justamente os desvios da periodicidade cristalina ou efeitos não considerados até aqui. Os candidatos naturais são: 1) interação elétron-elétron, 2) vibração da rede, 3) imperfeições do cristal. Vamos analisar qualitativamente cada um deles.



Reduced wave vector



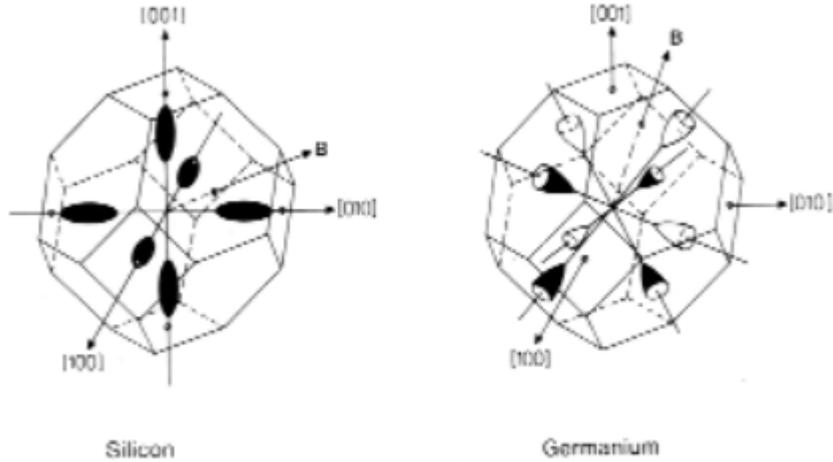


Figure 8: Superfície de energia constante para o Si e Ge. (Extraído do Ibach&Luth, ref. 5).

1) *Interação elétron-elétron.* O desenvolvimento que fizemos até agora não considerou a interação elétron-elétron. É de se supor que essa interação leve a efeitos de espalhamento. Isso de fato ocorre. No entanto, como veremos a seguir, as colisões que interferem significativamente no transporte dos elétrons são aquelas que alteram significativamente a distribuição dos elétrons, $f(t, \vec{r}, \vec{k})$. Consideremos a colisão de dois elétrons. Pelo princípio de Pauli, os vetores \vec{k}_3, \vec{k}_4 espalhados correspondem a estados fora da esfera de Fermi, enquanto que os vetores incidentes, \vec{k}_1, \vec{k}_2 estão no interior da esfera de Fermi. Pela conservação de energia, os quatro vetores devem ter praticamente o mesmo valor em módulo, igual a k_F . A conservação de \vec{k} , a menos de um vetor da rede recíproca, implica que os vetores espalhados são praticamente idênticos aos vetores iniciais. Consequentemente, a distribuição da ocupação dos estados não é alterada significativamente e esse espalhamento pode, em geral, ser desprezado.

2) *Vibrações de rede.* Por ocasião do desenvolvimento da aproximação adiabática/estática, deixamos de lado um termo do hamiltoniano responsável pela interação entre as vibrações atômicas (ou o deslocamento dos átomos em relação a suas posições de equilíbrio) e os elétrons. Esse termo, inevitavelmente, leva ao espalhamento. Na prática, o desvio da periodicidade dos átomos é pequena, da ordem do décimo de angstrom a temperatura ambiente. Esse desvio, no entanto, é suficiente para limitar o livre caminho médio dos elétrons. É de se esperar que esse espalhamento dependa fortemente da temperatura. Consideremos o caso dos metais. Para temperaturas altas, superiores a temperatura ambiente, podemos considerar os osciladores como um conjunto de osciladores clássicos. Nesse caso, a energia média de cada oscilador é da ordem de $k_B T$. A amplitude A das oscilações coletivas varia com \sqrt{T} . A seção de choque efetiva é proporcional a A^2 , ou seja, linearmente com T . Isso se traduz por um tempo médio τ entre colisões e uma condutividade inversamente proporcional à temperatura T , de acordo com os resultados experimentais. Para temperatura mais baixas devemos levar em conta a quantização das vibrações de rede e tratar o problema como colisão entre fônons e elétrons. Vimos que a população de fônons diminui com a temperatura (decrece proporcionalmente a T^3), o que leva a um crescimento da condutividade mais rápido.

3) *Defeitos estruturais e impurezas.* Para temperaturas baixas, as vibrações de rede

deixam de ser importantes e os defeitos e impurezas dominam os processos de espalhamento, limitando o livre caminho médio. Defeitos estruturais são defeitos que originam-se por deslocamentos de átomos de suas posições de equilíbrio para posições intersticiais ou por deslocamento de planos, entre outros defeitos. Esses defeitos podem ser ativados pela temperatura, dependendo da energia necessária para criá-los. Eles podem ser vistos como um estado excitado do sólido. Outros defeitos são impurezas que, inevitavelmente, existem em todo material. Elas podem ser substitucionais, quando átomos diferentes daqueles que formam o cristal perfeito, encontram-se em posições atômicas substituindo o átomo original. Ou podem se localizar em posições intersticiais. Essas impurezas atuam também como centros espalhadores, podendo, conforme a natureza da impureza, estarem ionizadas e levarem a espalhamento coulombiano. Essas impurezas, em geral, não dependem da temperatura e são os processos espalhadores dominantes a baixas temperaturas.

O estudo da seção de choque e do livre caminho médio induzido pelos vários tipos de espalhamento é complexo e requer um trabalho cuidadoso que não abordaremos aqui.

Evolução da distribuição de ocupação na presença das colisões Para descrever o efeito das colisões nos fenômenos de transporte, introduzimos as colisões na evolução temporal da distribuição dos elétrons. Quando analisamos a variação da função de distribuição, consideramos que a probabilidade dos elétrons era constante no tempo. Na presença das colisões isso não é mais verdade e devemos introduzir uma variação em f em função do tempo. A equação 25 deve ser substituída pela equação,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v}_g \cdot \vec{\nabla}_r f + \frac{\vec{F}}{\hbar} \cdot \vec{\nabla}_k f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col} \quad (41)$$

Essa é a *equação de Boltzmann*, que descreve a evolução da distribuição de ocupação dos estados \vec{k} de um elétron. A variação de f tem origem unicamente na redistribuição dos estados para diferentes valores de \vec{k} . As colisões são locais e instantâneas e os elétrons permanecem na região volumétrica em que se encontravam, apesar das colisões.

Como mencionamos, o cálculo do espalhamento e, portanto, do termo $\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col}$, é complexo e fora do escopo da nossa discussão. Podemos introduzir uma aproximação simples que nos permite entender um pouco melhor os processos de transporte. Consideremos uma situação na ausência de colisões, na ausência de forças externas, e com o estado uniforme no espaço. Nessa situação, $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ e a distribuição é constante no tempo. Se a distribuição inicial está fora do equilíbrio, ela assim permanecerá, o que não é compatível com a realidade. Portanto, podemos assumir que o papel das colisões é levar uma distribuição fora do equilíbrio para sua situação de equilíbrio, f_0 . Podemos escrever de forma simplificada, então,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col} = - \frac{f(t, \vec{r}, \vec{k}) - f_0}{\tau} \quad (42)$$

O termo de colisão anula-se quando a distribuição assume o valor de equilíbrio. Na ausência de forças externas e para uma distribuição uniforme no espaço, temos,

$$f - f_0 \propto e^{-t/\tau} \quad (43)$$

que mostra que a distribuição evolue na direção da distribuição de equilíbrio com um *tempo de relaxação* τ . Como a redistribuição dos estados origina-se nas colisões, podemos

assumir que o tempo de relaxação τ é da mesma ordem de grandeza que o tempo médio entre colisões. Na prática, τ é uma função da posição e do estado \vec{k} .

Transporte de carga e condutividade elétrica. Para não ficarmos apenas na discussão preliminar, vamos analisar um caso simples de transporte de carga. Outros exemplos podem ser encontrados nos diversos livros de estado sólido e matéria condensada, em particular o Ibach&Luth.

Consideremos a aplicação de um campo elétrico externo. Das relações $j = \sigma E$ e $j = -env_g$, podemos deduzir que, para uma condutividade típica de $\sigma \sim 10^8 \text{ohm}^{-1} - \text{m}^{-1}$, um campo da ordem de 10^4V/m , a velocidade dos elétrons é da ordem de 10 m/s , que é quatro ordens de grandeza inferior a velocidade de vibração térmica dos elétrons de condução ($v_F = \hbar k_F/m \sim 10^6 \text{ m/s}$). Ou seja, a passagem de corrente representa um pequeno deslocamento em relação ao equilíbrio. Podemos escrever então,

$$f(\vec{r}, \vec{k}) = f_0(\vec{r}, \vec{k}) + \phi(\vec{r}, \vec{k}) \quad (44)$$

onde $\phi(\vec{r}, \vec{k})$ é um pequeno deslocamento e consideraremos apenas termos em primeira ordem.

Vamos considerar agora a corrente na presença de um campo elétrico constante e uniforme, e considerar o regime permanente. Nesse caso, $\vec{\nabla}_r f = 0$ e $f_0(\vec{r}, \vec{k}) = f_0(\vec{k})$. Temos então,

$$\frac{\hbar}{e\tau(\vec{k})} \phi(\vec{k}) = \vec{\nabla}_k f \cdot \vec{E} \sim \vec{\nabla}_k f \cdot \vec{E} \quad (45)$$

e temos para a corrente,

$$\begin{aligned} \vec{j} &= -\frac{e}{4\pi^3} \int d\vec{k} \vec{v} f = -\frac{e}{4\pi^3} \int d\vec{k} \frac{\vec{\nabla}_k \varepsilon}{\hbar} \phi(\vec{k}) = \\ &= \left\{ \left(\frac{e^2}{4\pi^3} \right) \int d\vec{k} \tau(\vec{k}) \frac{\vec{\nabla}_k \varepsilon \vec{\nabla}_k \varepsilon}{\hbar^2} \left(-\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) \right\} \cdot \vec{E} \end{aligned} \quad (46)$$

e, seguindo os mesmos passos que fizemos anteriormente, na ausência de colisões, chegamos a expressão,

$$\vec{j} = ne^2 \langle \tau \rangle \left\langle \left(\frac{1}{m^*} \right) \right\rangle \cdot \vec{E} = \bar{\sigma} \cdot \vec{E} \quad (47)$$

$$\Rightarrow \bar{\sigma} = ne^2 \langle \tau \rangle \left\langle \left(\frac{1}{m^*} \right) \right\rangle \quad (48)$$

onde $\bar{\sigma}$ é a condutividade que, no caso geral, é um tensor de ordem dois. Essa é a expressão conhecida para a condutividade elétrica. Observe que ela tem uma forma semelhante àquela deduzida para os elétrons de Bloch na ausência de colisões, exceto que o tempo de evolução foi substituído pelo tempo médio entre colisões.

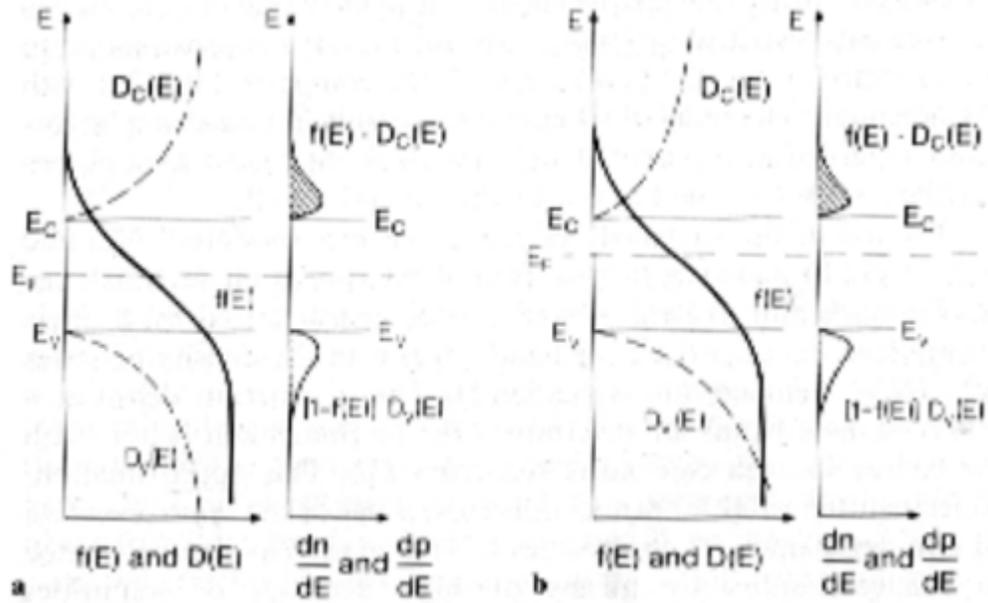


Figure 9: Distribuição de Fermi e densidade de estados para elétrons e buracos nas bandas de condução e valência, respectivamente para (esquerda) bandas idênticas e (direita) bandas com curvatura diferente. Note que o nível de Fermi (potencial químico) no primeiro caso encontra-se no meio do gap e no segundo caso deslocado na direção da banda de condução. (Extraído de Ibach&Luth, ref. 5).

9.5 Semicondutores

Não temos tempo para discutir com a profundidade necessária os semicondutores. Vamos apenas discutir algumas diferenças em relação ao que discutimos para os metais e salientar alguns aspectos.

- Diferente do caso dos metais, nos semicondutores os portadores não se encontram no meio da banda. Pelo contrário, a ocupação dos estados da banda de condução, para um semicondutor intrínseco (ausência de dopagem), ela ocorre pela parte final da distribuição de ocupação dos estados, para uma temperatura finita (ver fig. 9). Portanto, eles se comportam, em geral, como um gás de elétrons clássicos, com a distribuição dos elétrons nos estados sendo descrita pela distribuição estatística de Boltzmann.
- A condutividade nos semicondutores, ao contrário dos metais, aumenta com a temperatura. Isso se deve ao fato que o fator dominante é o aumento da concentração de portadores com a temperatura. Por isso é usual, para semicondutores, escrevermos (assumindo que a simetria nos permita escrever a condutividade como um escalar),

$$\begin{aligned} \sigma &= n\mu \\ \Rightarrow \mu &= \frac{e^2 \langle \tau \rangle}{m^*} \end{aligned} \quad (49)$$

onde μ é conhecida como a mobilidade do semiconductor. A equação 49 separa os efeitos que variam fortemente na condutividade dos semicondutores: a concentração de portadores livres n e os efeitos das colisões, expressos em $\langle \tau \rangle$.

- Para aplicações práticas, os portadores nos semicondutores são introduzidos por meio de dopagem intencional, isto é, introduzindo uma certa concentração de átomos diferentes no material que possuem um excesso ou déficit de elétrons na última camada em relação ao átomo original. No primeiro caso, temos um excesso de elétrons e, portanto, um gás de elétrons (doadores). No segundo caso temos um excesso de buracos (aceitadores). Em geral, esses átomos criam níveis localizados no meio do gap (onde, originalmente não havia estados). Nesses casos, a função de distribuição é mais complexa e o potencial químico depende fortemente da temperatura, podendo o semiconductor comportar-se como um gás de portadores clássicos ou quântico, dependendo da dopagem e da temperatura. A figura 10 mostra esquematicamente a dopagem a nível atômico. A figura 11 mostra os níveis de energia.

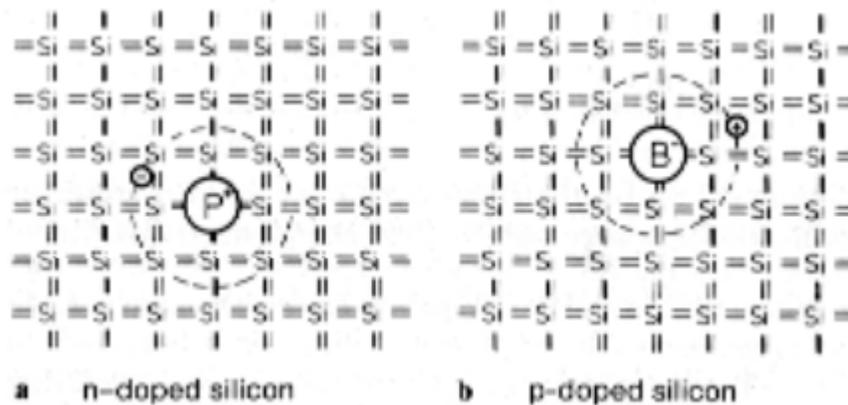


Figure 10: Esquema da posição atômica dos (a) doadores e (b) aceitadores e do elétron ou buraco em excesso para o Si . (Extraído de Ibach&Luth, ref. 5).

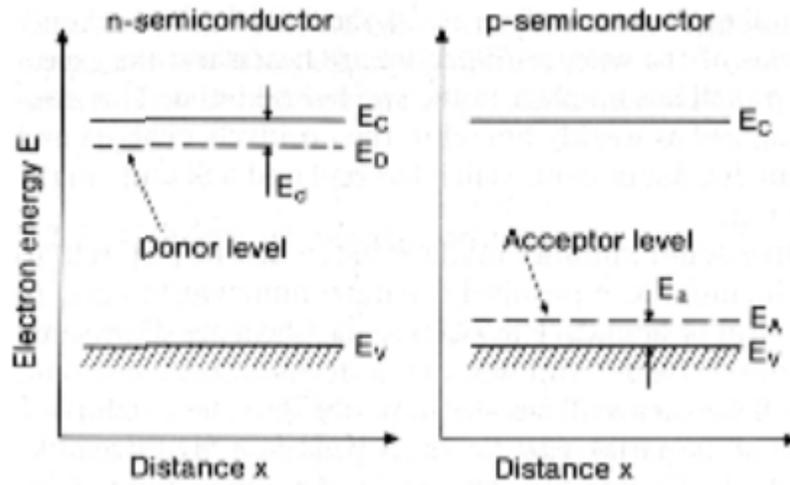


Figure 11: Posição esquemática dos níveis de energia dos átomos doadores e aceitadores. (Extraído do Ibach&Luth, ref. 5).

- As figuras 12, 13 e 14 mostram respectivamente a concentração de portadores, a mobilidade e a condutividade para o Ge com dopagem- n , em função da temperatura, onde podemos distinguir os diferentes efeitos em cada caso.

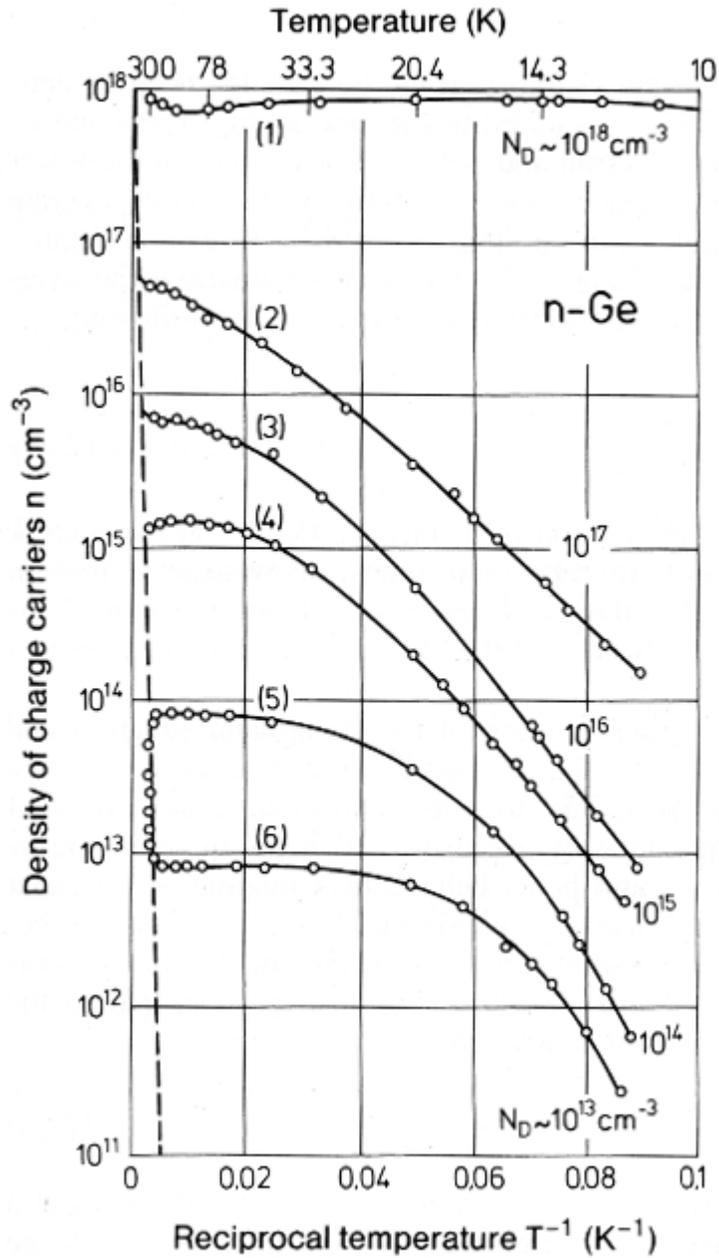


Figure 12: Concentração de elétrons em função da temperatura para o Ge – n. (Extraído do Ibach&Luth, ref. 5).

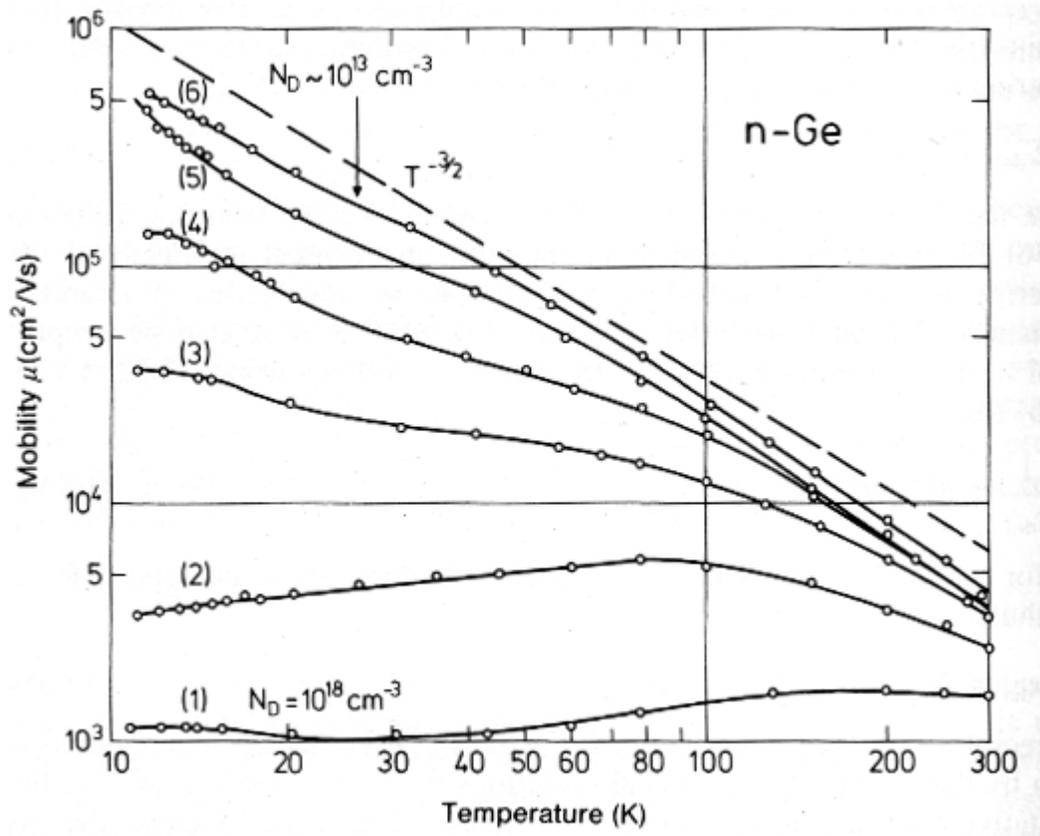


Figure 13: Mobilidade em função da temperatura para o $Ge - n$. (Extraído do Ibach&Luth, ref. 5).

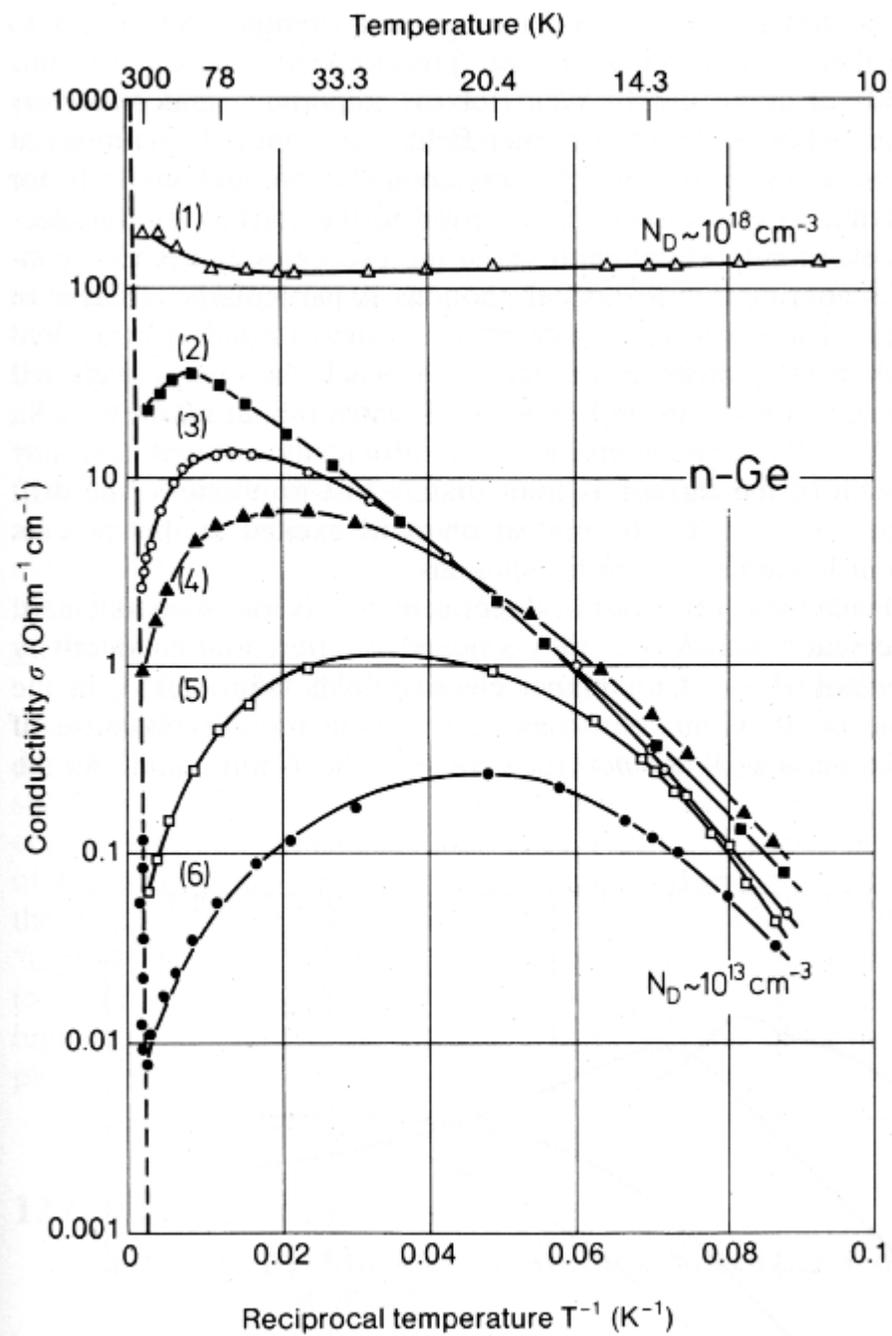


Figure 14: Condutividade em função da temperatura para o $Ge - n$. (Extraído do Ibach&Luth, ref. 5).

References

- [1] Jean-Claude Tolédano, **Physique des électrons dans les solides**, Ecole Polytechnique, Palaiseau, França.
- [2] M.P. Mader, **Condensed Matter Physics**, John Wiley & Sons, Inc, 2000.
- [3] N.W. Ashcroft e N.D. Mermin, **Solid State Physics**, Sauders College Publishing International Ed., 1976.
- [4] O. Madelung, **Introduction to Solid-State Theory**, Springer, 1996 (3rd printing).
- [5] H. Ibach and Hans Lüth, **Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science**, Springer-Verlag, 2nd Ed., 1995.