

Apêndice - Propriedades Elétricas dos Semicondutores

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. 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 potências 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.

Vamos discutir o problema em ordem progressiva de complexidade, iniciando com o modelo clássico de Drude e introduzindo a seguir as correções quânticas. A discussão remete aos resultados discutidos no texto principal.

0.1 Modelo de Drude

Drude considera os elétrons movimentando-se no sólido e colidindo com os íons existentes. O modelo pode ser representado na figura . Nesse caso, a dinâmica entre colisões obedece unicamente. Essencialmente, Drude considera que:

a) os elétrons colidem com os íons, as quais são colisões instantâneas, alterando repentinamente a velocidade dos elétrons. Essas colisões são consideradas como por interação de esfera rígida.

b) entre as colisões, os elétrons movem-se apenas sob a ação dos campos externos (elétrico e/ou magnético) não havendo nenhuma interação com os íons

c) considera-se que os elétrons colidem com uma probabilidade por unidade do tempo igual a $1/\tau$. Ou seja, em um intervalo de tempo infinitesimal dt a probabilidade que o elétron realizou uma colisão é $p = dt/\tau$. τ representa, portanto, o tempo médio entre colisões.

d) os elétrons encontram-se em equilíbrio térmico com o material o qual é obtido unicamente por meio das colisões. Esse equilíbrio é mantido assumindo-se que os elétrons após a colisão adotam uma trajetória - direção - aleatória, que não está, portanto, relacionada com a velocidade que eles possuíam antes da colisão. A velocidade dos elétrons está relacionada com a temperatura onde ela ocorreu.

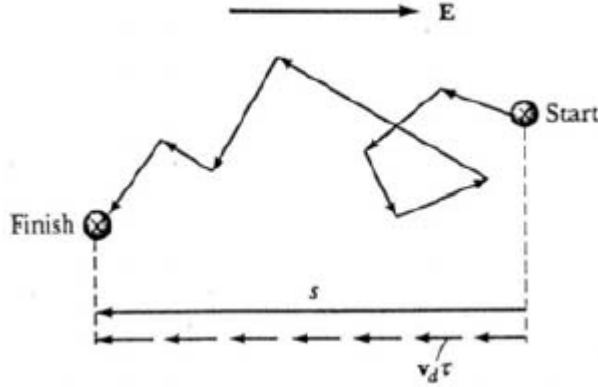


Figure 1: Trajetória dos portadores de condução elétrica espalhando nos íons de acordo com o modelo de Drude.

Consideremos que em um certo instante, n elétrons movem-se com velocidade \vec{v} . Em um tempo dt os elétrons deslocam-se de uma distância $\vec{v}dt$. Temos então $n|\vec{v}|dt$ elétrons cruzando uma área A perpendicular a direção do movimento. Como cada elétron carrega uma carga $-e$ (i.e., $e = |e|$), a carga cruzando a superfície A no intervalo de tempo dt é $-nevAdt$. A densidade de corrente será

$$\vec{j} = -ne\vec{v} \quad (1)$$

Como os elétrons movem-se em todas as direções, de forma aleatória, a velocidade média na ausência de um campo externo é zero. Consideremos agora a existência de um campo elétrico. Nesse caso, após um intervalo de tempo t a velocidade de um elétrons será $\vec{v} = \vec{v}_0 - e\vec{E}t/m$, onde \vec{v}_0 é a velocidade na qual o elétron emergiu da última colisão. Tomando a média do movimento, temos

$$\langle \vec{v} \rangle = \langle \vec{v}_0 \rangle + \left\langle \frac{-e\vec{E}t}{m} \right\rangle = \frac{-e\vec{E} \langle t \rangle}{m} \quad (2)$$

Mas, $\langle t \rangle = \tau$. Logo,

$$\langle \vec{v} \rangle = -\frac{e\vec{E}\tau}{m} = \vec{v}_d \equiv \text{velocidade de arrasto (drift)} \quad (3)$$

e a densidade de corrente é

$$\vec{j} = \left(\frac{ne^2\tau}{m} \right) \vec{E} = \sigma \vec{E} \quad (4)$$

e então,

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (5)$$

onde $\sigma = 1/\rho$ é a condutividade do material.

Analisando esse resultado, vemos duas possibilidades para a dependência com a temperatura: a concentração de portadores n e o tempo de colisões médio τ . Podemos separar as duas contribuições introduzindo a mobilidade μ ,

$$\begin{aligned}\sigma &= en\mu \\ \Rightarrow \mu &= \frac{e\tau}{m}\end{aligned}\quad (6)$$

Podemos agora recuperar as variáveis macroscópicas do transporte:

$$I = \int \vec{j} \cdot d\vec{a} = \sigma \int \vec{E} \cdot d\vec{a} = \sigma \frac{V}{l} A \quad (7)$$

e

$$V = I \left(\frac{l}{\sigma A} \right) = IR \quad (8)$$

Podemos fazer uma estimativa do tempo médio entre colisões assumindo valores típicos para metais, com $\rho \approx 10^{-4} \Omega - m - 10^{-5} \Omega - m$,

$$\begin{aligned}\tau &= \frac{m}{ne^2\rho} \\ &= \frac{9,1 \times 10^{-31} Gg}{(10^{28} m^{-3})(1,6 \times 10^{-19} C)(1 \times 10^{-4} \Omega - m)} \\ &= 3,6 \times 10^{-13} s = 360 \text{ fs}\end{aligned}$$

Assumindo a equipartição de energia,

$$\langle \epsilon \rangle_T = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle_T = \frac{3}{2} kT \quad (9)$$

e a massa do elétron temos $v_d \sim 10^5 m/s$ a temperatura ambiente. Temos então,

$$l \sim \sqrt{\langle v^2 \rangle_T} \tau \sim 1 - 10 \quad (10)$$

Consideremos agora a transferência de energia no sistema. Podemos escrever

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{\Delta E}{\tau} + IV \quad (11)$$

e, em equilíbrio,

$$\Delta E = \tau IV \quad (12)$$

Novamente, utilizando a equipartição de energia,

$$\frac{E_{total}}{V} = \frac{N}{V} \langle \epsilon \rangle_T = \frac{3}{2} nkT \quad (13)$$

Podemos extrair uma dependência de τ com a temperatura mas o resultado não será o esperado. Riecke assumiu um aumento linear da concentração de portadores (positivos ou negativos) com a temperatura. Por outro lado, tanto Drude como Riecke concordavam que a diminuição da condutividade com a temperatura tinha sua origem na diminuição da mobilidade.

0.2 Efeito Hall

Consideremos agora o experimento de Rowland e Hall. Queremos agora calcular a condutividade na presença de um campo magnético estático aplicado perpendicularmente ao campo elétrico. Vamos fazer o tratamento simples de Drude discutido no Aschroft&Mermin [1]. Nesse caso, temos em cada instante t a velocidade eletrônica média \vec{v} dada por $\vec{p}(t)/m$. A densidade de corrente é

$$\vec{j} = -\frac{ne\vec{p}(t)}{m} \quad (14)$$

Para calcular o momento no tempo $t + dt$, temos que fazer algumas considerações. Um elétron escolhido aleatoriamente no tempo t sofrerá uma colisão antes do tempo $t+dt$ com uma probabilidade dt/τ ou ficará um tempo $t + dt$ sem colisões com uma probabilidade $1 - dt/\tau$. Se não ocorre nenhuma colisão, seu movimento será a evolução clássica sob a influência da força $\vec{f}(t)$ e ele adquirirá um momento adicional $\vec{f}(t)dt + 0(dt)^2$. A contribuição dos elétrons que não sofrem colisão no intervalo de tempo ao momento do elétron é dado pela fração de elétrons que não sofrem colisão vezes o momento médio desses elétrons, $\vec{p}(t) + \vec{f}(t)dt + 0(dt)^2$. Os elétrons que sofrem colisão contribuem apenas com termos quadráticos em dt e não serão considerados. Temos então,

$$\begin{aligned} \vec{p}(t + dt) &= \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) \left[\vec{p}(t) + \vec{f}(t)dt + 0(dt)^2\right] \\ &= \vec{p}(t) - \left(\frac{dt}{\tau}\right) \vec{p}(t) + \vec{f}(t)dt + 0(dt)^2 \end{aligned} \quad (15)$$

Finalmente, rearranjando os termos, dividindo por dt e fazendo $dt \rightarrow 0$, temos

$$\frac{d\vec{p}(t)}{dt} = -\frac{\vec{p}(t)}{\tau} + \vec{f}(t) \quad (16)$$

Essencialmente, as colisões são responsáveis por um termo dissipativo. Consideremos agora a situação experimental de Hall. A força é dada por

$$\vec{f} = -\frac{e}{c}\vec{v} \times \vec{H} \quad (17)$$

A equação dinâmica nesse caso é

$$\frac{d\vec{p}(t)}{dt} = -\frac{\vec{p}(t)}{\tau} - e\left(\vec{E} + \frac{\vec{p}}{mc} \times \vec{H}\right) \quad (18)$$

No estado estacionário,

$$\begin{aligned} 0 &= -eE_x - \omega_c p_y - \frac{p_x}{\tau} \\ 0 &= -eE_y + \omega_c p_x - \frac{p_y}{\tau} \end{aligned} \quad (19)$$

onde $\omega_c = eH/mc$ é a frequência ciclotrônica. Multiplicando por $-ne\tau/m$ e introduzindo a densidade de corrente $\vec{j} = -ne\vec{v}$, temos

$$\begin{aligned}\sigma_0 E_x &= \omega_c \tau j_y + j_x \\ \sigma E_y &= -\omega_c \tau j_x + j_y\end{aligned}\tag{20}$$

onde σ_0 é a condutividade de Drude na ausência do campo magnético. Determinamos o campo de Hall E_y com a condição que não há corrente transversal, j_y . Temos

$$E_y = -\left(\frac{\omega_c \tau}{m}\right) j_x = -\left(\frac{H}{nec}\right) j_x\tag{21}$$

O coeficiente de Hall é definido por

$$R_H = \frac{E_y}{j_x H}\tag{22}$$

e então,

$$R_H = -\frac{1}{nec}\tag{23}$$

Esse é o resultado importante de Hall, com o coeficiente dependendo apenas da densidade de estados e nenhum outro parâmetro do metal. O coeficiente depende do sinal da carga, permitindo sua determinação experimental.

A outra grandeza de interesse é a resistividade de Hall,

$$\rho(H) = \frac{E_x}{j_x} = \sigma_0\tag{24}$$

a qual independe do campo magnético.

0.3 Condutividade de elétrons livres

O problema do modelo de Drude é a suposição de que as colisões tem origem nos íons do sólido. No caso de um sólido cristalino ideal os estados (quânticos) dos portadores são auto-estados do sistema e, portanto, 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 e a existência do efeito Joule, que evidencia o caráter dissipativo da condução elétrica. Vamos avançar nossa análise considerando a aproximação semi-clássica. Nesse caso, assumimos que:

(1) *A dinâmica* será estudada na aproximação *dos elétrons livres*, onde o efeito das *forças externas* será tratado dentro de uma equação de evolução *clássica* enquanto que o estado dos elétrons terão sua ocupação de acordo com a distribuição de Fermi-Dirac.

(2) *As colisões*, que determinam os efeitos dissipativos no sólido serão identificadas com mecanismos 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.

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 $\vec{p} = \hbar\vec{k}$. As energias dos estados são simplesmente $\epsilon(\vec{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$.

A densidade de estados nesse caso é

$$g(\epsilon) = \frac{3}{2} \frac{n}{\epsilon_F} \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_F} \right)^{1/2} \quad (25)$$

onde ϵ_F é a energia de Fermi (ou seja, a energia do último estado ocupado a $T=0$). 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 . A energia de Fermi, ϵ_F , é o potencial químico a $T = 0$ e, no caso dos elétrons livres, é a energia de ocupação do elétron mais energético a $T = 0$.

A temperaturas diferente de zero, a ocupação dos estados é determinada pela distribuição de Fermi-Dirac,

$$f(\vec{k}) = \frac{1}{1 + e^{(\epsilon(\vec{k}) - \mu) / kT}} \quad (26)$$

Para uma temperatura finita, mas com $T \ll T_F (\equiv \epsilon_F / k)$, 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. A figura 2 esquematiza essa situação.

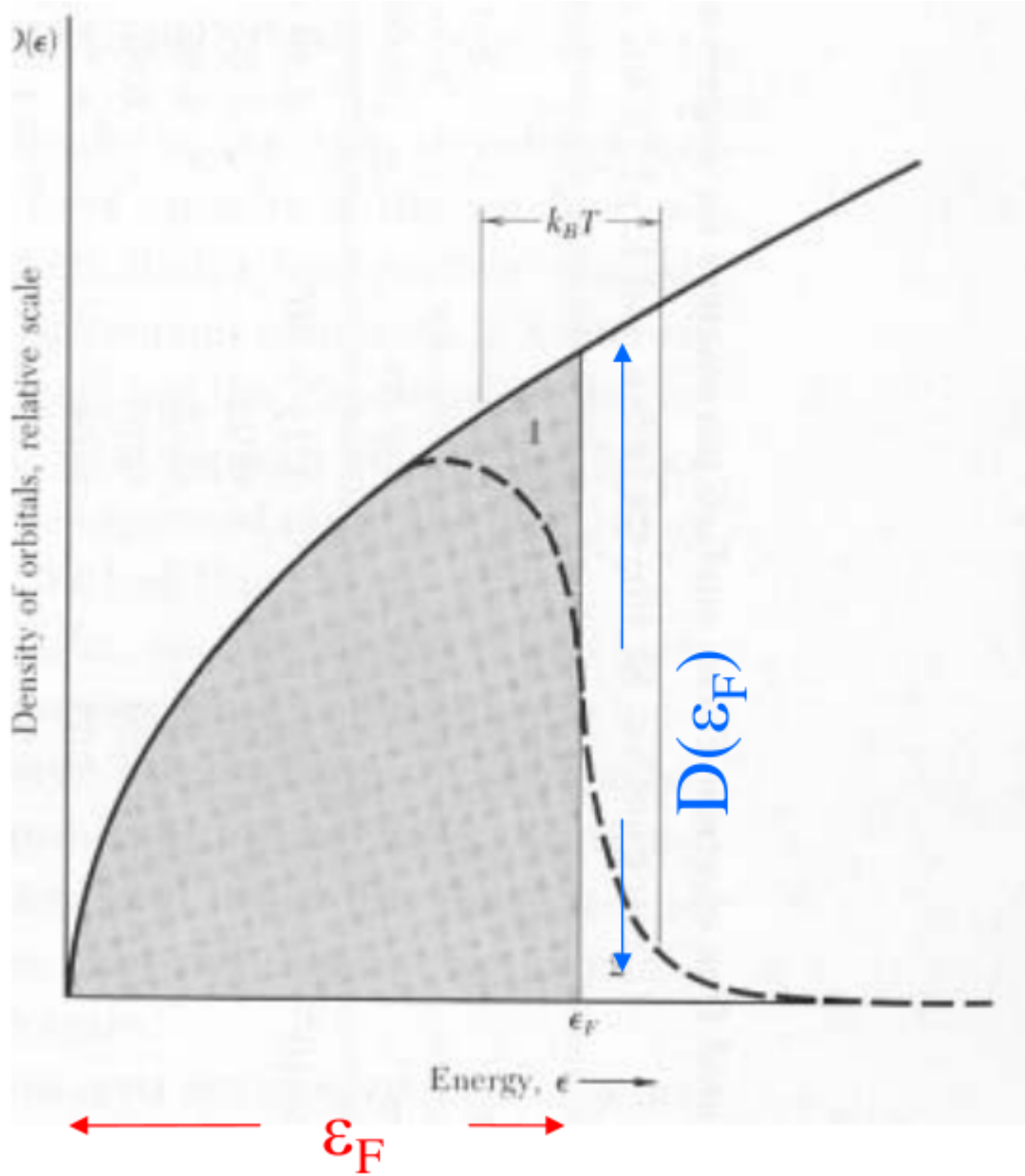


Figure 2: Ocupação dos elétrons em uma dispersão de elétrons livres a $T \neq 0$.

A velocidade dos elétrons perturbados pode ser aproximadamente calculada por

$$\vec{v} = \vec{v}_F + \vec{v}_d = \vec{v}_F - \frac{e\tau}{m} \vec{E} \quad (27)$$

e a energia desses elétrons pode ser aproximada por

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{1}{2}mv^2 \approx \frac{1}{2}mv_F^2 + e\tau\vec{v} \cdot \vec{E} \\ \Rightarrow \Delta\epsilon &= e\tau v_F E \end{aligned} \quad (28)$$

A corrente se escreve

$$j = -e(\delta n)v \approx -e(\delta n)v_F \quad (29)$$

onde

$$\delta n \approx g(\epsilon_F)\Delta\epsilon \quad (30)$$

ou seja, apenas os elétrons próximos do nível de Fermi participam da condução. O resultado é

$$\begin{aligned} j &= e^2\tau v_F^2 g(\epsilon_F)E \\ \Rightarrow \sigma &= e^2v_F^2\tau g(\epsilon_F) \\ \Rightarrow \sigma &\approx \frac{ne^2\tau}{m} \end{aligned} \quad (31)$$

e recuperamos o resultado clássico de Drude. Essa aproximação deve-se a Sommerfeld e, embora tenha o mesmo resultado final, o significado é inteiramente diferente. No caso de Drude, τ refere-se ao espalhamento com os íons que formam o cristal enquanto que para Sommerfeld é o espalhamento com imperfeições do cristal. Ainda, Drude considerava que todos os N elétrons participavam da condução enquanto que agora apenas uma porcentagem da ordem de v_d/v_F dos elétrons participam da condução, ou seja, $N \times \frac{v_d}{v_F}$, onde v_d é a velocidade dos elétrons no modelo de Drude. Por outro lado, os elétrons agora possuem todos a velocidade v_F enquanto que antes tínhamos v_d . Como consequência, obtemos a mesma relação...o que é uma coincidência e uma razão para o sucesso (aparente) do modelo de Drude.

Vamos um passo adiante. Consideremos 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

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}, t) = e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \epsilon(\vec{k})t/\hbar)} \quad (32)$$

com $\epsilon(\vec{k}) = \hbar^2k^2/2m$. 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*,

$$\psi(\vec{r}, t) = \int d\vec{k} \exp\left(-\frac{(\vec{k} - \vec{k}_0)^2}{\delta_k^2}\right) \exp\left[i\left(\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{\epsilon(\vec{k})t}{\hbar}\right)\right] \quad (33)$$

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

$$\epsilon(\vec{k}) \simeq \epsilon(\vec{k}_0) + \vec{\nabla}_k \epsilon(\vec{k})|_{\vec{k}=\vec{k}_0} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) \quad (34)$$

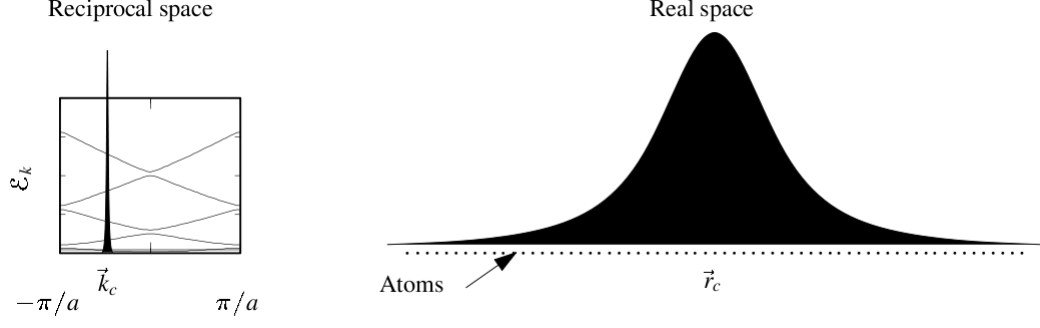


Figure 3: Representação esquemática de um pacote de onda (esquerda) no espaço recíproco e (direita) no espaço real. (Extraído do Marder, ref. 1).

e, aproximando no pacote de onda,

$$\begin{aligned}
\psi(\vec{r}, t) &= \int d\vec{k} \exp\left(-\frac{(\vec{k} - \vec{k}_0)^2}{\delta_k^2}\right) \exp\left[i\left(\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{(\varepsilon(\vec{k}_0) + \vec{\nabla}_k \varepsilon(\vec{k}_0)) \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0)t}{\hbar}\right)\right] \\
&= \int d\vec{k} \exp\left(-\frac{(\vec{k} - \vec{k}_0)^2}{\delta_k^2}\right) \exp\left[i\left((\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r} - \frac{\vec{\nabla}_k \varepsilon(\vec{k}_0) \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0)t}{\hbar}\right)\right] \\
&\times \exp\left[i\left(\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \frac{\varepsilon(\vec{k}_0)t}{\hbar}\right)\right] \\
&= \exp\left[i\left(\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \frac{\varepsilon(\vec{k}_0)t}{\hbar}\right)\right] \int d\vec{k} \exp\left(-\frac{(\vec{k} - \vec{k}_0)^2}{\delta_k^2}\right) \exp\left[i\left(\vec{r} - \frac{\vec{\nabla}_k \varepsilon(\vec{k}_0)t}{\hbar}\right) \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0)\right] \\
&\propto \exp\left\{\frac{\delta_k^2}{4}\left(\vec{r} - \frac{\vec{\nabla}_k \varepsilon(\vec{k}_0)t}{\hbar}\right)^2\right\} \exp\left[i\left(\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \frac{\varepsilon(\vec{k}_0)t}{\hbar}\right)\right] \tag{35}
\end{aligned}$$

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,

$$\vec{v}_g = \left(\frac{1}{\hbar}\right) \vec{\nabla}_k \varepsilon(\vec{k}_0) \tag{36}$$

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. 4.

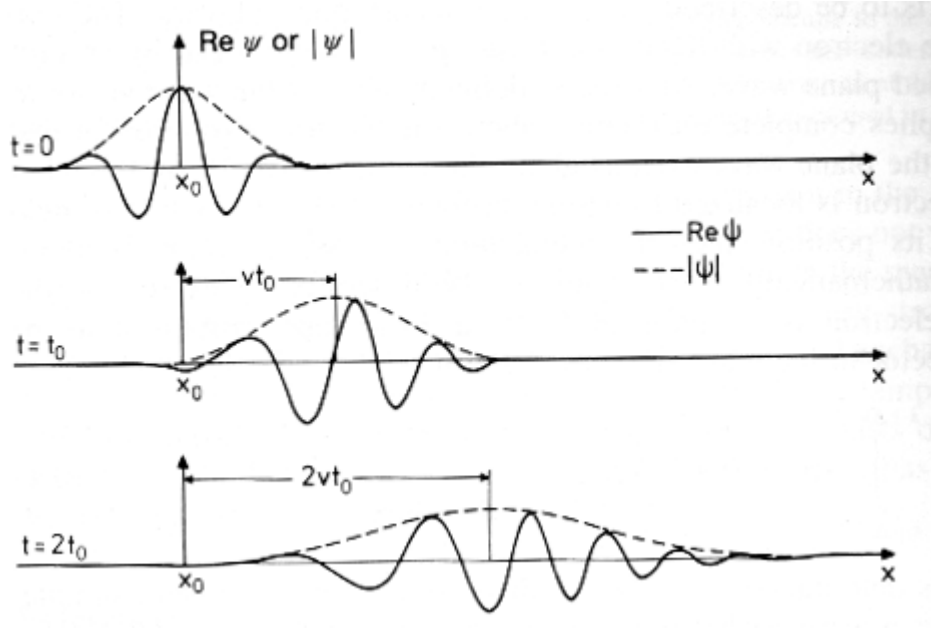


Figure 4: Representação no espaço real de um pacote de onda que descreve o movimento espacial de um elétron. O centro do pacote de onda move-se com a velocidade de grupo, \vec{v}_g . (Extraído do Ibach&Luth, ref. 4).

Vamos descrever o caso semi-clássico mais formalmente. 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,

$$\vec{F} = \frac{d\langle \vec{p} \rangle}{dt} \quad (37)$$

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,

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{F} = -e\vec{E} - e\vec{v}_g \times \vec{B} \quad (38)$$

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 38 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 $a \sim 1\text{Å}$, 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 38 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. 38 temos uma evolução uniforme de todos os pacotes de onda com centro em \vec{k} , paralelo ao campo,

$$\vec{k}(t) - \vec{k}_0 = \frac{-e\vec{E}}{\hbar}t = \Delta\vec{k} \quad (39)$$

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*

$$d\vec{j} = -e\vec{v}n(\vec{k})d\vec{k} \quad (40)$$

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

$$\frac{1}{V} \sum_{\sigma\vec{k}} n(\vec{k}) = 2 \frac{1}{(2\pi^3)} \int d\vec{k} n(\vec{k}) = \frac{N}{V} = n \quad (41)$$

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,

$$n(\vec{k}) \rightarrow f_0(\vec{k}) \quad (42)$$

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

$$\vec{j} = -\frac{e\hbar}{m} \frac{2}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} n(\vec{k})\vec{k} = -\frac{e\hbar}{m} \frac{1}{4\pi^3} \int d\vec{k} f_0(\vec{k})\vec{k} = 0 \quad (43)$$

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. 5),

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k} - \Delta\vec{k}) \quad (44)$$

nesse caso, a densidade de corrente se escreve,

$$\vec{j} = -\frac{e\hbar}{4m\pi^3} \int d\vec{k} \vec{k} \cdot (f - f_0) \quad (45)$$

onde utilizamos o resultado da eq. 43.

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,

$$f - f_0 = f_0(\vec{k} - \Delta\vec{k}) - f_0(\vec{k}) = -\vec{\nabla}_k f_0 \cdot \Delta\vec{k} = -\frac{\hbar^2}{m} \frac{df_0(\varepsilon)}{d\varepsilon} \vec{k} \cdot \Delta\vec{k} \quad (46)$$

Por simetria, a densidade de corrente é paralela ao eixo- x . Utilizando a eq. 39 para $\Delta\vec{k}$, temos,

$$\begin{aligned} j &= -\frac{e\hbar}{4m\pi^3} \left(-\frac{\hbar^2}{m}\right) \int d\vec{k} \frac{df_0}{d\varepsilon} \vec{k} \cdot \left(-\frac{e\vec{E}}{\hbar} t\right) (k \cos \theta) \\ &= -\frac{e^2 \hbar^2 E t}{4m^2 \pi^3} \int_0^\infty dk \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi k^2 \sin \theta \cos^2 \theta \frac{df_0}{d\varepsilon} k^4 \\ &= -\frac{e^2 \hbar^2 E t}{3m^2 \pi^2} \int dk \frac{df_0}{d\varepsilon} k^4 \end{aligned} \quad (47)$$

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,

$$j = \frac{e^2 \hbar^2 E t}{3m^2} k_F^2 g(\varepsilon_F) \quad (48)$$

onde utilizamos,

$$g(\varepsilon_F) = \frac{m}{\pi^2 \hbar^2} \sqrt{\frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2}} \quad (49)$$

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

$$\vec{j} = \frac{e^2 \hbar^2 \vec{E} t}{3m^2} k_F^2 g(\varepsilon_F) \quad (50)$$

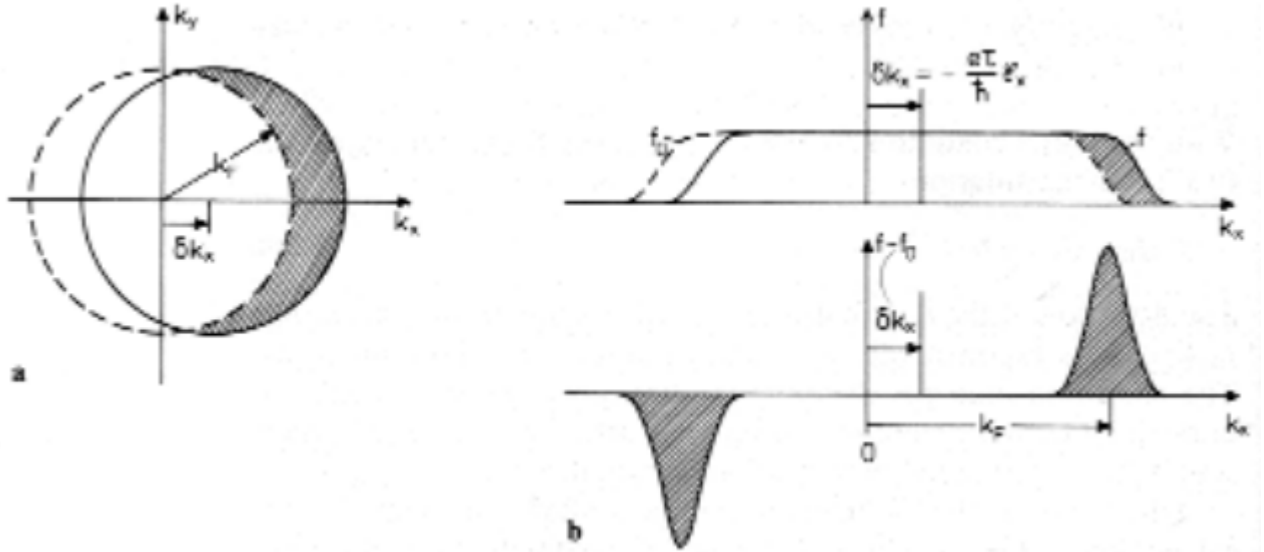


Figure 5: Deslocamento da distribuição de portadores no sólido cristalino como efeito de um campo elétrico externo. (a) A esfera de Fermi é deslocada, e (b) a distribuição é alterada significativamente mas apenas na região próxima do nível de Fermi. (Extraído de Ibach&Luth, ref. 4).

que pode ainda ser escrita na forma,

$$\vec{j} = \frac{ne^2t}{m}\vec{E} \quad (51)$$

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 51 é proporcional ao campo. O coeficiente que aparece na frente de \vec{E} na eq. 51 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. 51, cresce rapidamente com o tempo ultrapassando facilmente os valores experimentais. Consideremos, por exemplo, o caso do cobre, com $N/V \sim 10^{29}cm^{-3}$, 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 $\rho = 1/\sigma \sim 10^{-10}ohm - cm$, 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.*

O que falta aqui, obviamente, são os mecanismos de espalhamento. Se introduzirmos a dinâmica de Drude, modificaríamos a equação 39 pela expressão

$$\Delta\vec{k} == -\frac{e\vec{E}\tau}{\hbar} \quad (52)$$

e recuperamos o resultado conhecido:

$$\begin{aligned} \vec{j} &= \frac{ne^2\tau}{m} \vec{E} \\ \Rightarrow \sigma &= \frac{ne^2\tau}{m} \end{aligned} \tag{53}$$

que novamente é um resultado similar ao obtido por Drude-Sommerfeld.

A solução 51 pode ter consequências interessantes se considerarmos o elétron na estrutura de banda real. Embora sua evidência experimental só tenha sido possível no caso das superredes de semicondutores, quando aplicado a um elétron cuja energia é determinada por uma banda com mínimo e máximo, a solução tem um comportamento oscilatório que é conhecido por osciladores de Bloch.

References

- [1] M.P. Mader, **Condensed Matter Physics**, John Wiley & Sons, Inc, 2000.
- [2] N.W. Ashcroft e N.D. Mermin, **Solid State Physics**, Saunders College Publishing International Ed., 1976.
- [3] O. Madelung, **Introduction to Solid-State Theory**, Springer, 1996 (3rd printing).
- [4] H. Ibach and Hans Lüth, **Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science**, Springer-Verlag, 2nd Ed., 1995.