

CAPÍTULO 14

MATERIAIS CONDUTORES

Sumário

Objetivos deste capítulo	356
14.1 Introdução modelo microscópico I.....	356
14.2 Ligações metálicas - revisão	357
14.2.1 Propriedades características dos metais.....	358
14.3 Teorias de ligação nos metais.....	359
14.3.1 Teoria dos elétrons livres	359
14.3.2 Teoria da ligação de valência.....	359
14.3.3 Teoria dos orbitais moleculares.....	359
14.3.4 Modelo de bandas aplicado aos metais	361
14.3.5 Modelo de bandas de energia da condução elétrica uma análise mais aprofundada	365
14.4 Modelo microscópico da condução eletrônica.....	369
14.4.1 Distribuição de equilíbrio dos elétrons nas bandas	369
14.4.2 Distribuição de Fermi-Dirac com a temperatura	375
14.5 Materiais condutores: modelo microscópico.....	378
14.5.1 Corrente e movimento de cargas	378
14.6 Teoria quântica da condução elétrica.....	385
14.6.1 O espalhamento das ondas dos elétrons	386
14.6.2 Mobilidade de deslocamento.....	388
14.6.3 Velocidade de deriva dos elétrons num metal – resumo.....	388
14.7 Resistividade elétrica dos metais	391
14.8 Referências bibliográficas do capítulo	397
Exercícios.....	397
Anexo I	402
Anexo II.....	402

14 MATERIAIS CONDUTORES

Objetivos deste capítulo

- Finalizado o capítulo o aluno será capaz de:
- entender a importância do modelo de bandas nos mecanismos de condução elétrica;
 - conhecer as principais propriedades dos materiais condutores;
 - estudar o modelo microscópico da condução eletrônica;
 - conhecer conceitos tais como energia de Fermi, densidade de estados permitidos, $N(E)$, densidade de estados por unidade de volume, $N_V(E)$, N_e (número de elétrons livres), n_e densidade de elétrons livres;
 - estudar algumas das características dos materiais condutores relacionando conceitos tais como R , ρ e σ com as propriedades dos elétrons;
 - aplicar conceitos tais como velocidade média e percurso livre médio dos elétrons;
 - estudar as características dos metais e ligas metálicas utilizados em engenharia.

14.1 Introdução modelo microscópico I

Em contraste com a “rigidez” atômica encontrada nos cristais iônicos apenas diminuída por alguma desordem atômica nas imperfeições cristalinas, nos condutores existe mobilidade eletrônica entre os átomos. Nos metais a carga é transportada por elétrons; em materiais iônicos ela é conduzida por anions ou por cátions.

Os materiais condutores são caracterizados por diversas grandezas dentre as quais se destacam: condutividade, resistência ou a resistividade elétrica, coeficientes de temperatura, potencial de contato e força termoelétrica.

Resistência, R com uma dada tensão, V : $V = RI$; R é influenciada pela geometria da amostra e é proporcional ao comprimento, L do segmento e

inversamente proporcional à área de seção reta, A : $R = \rho \frac{L}{A}$.

A resistividade, ρ : $\rho = \frac{RA}{L}$; [$\Omega \cdot m$]: mhos ou $\rho = \frac{m_e v_{med}}{ne^2 \lambda}$.

A condutividade, σ , é o recíproco da resistividade: $\sigma = \frac{1}{\rho}$ [$\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$].

Mobilidade de deslocamento: fornece uma medida da maior ou menor facilidade com que o elétron pode deslocar-se através de um dado material e depende da temperatura e do tipo de impureza presente nesse material (depende da natureza do processo de espalhamento), é a relação entre a velocidade de deslocamento por unidade de campo elétrico.

$$\mu_d = \frac{e\tau}{m_e} \therefore \mu_d = \frac{v_d}{\varepsilon}$$

A resistividade elétrica total : $\rho_{\text{total}} = \rho_t + \rho_r = 1/\sigma$ Regra de Matthiessen que não é tão exata a altas temperaturas e em altos níveis de impurezas. Acima da temperatura de Debye, σ_t , a componente térmica dos condutores é aproximadamente linear. Nestas condições, as resistividades elétricas de muitos metais podem ser descritas aproximadamente pela Equação

$$\rho_T = \rho_{0^\circ\text{C}} (1 + \alpha_T(T-T_0))$$

onde $\rho_{0^\circ\text{C}}$ = resistividade elétrica a 0°C ; α_T = coeficiente de temperatura da resistividade, $^\circ\text{C}^{-1}$; T = temperatura do metal, $^\circ\text{C}$.

Nos metais alguns elétrons estão capacitados à condutividade, σ , e ela é estabelecida nestes materiais pela mobilidade dos elétrons.

Fatores, tais como vibrações térmicas ou impurezas, que introduzam imperfeições cristalinas reduzirão o caminho livre médio dos elétrons, e conseqüentemente, diminuirão a condutividade (aumento da resistividade).

Por outro lado, é destacada a aplicações de materiais metálicos nas diversas formas de geração de energia elétrica, entre outras a eólica, solar, termoelétricas, hidroelétricas. Na etapa de geração destaca-se o uso do aço para a construção das pás e eixo das turbinas e aqui interessa a resistência mecânica; nos geradores (estator, rotor, coletores, barras estatóricas, etc.) é importante o uso do cobre eletrolítico do qual interessa sua condutividade elétrica. Na etapa de transformação (elevação da tensão) destaca-se o uso de matérias ferromagnéticas utilizados para fabricação do núcleo de chapas de aço silício laminado a frio, e o cobre é usado para os enrolamentos. Nas linhas de transmissão e distribuição usa-se aço galvanizado para a construção das estruturas e as linhas são constituídas de ligas de alumínio, aço e cobre (resistência mecânica, condutividade).

Os materiais empregados como condutores de corrente elétrica são classificados em dois grandes grupos a saber: materiais de elevada condutividade e materiais de elevada resistividade.

Os materiais de elevada condutividade destinam-se a todas as aplicações em que a corrente elétrica deve circular com as menores perdas possíveis, como é o caso dos elementos de ligação entre aparelhos, dispositivos, etc, ou o de elementos que devem dar origem a uma segunda forma de energia por transformação da energia elétrica, como é o caso de bobinas. Os metais de alta condutividade são os metais nobres, acrescidos de suas ligas.

Os materiais de elevada resistividade destinam-se, por um lado, à transformação de energia elétrica em térmica, como no caso dos fornos elétricos, e, por outro lado para criar no circuito certas condições destinadas a provocar quedas de tensão, para se obter um ajuste às condições mais adequadas ao sistema, ou ainda, pelo valor da sua resistência, para desviar convenientemente a corrente. Os dois últimos casos seriam representados pelos resistores, que, dependendo da maneira como se ligam ao circuito, são elementos destinados à queda de tensão ou ao desvio de corrente.

14.2 Ligações metálicas - revisão

Os metais são formados por íons positivos empacotados. Os elétrons negativamente carregados mantêm esses íons unidos. O número de cargas

positivas e negativas são exatamente iguais, uma vez que os elétrons se originam de átomos neutros dos metais.

14.2.1 Propriedades características dos metais

Os metais têm propriedades muito particulares resultantes do tipo de ligação que esses elementos apresentam: conduzem a eletricidade e o calor, são maleáveis e dúcteis, possuem geralmente pontos de fusão e de ebulição altos.

A condutividade elétrica nos metais decorre do movimento dos elétrons, desta forma, quando elétrons são adicionados a uma extremidade de um metal, outros elétrons são simultaneamente retirados na outra extremidade. Há uma enorme diferença na condutividade elétrica de metais e de qualquer outro tipo de sólido, como pode ser verificar-se na Tabela 14.1.

Tabela 14.1 - Condutividade elétrica de vários sólidos.

Substância	Tipo de ligação	Condutividade (ohm/cm)
prata	metálica	$6,3 \times 10^5$
cobre	metálica	$6,0 \times 10^5$
sódio	metálica	$2,4 \times 10^5$
zinco	metálica	$1,7 \times 10^5$
cloreto de sódio	iônica	10^{-7}
diamante	molécula gigante covalente	10^{-14}
quartzo	molécula gigante covalente	10^{-14}

Quando calor é adicionado a uma extremidade de um pedaço de metal, o resultado é um aumento de energia cinética média, tanto dos íons que vibram mais intensamente como dos elétrons, que conseqüentemente se movem mais rapidamente através do metal. Como foi estudado no capítulo anterior, a capacidade de elétrons livres de transmitir energia térmica de uma extremidade a outra é responsável pela elevada condutividade térmica da maioria dos metais.

O brilho metálico também pode ser explicado pela presença de elétrons livres nesses elementos, assim, os elétrons do metal podem absorver energia da luz e reemitir-la quando os elétrons voltam do estado excitado ao estado/posição normal. Como a luz de todos os comprimentos de onda (cores) é absorvida e imediatamente reemitida, praticamente toda a luz é refletida, ocasionando o brilho. Ou seja, numa superfície lisa o metal reflete completamente a luz em todos os ângulos (substâncias não-metálicas também podem sofrer reflexão total, porém apenas em pequenos ângulos). A cor avermelhada e “dourada” do cobre e do ouro ocorre pela absorção maior de algumas cores em relação a outras. Sabe-se também, que muitos metais emitem elétrons quando expostos à luz, o que é conhecido como efeito fotoelétrico e outros emitem elétrons quando irradiados com radiações de comprimentos de onda curtos e outros quando aquecidos. Este último caso é denominado de emissão termoiônica.

Por outro lado a maleabilidade e ductibilidade são propriedades mecânicas típicas dos metais consistindo na capacidade que o metal tem de ser forjado em folhas finas e é a capacidade de ser estirado em fios respectivamente.

14.3 Teorias de ligação nos metais

Qualquer teoria adequada da ligação metálica deve explicar tanto a ligação entre um grande número de átomos idênticos num metal puro como a ligação entre átomos de metais diferentes. Além disso, a teoria deve esclarecer o porquê a grande mobilidade dos elétrons.

14.3.1 Teoria dos elétrons livres

Essa teoria, proposta por Drude, em 1900 e aperfeiçoada em 1923 por Lorentz, sugeria que os metais eram constituídos por um retículo de esferas rígidas (íons positivos), “imersas” num “gás” de elétrons de valência que podiam se mover através dos interstícios existentes no retículo. Esse modelo explica o livre movimento dos elétrons, sendo que a força de coesão resulta da interação dos íons positivos com a nuvem eletrônica. Embora explique de uma maneira qualitativa porque um maior número de elétrons de valência leva a uma maior energia de coesão, os cálculos quantitativos geram resultados muito aquém dos esperados.

14.3.2 Teoria da ligação de valência

Tomemos como exemplo um metal simples como o lítio, que possui estrutura cúbica de corpo centrado, com oito vizinhos. Um átomo de lítio tem um elétron na camada mais externa, que pode ser compartilhado com qualquer um de seus vizinhos. O átomo de lítio pode também, caso esteja ionizado, formar duas ligações. Pauling sugeriu que a estrutura real é resultado da mistura de todas as estruturas possíveis. Quanto maior o número de estruturas possíveis, menor será a energia porque a energia de coesão que mantém os átomos unidos é grande. A energia de coesão aumenta do grupo 1 para o grupo 2 e deste para o grupo 14. Isso pode ser explicado pela capacidade crescente dos átomos em formar ligações, dando um número ainda maior de estruturas possíveis. A presença de íons poderia explicar a condutividade elétrica, mas a teoria não é capaz de explicar a condução do calor nos sólidos, o brilho e nem a manutenção das propriedades metálicas no estado líquido ou em solução.

14.3.3 Teoria dos orbitais moleculares

Em torno de um núcleo atômico, existe um conjunto de orbitais atômicos. A estrutura eletrônica de um átomo particular foi deduzida pela colocação de um número apropriado de elétrons neste conjunto de orbitais atômicos, de modo que:

- não mais que dois elétrons ocupassem um mesmo orbital;
- cada elétron fosse colocado no orbital disponível de energia mais baixa;
- os elétrons fossem espalhados tanto quanto possível, com os spins paralelos, sobre os orbitais de mesma energia.

A teoria dos orbitais moleculares segue de perto este mesmo caminho. De acordo com esta teoria, uma molécula contém um certo arranjo de núcleos atômicos e, distribuído sobre estes núcleos, há um conjunto dos orbitais moleculares. A estrutura eletrônica da molécula é obtida pela colocação do número apropriado de elétrons nestes orbitais moleculares, seguindo as mesmas regras aplicadas ao preenchimento dos orbitais atômicos. Nesta teoria dos orbitais atômicos, os elétrons de valência são tratados como se estivessem associados a todos os núcleos da

molécula. Portanto, os orbitais atômicos de átomos diferentes devem ser combinados para formar orbitais moleculares (OM).

A descrição desses orbitais deve ser encontrada na matemática da mecânica quântica. Segundo esta teoria, a solução da equação de onda de Schrodinger consiste em uma série de funções de onda, ψ , cada uma das quais descrevendo um orbital atômico diferente. É próprio destas funções matemáticas que, quando elevadas ao quadrado, possibilitam calcular a probabilidade de encontrar o elétron em algum ponto do espaço ao redor do núcleo. Portanto, quando estas funções de onda são somadas ou subtraídas, os novos orbitais que resultam tornam-se maiores nas regiões onde ambas as funções têm o mesmo sinal e menores nas regiões onde elas são de sinais opostos. Na verdade, os novos orbitais são formados pela interferência construtiva e destrutiva das ondas eletrônicas correspondentes aos orbitais.

Não se tem uma descrição precisa de quais são as formas destes orbitais moleculares numa molécula ou num íon particular. O que parece ser uma descrição aproximadamente correta é considerá-los uma combinação dos orbitais atômicos que residem nos núcleos que constituem a moléculas. Estas combinações são construídas considerando-se as interferências construtivas e destrutivas das ondas eletrônicas dos átomos na molécula. Isto é mostrado na Figura 14.1, para os orbitais 1s de dois núcleos idênticos. Deve observar-se que, quando as amplitudes de duas ondas são adicionadas, o orbital molecular resultante tem uma forma que concentra a densidade eletrônica entre os dois núcleos. Os elétrons colocados em tal orbital molecular tendem a conservar os núcleos juntos e a estabilizar a molécula. Por essa razão, este orbital é chamado orbital molecular ligante.

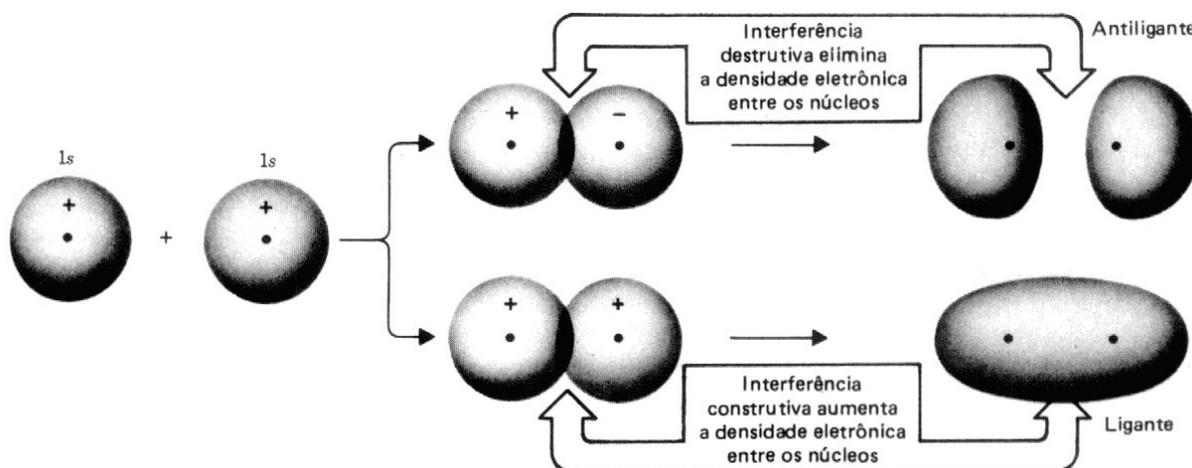


Figura 14.1 - Combinação de orbitais atômicos 1s, formando orbitais moleculares ligantes e antiligantes.

Observa-se na Figura 14.1 que um segundo orbital molecular é obtido por interferência destrutiva das ondas eletrônicas. Neste caso, produz-se um orbital molecular de densidade eletrônica máxima fora da região entre os dois núcleos. Se os elétrons de uma molécula são colocados neste orbital molecular, eles não ajudam a manter os núcleos juntos e, de fato, os núcleos desprotegidos repelem-se. Conseqüentemente, os elétrons colocados neste orbital molecular tendem a desestabilizar a molécula e o orbital é chamado antiligante.

14.3.4 Modelo de bandas aplicado aos metais

O modelo de bandas de energia dos elétrons em metais sólidos permite compreender o mecanismo da condução elétrica nos metais. Os níveis eletrônicos de energia para um átomo livre (como num gás, onde os átomos estão suficientemente afastados para que não haja influência mútua) não se aplicam ao átomo no cristal, pois o potencial que caracteriza a estrutura cristalina é agora uma função periódica no espaço, cujo valor em qualquer ponto é o resultado das contribuições de todos os átomos. Quando o cristal é formado pelos átomos, os níveis de energia dos elétrons das camadas mais internas de cada átomo não são afetados apreciavelmente pela presença dos átomos vizinhos; entretanto, os níveis de energia dos elétrons da camada mais externa são afetados consideravelmente, visto que estes elétrons são compartilhados por mais de um átomo no cristal. Os novos níveis de energia dos elétrons mais externos podem ser determinados por meio da Mecânica Quântica e sabe-se que o acoplamento entre os elétrons da camada mais externa dos átomos resulta em uma banda de estados de energia muito próximos, ao invés de níveis de energia muito separados do átomo isolado.

Tomando o lítio ($1s^2 2s^1$) como exemplo, a teoria dos orbitais moleculares sugere que os seis elétrons da molécula de Li_2 estão dispostos nos orbitais moleculares de tal forma que a formação de ligação ocorre porque o orbital molecular ligante está completo e o correspondente orbital antiligante está vazio. Ignorando todos os elétrons internos, os OA 2s dos dois átomos de lítio se combinam para formar dois OM (um ligante outro antiligante). Os elétrons de valência ocupam o OM ligante (Figura 14.2a).

Suponha que existam três átomos de lítio ligando-se para formar Li_3 . Haveria a combinação de três OA 2s para formar três OM (um ligante, outro não-ligante e outro antiligante). A energia do orbital não-ligante se situa entre a do orbital ligante e a do antiligante. Os três elétrons de valência dos três átomos ocupariam a OM ligante e o OM não-ligante (Figura 14.2b).

No Li_4 , os quatro OM (dois ligantes e dois antiligantes). A presença de dois OM não-ligantes entre os orbitais ligantes e antiligantes diminui a diferença de energia entre os mesmos. Os quatro elétrons de valência devem ocupar os dois OM de menor energia, ambos orbitais ligantes (Figura 14.2c).

A diferença entre os níveis energéticos dos vários orbitais diminui ainda mais à medida que aumenta o número de elétrons no “cluster”. E, quando o número de átomos se torna muito grande, os níveis energéticos dos orbitais estão situados tão próximos uns dos outros que quase formam um contínuo (Figura 14.2d).

Por definição, o número de OA deve ser igual ao número de OM formados. Como existe apenas um elétron de valência por átomo de lítio e como um OM pode conter até dois elétrons, conclui-se que somente a metade dos OM da banda de valência 2s será preenchida (os OM ligantes). Assim, basta uma pequena quantidade de energia para promover um elétron para um OM desocupado.

Os OM estendem-se nas três dimensões sobre todos os átomos no cristal, fazendo com que os elétrons passem a ter uma grande mobilidade, sendo esta construção a responsável pela acentuada condutividade térmica e elétrica dos metais. Quando, por exemplo, uma peça metálica é aquecida numa de suas extremidades, os elétrons ali situados adquirem energia e se movem para um OM desocupado, onde podem migrar rapidamente para qualquer outra parte do metal, o que faz com que a peça toda sofra uma elevação de temperatura. Do mesmo modo, a condução da eletricidade ocorre através de uma pequena perturbação que

promove um elétron para um nível não-preenchido, onde ele pode mover-se livremente.

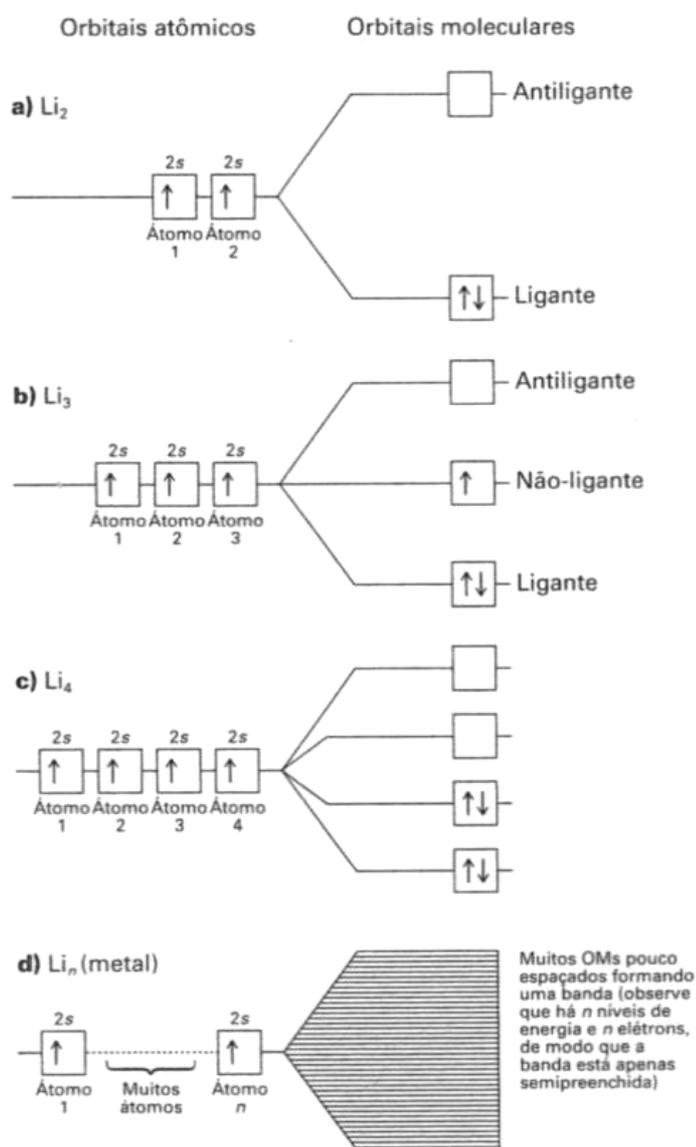


Figura 14.2 - Evolução dos diagramas de orbitais moleculares até a formação de bandas nos metais

Consideraremos agora o metal sódio ($Z=11$) para explicar o modelo de bandas de energia, uma vez que também o átomo de sódio tem uma estrutura eletrônica relativamente simples ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$).

Nos átomos isolados, os elétrons estão ligados aos núcleos e só podem ocupar níveis de energia bem definidos.

Os 11 elétrons do átomo neutro de sódio distribuem-se colocando dois no nível 1s, dois no nível 2s, seis no nível 2p e um no nível 3s, como está indicado na Figura 14.3a. Os elétrons nos níveis mais baixos ($1s^2$, $2s^2$, $2p^6$) estão fortemente ligados e constituem os elétrons do cerne (região próxima ao núcleo) do átomo de sódio (Figura 14.3b) e não originam bandas, já que estão protegidos ou blindados pelos elétrons de valência.

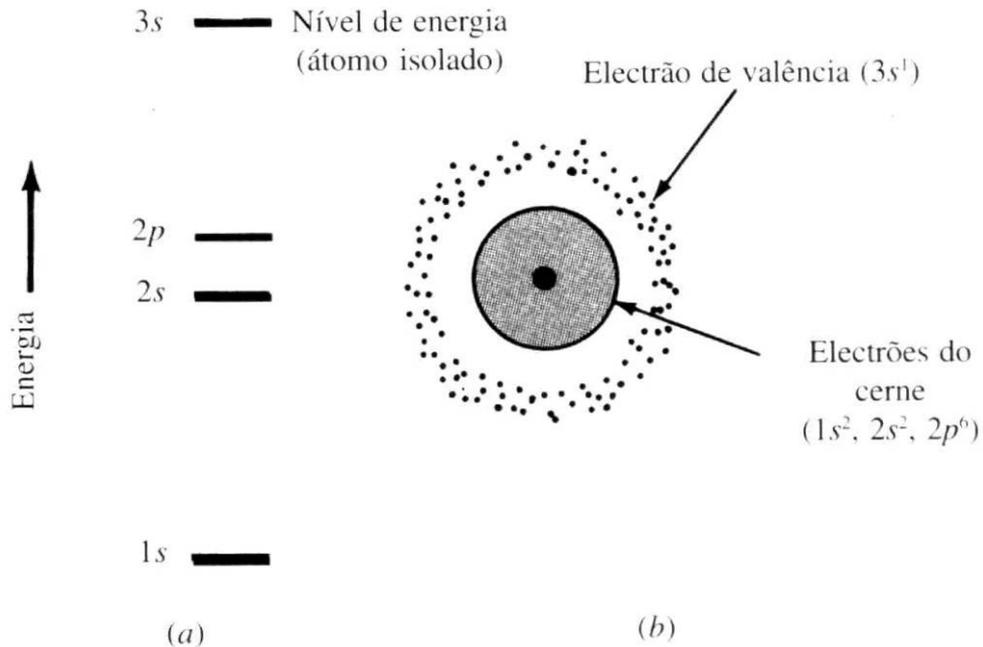


Figura 14.3 - (a) Níveis de energia num átomo isolado de sódio. (b) Arranjo dos elétrons num átomo de sódio. O elétron exterior $3s^1$, ou elétron de valência, é o mais fracamente ligado e pode participar na ligação metálica.

Por outro lado, numa amostra sólida de sódio, os átomos estão próximos e tocam uns nos outros. Os elétrons de valência encontram-se deslocalizados (Figura 14.4a) e interagem; os seus orbitais interpenetram-se de tal modo que os níveis de energia originais, bem definidos, separam-se uns dos outros (desdobram-se) e originam bandas de energia mais largas (Figura 14.4b).

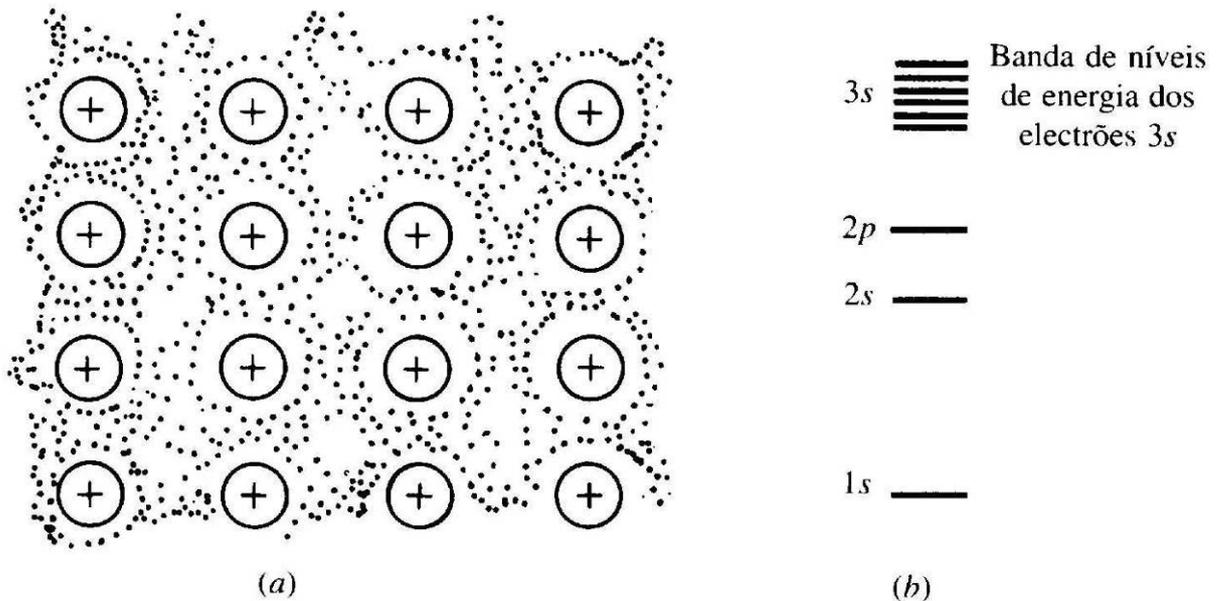


Figura 14.4 - (a) Elétrons de valência deslocalizados numa amostra do metal sódio. (b) Níveis de energia numa amostra do metal Sódio: notar a expansão do nível 3s para dar lugar a uma banda de energia, e o fato da banda 3s estar mais próxima do nível 2p, devido à descida dos níveis 3s dos átomos isolados de sódio provocada pela ligação.

Cada elétron de valência numa amostra do metal sódio, por exemplo, tem de estar, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli, num nível de energia ligeiramente diferente. Assim, se houver N átomos de sódio na amostra, onde N pode ser um número enorme, haverá, na banda de energia $3s$, N níveis de energia $3s^1$ que só diferem muito ligeiramente. Cada nível de energia designa-se por estado. Na banda de energia de valência, os níveis de energia estão tão próximos que formam uma banda contínua de energia.

A Figura 14.5 mostra parte do diagrama de bandas de energia do sódio metálico em função da distância interatômica. No sódio metálico sólido há sobreposição entre as bandas de energia $3s$ e $3p$. No entanto, como só há um elétron $3s$ no átomo de sódio, a banda $3s$ está apenas semipreenchida, a exemplo do lítio mostrado na Figura 14.2. Em consequência, é necessária muito pouca energia para excitar os elétrons do sódio desde os níveis ocupados para os níveis desocupados mais altos originado-se, assim, uma corrente de elétrons. Por isso, o sódio é um bom condutor como o cobre, a prata e o ouro que também têm bandas s exteriores semipreenchidas.

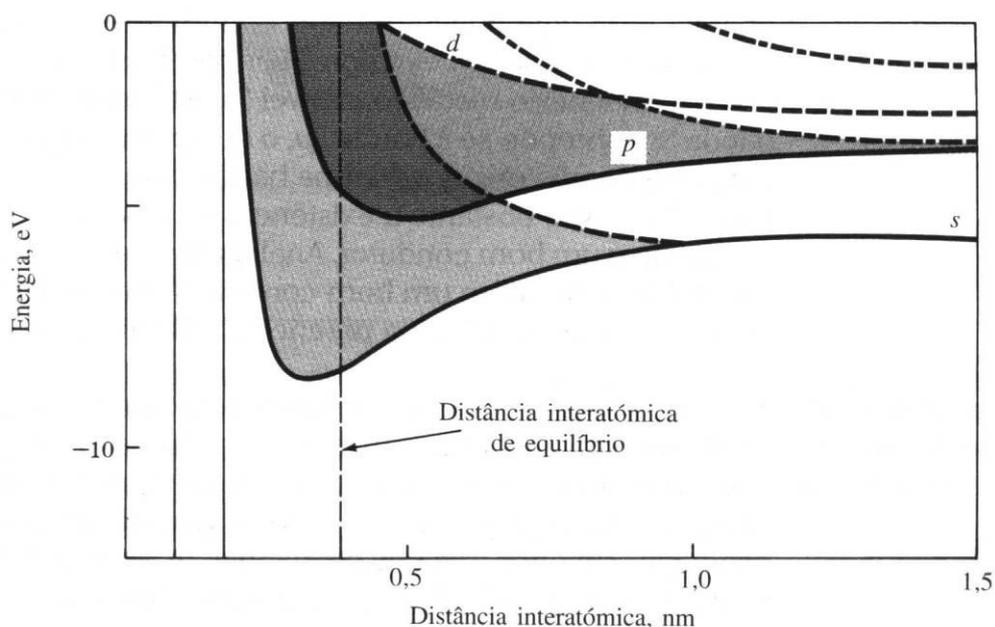


Figura 14.5 - Bandas de energia de valência no metal sódio. Note-se o desdobramento dos níveis s , p e d .

No berílio e magnésio metálico, o nível $3s$ está preenchido com dois elétrons. Mas a banda $3s$ sobrepõe-se à banda $3p$, o que permite que alguns dos elétrons passem para esta banda, originando uma banda combinada $3sp$ parcialmente preenchida. Não obstante a existência de uma banda $3s$ totalmente preenchida, o magnésio e o berílio são bons condutores. Analogamente, o alumínio que tem uma configuração $3s^2 3p^2$ é também um bom condutor, porque a banda $3p$ parcialmente preenchida se sobrepõe à banda preenchida $3s$ (Figura 14.6c).

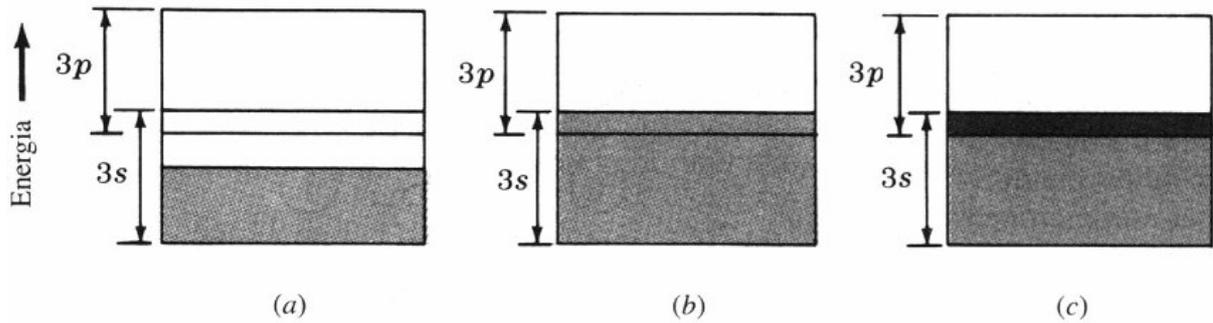


Figura 14.6 - Diagramas esquemáticos de bandas de energia de alguns condutores metálicos. (a) sódio: $3s^1$; a banda 3s está semipreenchida porque só há um elétron $3s^1$. (b) magnésio, $3s^2$: a banda 3s está preenchida e sobrepõe-se à banda vazia 3p. (c) alumínio: $3s^2 3p^1$: a banda 3s está preenchida e sobrepõe-se à banda semipreenchida 3p.

14.3.5 Modelo de bandas de energia da condução elétrica uma análise mais aprofundada

Em átomos isolados os elétrons possuem níveis de E discretos, mas num sólido cristalino a situação é diferente, encontramos vários átomos em posições fixas da rede - alinhados geometricamente - com grupos de núcleos repetidos periodicamente.

- O que ocorrerá com os níveis de energia discretos dos elétrons constituintes dos átomos quando são aproximados para formar um cristal final?
- O que ocorrerá com as energias permitidas de um “elétron livre” se este se encontra em uma região de potencial periódico como aquela formada pelos átomos agrupados no cristal?

A primeira questão pode ser respondida pela teoria de bandas. Quando aproximamos um certo número de átomos entre si os elétrons passam a sofrer a influência do potencial causado pelos outros núcleos, até se tornar impossível distinguir quais elétrons “pertencem” a quais átomos. Todos os elétrons que ocupam um mesmo orbital nos vários átomos ficam com um mesmo estado quântico. Porém pelo princípio de exclusão de Pauli, aplicável agora ao sistema de todos os átomos interagindo não podemos ter mais do que dois elétrons ocupando um mesmo estado quântico. Deste modo, cada orbital deverá dividir-se em múltiplos orbitais, para poder acomodar todos os elétrons que se encontravam anteriormente nos mesmos orbitais. Os orbitais externos interagem primeiro, enquanto que os mais internos somente interagem quando os átomos se interpenetram muito para causar apreciável superposição dos orbitais.

Desta forma em um cristal com N átomos idênticos, cada estado se divide em N novos estados, cada um podendo ser ocupado por dois elétrons com spins opostos. Os níveis de energia, anteriormente muito bem definidos, são substituídos por faixas (bandas) de energia cujos valores estão bem próximos uns dos outros. Os intervalos que separam estas bandas não podem ser ocupados por nenhum elétron (gap). A largura das bandas é função do grau de interação entre os orbitais dos átomos vizinhos, e, portanto da distância entre os átomos, não dependendo do # de átomos existentes no cristal. Isto significa que várias propriedades importantes originadas do esquema de bandas não dependem do tamanho da amostra (# de átomos existentes). Desta forma, quanto mais átomos são adicionados ao sistema mais níveis de energia teremos em cada banda. Se considerarmos que um sólido

contem da ordem de 10^{23} átomos/mol vemos que os níveis em cada banda são extremamente próximos uns dos outros (o espaçamento entre os níveis é em media da ordem de 10^{-18} eV) de modo a formar uma banda praticamente continua, assim um elétron num cristal pode saltar livremente de um nível para outro desde que , evidentemente o próximo estado não estiver ocupado.

Para ilustração considere um cristal, formado por N átomos, de um elemento da Tabela 14.2.

Tabela 14.2 - Configuração eletrônica no grupo IVA.

Elemento	Número atômico	Configuração
C	6	$1s^2 2s^2 2p^2$
Si	14	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
Ge	32	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$
Sn	50	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$

Imaginemos que é possível variar o espaçamento entre átomos sem alterar o tipo da estrutura cristalina fundamental (célula unitária). Se os átomos estão suficientemente afastados de modo que a influência entre eles possa ser considerada desprezível, os níveis de energia coincidirão com aqueles do átomo isolado. As duas subcamadas externas para cada elemento da Tabela 14.2 contêm dois elétrons s e dois elétrons p; assim, se ignorando os níveis das camadas mais internas no lado direito da Figura 14.7a que há 2N elétrons preenchendo completamente os possíveis 2N níveis s, todos com a mesma energia. Visto que a subcamada atômica p apresenta seis estados possíveis, nosso cristal imaginário com átomos muito espaçados possui 2N elétrons, os quais preenchem em terço dos possíveis 6N estados p, todos no mesmo nível.

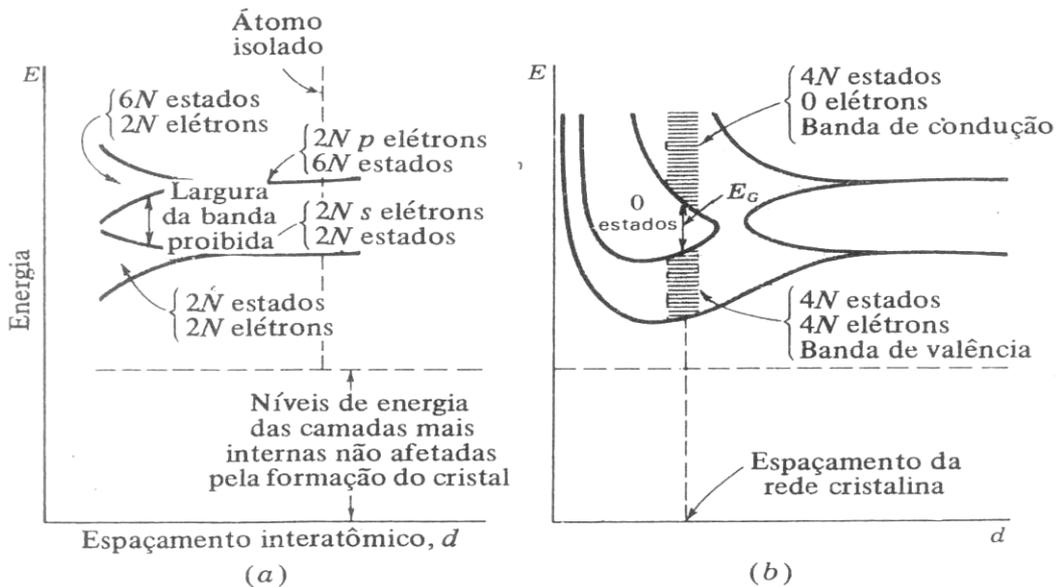


Figura 14.7 - A Figura mostra como os níveis de energia são divididos em bandas de energia, quando estes átomos são aproximados para formar o cristal.

Se diminuirmos o espaçamento interatômico do nosso cristal imaginário (para isto basta que nos desloquemos da direita para a esquerda na Figura 14.7a), um átomo exercerá uma força elétrica sobre os átomos vizinhos. Devido a esta

influência entre átomos, haverá superposição (interação) das funções de onda e o cristal se apresentará como um sistema eletrônico que obedece ao princípio da exclusão de Pauli. Assim, os $2N$ estados degenerados se expandem em energia. A separação entre níveis é pequena, mas como N é muito grande ($\approx 10^{23}\text{cm}^{-3}$) o espalhamento total entre as energias máxima e mínima pode ser de vários elétrons-volts, se a distância interatômica for diminuída suficientemente. Este grande número de níveis de energia discretos, mas bastante próximos é chamada banda de energia e está indicado esquematicamente pela região inferior sombreada na Figura 14.7b. Os $2N$ estados nesta banda estão totalmente preenchidos com $2N$ elétrons. Analogamente, a região superior escura na Figura 14.7a é uma banda de $6N$ estados, os quais possuem apenas $2N$ dos seus níveis ocupados por elétrons.

Notamos que há um intervalo de energia (uma banda proibida) entre as duas camadas acima, o qual diminui quando o espaçamento atômico diminui. Para distâncias muito pequenas (não indicadas na Figura 14.7a, mas mostradas na Figura 14.7b), estas bandas ficarão superpostas. Sob tais circunstâncias os $6N$ estados superiores unem-se com os $2N$ estados inferiores, dando um total de $8N$ níveis, metade dos quais são ocupados pelos $2N + 2N = 4N$ elétrons disponíveis. Neste espaçamento cada átomo fornece quatro elétrons para a banda; assim sendo não podemos mais dizer que estes elétrons pertencem às subcamadas s ou p de um átomo isolado mas, sim, que pertencem ao cristal como um todo. Levando isto em consideração, os elementos a Tabela 14.2 são tetravalentes, pois cada um deles contribui com quatro elétrons para o cristal. A banda ocupada por estes elétrons é chamada de banda e valência.

Se o espaçamento entre os átomos decresce para um valor abaixo daquele para o qual as bandas se superpõem, então a interação entre átomos será muito grande. A estrutura de bandas de energia depende então da orientação relativa dos átomos no espaço (a estrutura do cristal) e do número atômico, o qual determina a configuração eletrônica de cada átomo. As soluções da equação de Schrödinger são complexas e aproximadas e foram obtidas para poucos cristais. Estas soluções nos levam a concluir que o diagrama de bandas de energia é algo parecido com o representado na Figura 14.7b. No espaçamento da rede cristalina (conforme indicado pela linha tracejada vertical) temos a banda de valência preenchida com $4N$ elétrons separados pela banda proibida (onde nenhum estado de energia é permitido) de extensão E_G a partir da banda vazia que consiste em $4N$ estados adicionais. Esta banda superior vazia é chamada de banda de condução.

Finalmente na Figura 14.8 é apresentada uma comparação dos diagramas de níveis eletrônicos num átomo isolado e numa agrupação de átomos para formar um cristal.

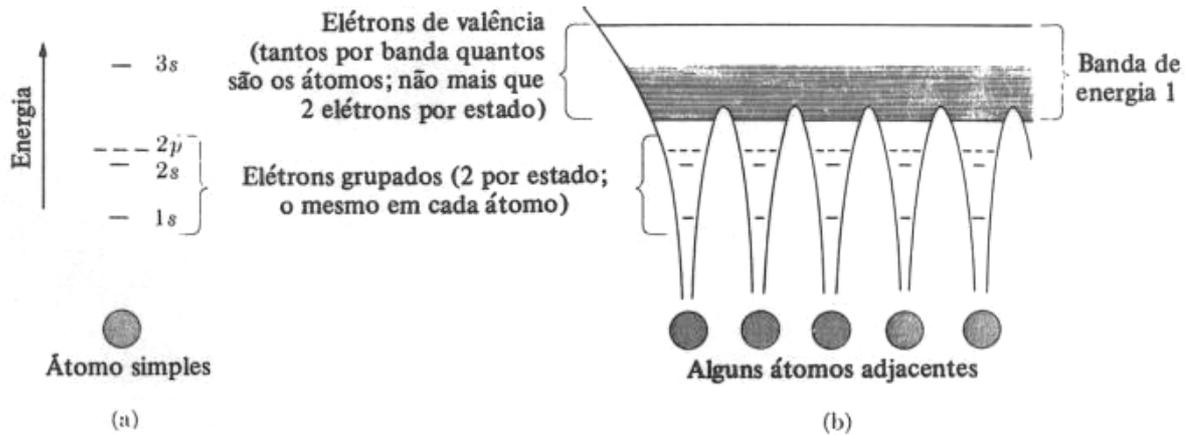


Figura 14.8 - Elétrons de valência em um metal (sódio).

Definimos metal: um sólido que contém uma estrutura de bandas parcialmente preenchida e que sob a influência de um campo elétrico aplicado, os elétrons podem adquirir uma energia adicional e mover-se para os estados superiores (de maior energia); visto que estes elétrons constituem a corrente, esta substância é um condutor e a região parcialmente preenchida é a banda de condução.

Podemos explicar a origem bandas de energia de uma outra perspectiva considerando o potencial periódico formado por vários átomos num cristal (a segunda pergunta do item 14.3.4). O que ocorrerá com as energias permitidas de um elétron livre se este se encontra em um potencial periódico como aquele da Figura 14.7?

Segundo esta abordagem as bandas também podem ser explicadas considerando a E_p em função da distância segundo a qual o elétron livre pode ter energias que variam continuamente com seu número de onda k ($k=2\pi/\lambda$) e E

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_p) \psi = 0 \quad (14.1a)$$

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 m} k^2 \quad (14.1b)$$

A expressão 14.1a é a forma familiar da equação de Schrödinger, segundo a Equação 14.1b o elétron pode ter qualquer energia positiva.

Quando o elétron se move numa região de potencial periódico a onda a ele associada sofrerá certas interações com a estrutura do meio. Se o comprimento de onda do elétron for maior que o espaço interatômico do cristal, essa interação poderá ser desprezada. Com o aumento da velocidade e conseqüente, diminuição do comprimento de onda, este λ poderá satisfazer a Lei de Bragg para determinadas família de planos ($\lambda \leq 2a$). Em conseqüência haverá uma rejeição da estrutura para a propagação dessas ondas. Isto significa que ondas com $\lambda = 2a$ (ou qualquer onda com $n\lambda = 2a$) não podem propagar-se através do cristal. Surgem assim, comprimentos de onda do elétron que levam a valores de energia proibida. A abordagem está relacionada com o número de onda e a descontinuidade do espectro energético do elétron no cristal. É interessante salientar que quanticamente o elétron num meio de potencial periódico não sofrerá interação, desde que seu

comprimento de onda não fosse aquele correspondente à condição de difração de Bragg. Porém num cristal real, o elétron sofre colisões inelásticas com ondas causadas pelo movimento vibracional de compressão e expansão da rede (fônons). Essas ondas destroem momentaneamente o arranjo periódico perfeito. Elétrons também podem ser espalhados por defeitos, os quais diminuem o livre caminho médio dos elétrons e limitam sua velocidade. Outro método de chegar espontaneamente as bandas é pelo cálculo, usando a Mecânica Quântica (métodos numéricos), porém tais cálculos obscurecem o significado físico da banda e se afastam dos objetivos deste texto.

Finalmente podemos afirmar que a estrutura de bandas depende da estrutura cristalina (ou seja da orientação espacial relativa dos átomos) e do número atômico (constituição eletrônica).

14.4 Modelo microscópico da condução eletrônica

A teoria de bandas forneceu resultados qualitativos sobre os estados de energia permitidos que o elétron poderá ocupar em um cristal. Porém essa teoria não responde:

- Como a densidade de estados de energia permitidos (número de estados por volume unitário do sólido) está distribuída em função da energia dos estados?
- Dada uma distribuição de estados de energia permitidos qual a probabilidade de um estado estar ocupado por um elétron numa dada temperatura?

14.4.1 Distribuição de equilíbrio dos elétrons nas bandas

Para a primeira questão usamos o modelo do elétron livre encerrado numa caixa tridimensional de Sommerfeld (de acordo com este modelo os elétrons de valência dos átomos que constituem o cristal podem se movimentar livremente através do volume de metal, esses elétrons são blindados dos íons, pelos outros elétrons mais internos presos a rede). Deste modo praticamente nenhuma força atua sobre eles e a energia total desses elétrons é só cinética sendo desprezada a energia potencial.

Elétrons de todos os metais atuam muito proximamente com elétrons livres (metais simples alcalinos, alcalinos terrosos, elementos representativos) exceto naqueles metais com superposição de orbitais d, f. Nestes metais os elétrons nos orbitais d tendem a ser mais localizados e menos móveis daqueles nos orbitais s, p. Os metais Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ga, In, Tl e Pb, também são simples. Metais de transição como os metais nobres (Cu, Au e Ag) e lantanídeos e actinídeos não são simples.

Para um elétron confinado numa caixa unidimensional de tamanho, a , os valores possíveis de energia são:

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 m} k^2 = \frac{h^2}{8ma^2} n_x^2; \text{ ou } E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n_x^2 \quad (14.1c)$$

onde o número de onda, $k = n\pi/a$, porque $n\lambda = 2a$, assim, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ e n_x é um número inteiro positivo. Para uma caixa em três dimensões (Figura 14.9)

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}|^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (14.2)$$

onde $\vec{k} = \frac{n_x \pi}{a} \vec{e}_1 + \frac{n_y \pi}{b} \vec{e}_2 + \frac{n_z \pi}{c} \vec{e}_3 = \frac{1}{\hbar} \vec{p}$ e n_x , n_y e n_z são inteiros positivos e a , b e c as dimensões da caixa. Da relação $E = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}|^2$, vemos que os estados de energia somente dependem do módulo do vetor de onda $|\vec{k}|$, não da sua direção. Isto significa que no espaço, K , as superfícies equienergéticas são esferas de raio $|\vec{k}|$, quando $a=b=c$ (caixa cúbica) conforme a Figura. 14.10 que representa o estado fundamental (zero Kelvin) de um sistema A de N elétrons, os orbitais ocupados podem ser representados por pontos em uma esfera no espaço. A energia na superfície da esfera é a Energia de Fermi.

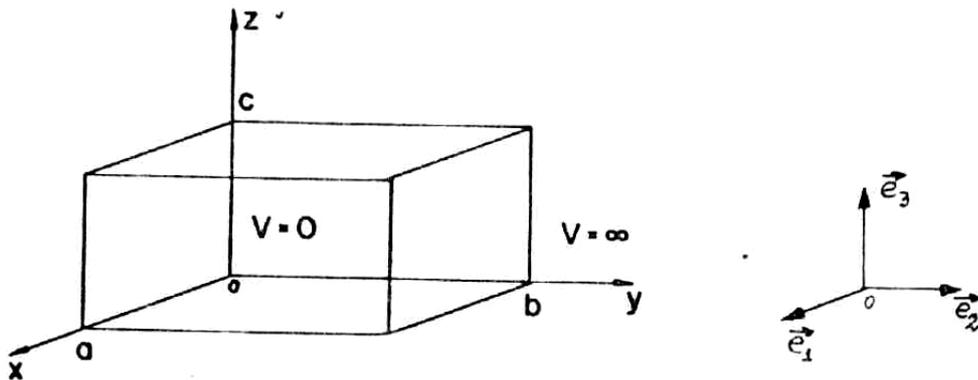


Figura 14.9 - Caixa em três dimensões.

A zero K todos os estados de menor energia são preenchidos por elétrons tendem a ocupar os níveis de mais baixa energia. Assim a zero K existirá um nível de energia separando os estados ocupados (totalmente preenchidos) dos estados vazios. Este nível, o de mais alta energia preenchido é denominado nível de Fermi (ou Energia de Fermi). No estado de menor energia o elétron tem um vetor de onda K_F , correspondente a essa máxima energia, E_F . Os estados preenchem uma esfera de raio K_F , conhecida como superfície de Fermi.

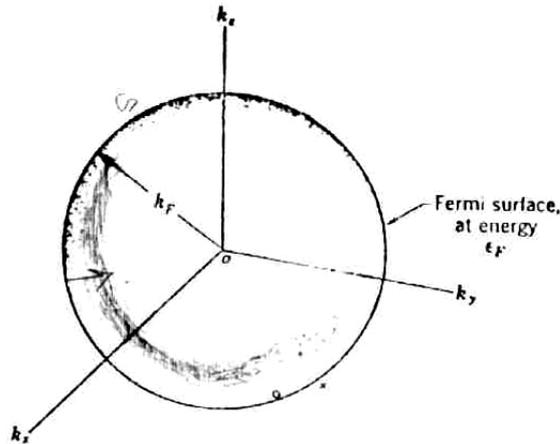


Figura 14.10 - No estado de menor energia o elétron tem um vetor de onda K_F , correspondente a essa máxima energia, E_F . Os estados preenchem uma esfera de raio K_F , conhecida como superfície de Fermi.

Para calcular a densidade de estados permitidos de energia permitidos de um elétron $N(E)$ ou (densidade de orbitais) considerar:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} R^2 \quad (14.3)$$

Para uma caixa cúbica de lado L ($a = b = c = L$) a relação

$$R^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{2mL^2}{\hbar^2 \pi^2} E$$

é a equação de uma esfera de raio R no sistema de coordenadas definido pelos eixos n_x, n_y, n_z (do espaço n) conforme esquematizado na Figura 14.11.

O número de estados de energia menor que E , $\mathcal{N}(E)$ pode então, ser avaliado colocando os estados permitidos de energia (pontos representativos de coordenadas (n_x, n_y, n_z)) e contando apenas aqueles no octante positivo da esfera de raio R , correspondente a energia E escolhida. Somente considera-se o octante de esfera porque somente são permitidos valores inteiros positivos n_x, n_y, n_z . Se a esfera for dividida em células unitárias cada uma tendo em seu vértice um ponto (n_x, n_y, n_z) , então existirá um ponto representativo por volume unitário do octante.

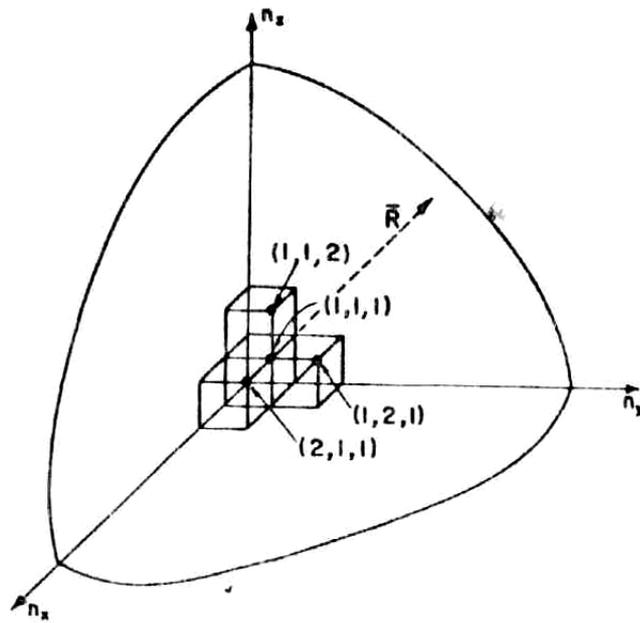


Figura 14.11 - Cubos unitários no espaço n , ilustrando o fato de existir um ponto representativo (n_x, n_y, n_z) por cubo unitário.

Portanto o valor de $\mathcal{N}(E)$ é simplesmente o volume desse octante

$$\mathcal{N}(E) = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{2mL^2 E}{\hbar^2 \pi^2} \right)^{3/2} = \frac{L^3}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{3/2} \quad (14.4)$$

Se $N(E)$ é a densidade de estados, o número de estados de energia menor que E , $\mathcal{N}(E)$ é dado por:

$$\mathcal{N}(E) = \int_0^E N(E) dE \quad (14.5)$$

ou

$$N(E) = d\mathcal{N}(E)/dE \quad (14.6)$$

Diferenciando a expressão 14.4 com relação a E

$$N(E) = \frac{L^3}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (14.7)$$

que é a densidade de estados no volume L^3 , que é exatamente o volume do cubo de metal. A densidade de estados por unidade de volume será então:

$$N_V(E) = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (14.8)$$

Cada estado pode comportar 2 elétrons, de spins contrários, teremos que a densidade total de estados permitidos por volume unitário será:

$$N_V^t(E) = 2N_V(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (14.9)$$

O número de total de estados por unidade de volume e por intervalo de energia aumenta com a energia do estado, quantitativamente, com a raiz quadrada dessa energia, conforme a Figura 14.12.

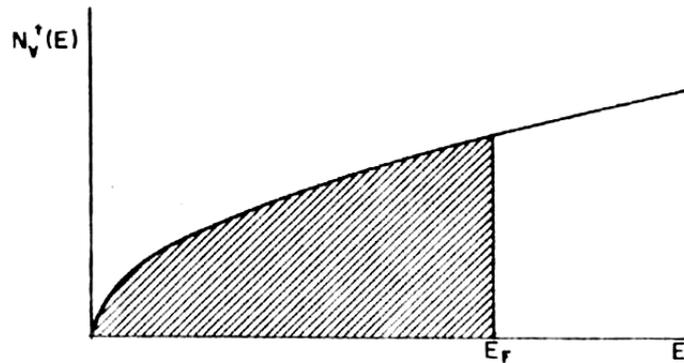


Figura 14.12 - Densidade total de estados por volume unitário em função da Energia E para o modelo de elétron livre. A zero absoluto todos os estados abaixo da E_F , são ocupados por elétrons.

Como já vimos a zero absoluto os elétrons no sistema todos preenchem os estados de menor energia, abaixo de uma dada energia, E_F , denominada energia de Fermi. Podemos então calcular o número de elétrons “livres” no metal, N_e , sabendo que cada estado pode comportar 2 elétrons, de spins contrários, $2\mathcal{N}(E)$ (ver 14.4) teremos que a densidade total de estados é dada pela relação:

$$N_e = \int_0^{E_F} N^t(E) dE = \frac{L^3}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2} = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2} \quad (14.10)$$

onde V é o volume do metal e $N^t(E)$ a densidade total de estados. A energia de Fermi será, então:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N_e}{V} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_e)^{2/3} \quad (14.11)$$

onde n_e é a densidade de elétrons livres (elétrons/cm³). A energia de Fermi a $T=0$ em três dimensões.

Na Tabela 14.3 são apresentados os valores das densidades numéricas de elétrons livres e as energia de Fermi da vários elementos, a 0 K.

Tabela 14.3 - Densidades numéricas de elétrons livres e energia de Fermi dos elementos, a 0 K.

Elemento	Massa atômica	$n_e=N/V$ Elétrons/ cm^3	E_F (eV)
Al	26,98	$18,1 \times 10^{22}$	11,7
Ag	107,87	$5,86 \times 10^{22}$	5,50
Au	197,0	$5,90 \times 10^{22}$	5,53
Cu	63,54	$8,47 \times 10^{22}$	7,04
Fe	55,85	$17,0 \times 10^{22}$	11,2
K	39,10	$1,4 \times 10^{22}$	2,11
Li	6,94	$4,70 \times 10^{22}$	4,75
Mg	24,31	$8,60 \times 10^{22}$	7,11
Mn	54,94	$16,5 \times 10^{22}$	11,0
Na	22,99	$2,65 \times 10^{22}$	3,24
Sn	118,19	$14,8 \times 10^{22}$	10,2
Zn	65,37	$13,2 \times 10^{22}$	9,46

A energia cinética total de todos os elétrons livres no metal pode ser expressa em termos de E_F .

$$E_C = \int_0^{E_F} N^t(E) E dE = \frac{V}{5\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{5/2}$$

$$E_C = \frac{3}{5} N_e E_F \quad (14.12)$$

No modelo do elétron livre, a energia cinética total é a energia total dos elétrons. A energia cinética média por elétron será:

$$\bar{E}_k = \frac{3}{5} E_F \quad (14.13)$$

Para o cobre $\bar{E}_k = 4,224 \text{ eV}$, bem diferente do valor clássico da distribuição de Boltzmann, superior à \bar{E}_k da teoria cinética pois por essa teoria a $T=0$, $\bar{E}_k=0$ e a energia térmica na temperatura ambiente $T=300\text{K}$ é da ordem de $KT=0,026\text{eV}$; $k = 8,6167 \times 10^{-5} \text{ eV/k}$.

Nota: da teoria cinética dos gases a energia cinética média \bar{E}_k ao longo de uma coordenada direcional é definida como: $\bar{E}_k = \frac{1}{2} KT$ e em consequência a energia cinética média em três dimensões é $\bar{E}_k = \frac{3}{2} KT$, sendo esta expressão a energia cinética por átomo.

Exemplo 1: Quantos elétrons por unidade de volume ocupam estados de energia abaixo de 0,5 eV de energia de Fermi no sódio metálico a 0 K? Admitir que cada átomo fornece um elétron livre.

$$n_e = \frac{\rho N_A}{M}; \rho = 0,97 \text{ g/cm}^3 \quad n_e = 2,654 \times 10^{28} \frac{\text{elétrons}}{\text{m}^3}$$

$$E_f = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_e)^{\frac{2}{3}} \quad E_f = 5,1 \text{ E}^{-19} \text{ J} = 3,24 \text{ eV}$$

$$E = E_f - 0,5 \text{ eV} \quad E = 2,74 \text{ eV}$$

Cada estado pode comportar 2 elétrons, de spins contrários, teremos que a densidade total de estados permitidos por volume unitário será:

$$N_V^t(E) = 2N_V(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (14.9)$$

$$n_e = \int_E^{E_f} N^t(E) dE = \int_E^{E_f} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE$$

$$n'_e = \int_{2,74 \times 10^{-19}}^{3,24 \times 10^{-19}} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE = 5,8 \times 10^{27} \text{ eletrons/m}^3$$

14.4.2 Distribuição de Fermi-Dirac com a temperatura

Relembrando a segunda questão: Dada uma distribuição de estados de energia permitidos qual a probabilidade de um estado estar ocupado por um elétron numa dada temperatura?

Utilizando a estatística quântica de Fermi-Dirac, pode-se calcular a distribuição de probabilidade para a ocupação dos estados de energia permitidos para um dado número de partículas. O resultado é a distribuição de Fermi-Dirac, dada por:

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left[\frac{E - E_F}{kT}\right] + 1} \quad (14.14)$$

Para $T = 0\text{K}$:

- $f(E) = 1$ para $E < E_F$ e
- $f(E) = 0$ para $E > E_F$.

A distribuição de densidade de estados ocupados é dada por:

$$n(E)dE = N_V^t(E)f(E)dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{E^{1/2}}{\exp\left[\frac{E - E_F}{kT}\right] + 1} \quad (14.15)$$

Exemplo 2: Qual a probabilidade de um elétron de condução da prata ter energia cinética de 4,9 eV na temperatura de 300 K? Dados da prata: 1 elétrons para condução; $M = 107,87 \text{ g/mol}$; $\rho = 10,49 \text{ g/cm}^3$.

Resolução: Primeiramente, encontramos a densidade de elétrons no material:

$$\rho = \frac{N}{V} \cdot \frac{M}{N_A}$$

$$\frac{N}{V} = \rho \frac{N_A}{M} = 1 \times 10^{-4} \times \frac{6,02 \times 10^{23}}{107,87} = 5,85 \times 10^{22} \frac{\text{elétrons}}{\text{cm}^3}$$

A Energia de Fermi da prata:

$$E_f = 0,365 \text{eV} \cdot (\text{nm})^2 \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} = 0,365 \text{eV} \cdot (10^{-7} \text{cm})^2 \left(5,85 \times 10^{22} \frac{\text{elétrons}}{\text{cm}^3} \right)^{2/3} = 5,50 \text{eV}$$

Agora aplicamos o resultado na função probabilidade de Fermi-Dirac:

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right) + 1} = \frac{1}{\exp\left(\frac{4,9 - 5,50}{1,38 \times 10^{-23} \times 300}\right) + 1} = 1$$

A função probabilidade indica que a probabilidade é 1, pois $E < E_f$, isto é, o estado em questão tem uma grande probabilidade de estar ocupado.

Exemplo 3: Demonstrar que as equações da energia de Fermi são iguais.

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N_e}{V} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_e)^{2/3}$$

$$E_F = 0,365 \text{eVnm}^2 (N/V)^{2/3}$$

Exemplo 4: Quantos elétrons por unidade de volume ocupam estados de energia abaixo de 0,3 eV de energia de Fermi prata a 0 K? Admitir que cada átomo fornece um elétron livre.

$$\rho = \frac{N \times M}{V \times N_A}; \quad n_e = \frac{\rho N_A}{M}$$

$$E_f = 0,365 \text{eVnm}^2 \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} =$$

$$\frac{N}{V} = n_e = \frac{\rho \times N_A}{M} = \frac{10,5 \text{g/cm}^3 \times 6,023 \times 10^{23} \text{el/mol}}{107,87 \text{g/mol}} = 5,86 \times 10^{22} \text{elétrons/cm}^3$$

1 cm = 10^7 nm é n_e na Equação 14.11 com o qual calculamos a E_F

$$E_f = 0,365 \text{eVnm}^2 (n_e)^{2/3} = 5,5 \text{eV}$$

O número de elétrons por volume unitário dentro de 0,5 eV abaixo da E_F a 0 K é obtido pela integração da Equação 14.9 em função de E.

$$N_V^t(E) = 2N_V(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$$

$$E = E_f - 0,3 \text{eV} \quad E = 5,2 \text{eV}$$

$$N_V^t(E) = 2N_V(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} = N_V^t = \int_{5,2}^{5,5} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE = 5,39 \times 10^{22} \frac{\text{elétrons}}{\text{cm}^3}$$

Exemplo 5: Admitindo um elétron livre por átomo, calcular a densidade numérica de elétrons livres na Ag e Au cujas densidades são $10,5\text{g/cm}^3$ e $19,3\text{ g/cm}^3$ respectivamente, Calcular a E_f em ambos os casos.

$$\text{Ag: } n_e = \frac{\rho N_A}{M} \quad n_e = 5,86 \times 10^{22} \frac{\text{elétrons}}{\text{cm}^3}$$

$$\text{Au: } n_e = \frac{\rho N_A}{M} \quad n_e = 5,91 \times 10^{22} \frac{\text{elétrons}}{\text{cm}^3}$$

Exemplo 6: Calcular a Energia de Fermi para Al, K, Sn.

a) para o Alumínio:

$$\rho = 2,7\text{g/cm}^3$$

$$M = 26,98\text{g/mol}$$

$$E_f = 0,365\text{eVnm}^2 \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

$$\rho = \frac{N \times M}{V \times N_A} =$$

$$\frac{N}{V} = n_e = \frac{\rho \times N_A}{M} = \frac{2,7\text{g/cm}^3 \times 6,023 \times 10^{23} \text{el/mol}}{26,98\text{g/mol}} = 6,027 \times 10^{22} \text{el/cm}^3$$

$$3 \text{ elétrons/átomo conduzindo } \times 6,027 \times 10^{22} \text{ el/cm}^3 \times 10^{-21} = 180,81 \text{ átomos/nm}^3$$

$$E_f = 0,365\text{eVnm}^2 (180,81)^{2/3}$$

$$E_{f \text{ Al}} = 11,67 \text{ eV}$$

b) para o Potássio:

$$\rho = 0,856\text{g/cm}^3$$

$$M = 39,09\text{g/mol}$$

$$\frac{N}{V} = n_e = \frac{\rho \times N_A}{M} = \frac{0,856\text{g/cm}^3 \times 6,023 \times 10^{23} \text{els/mol}}{39,09\text{g/mol}} = 1,318 \times 10^{22} \text{el/cm}^3$$

$$1 \text{ elétron/átomo conduzindo } \times 1,318 \times 10^{22} \text{ átomos/cm}^3 \times 10^{-21} = 13,18\text{el/nm}^3$$

$$E_f = 0,365\text{eVnm}^2 (13,18)^{2/3}$$

$$E_f = 2,04 \text{ eV}$$

c) para o Estanho:

$$\rho = 7,310\text{g/cm}^3$$

$$M = 118,710\text{g/mol}$$

$$\frac{N}{V} = n_e = \frac{\rho \times N_A}{M} = \frac{7,310\text{g/cm}^3 \times 6,023 \times 10^{23} \text{els/mol}}{118,710\text{g/mol}} = 3,70 \times 10^{22}$$

$$4 \text{ elétrons/átomo conduzindo } \times 3,70 \times 10^{22} \text{ el/cm}^3 \times 10^{-21} = 148 \text{ el/nm}^3$$

$$E_f = 0,365\text{eVnm}^2 (148)^{2/3}$$

$$E_f = 10,21 \text{ eV}$$

Exemplo 7: Calcular a energia de Fermi e a temperatura de Fermi para o Fe.

$$\rho = 7,874\text{g/cm}^3$$

$$M = 55,845 \text{ g/mol}$$

$$\frac{N}{V} = N_e = \frac{\rho \times N_A}{M} = \frac{7,874 \text{ g/cm}^3 \times 6,023 \times 10^{23} \text{ el/mol}}{55,845 \text{ g/mol}} = 8,492 \times 10^{22}$$

$$2 \text{ elétrons/átomo conduzindo } \times 8,492 \times 10^{22} \text{ el/cm}^3 \times 10^{-21} = 169,84 \text{ átomos/nm}^3$$

$$E_f = 0,365 \text{ eVnm}^2 (169,84)^{2/3}$$

$$E_f = 11,2 \text{ eV}$$

A temperatura de Fermi é $T_f = \frac{E_f}{k}$, onde k é a constante de Boltzmann

$$k = 8,625 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$$

$$T_f = \frac{11,2 \text{ eV}}{8,625 \times 10^{-5} \text{ eV/K}}$$

$$T_F = 129855 \text{ K}$$

14.5 Materiais condutores: modelo microscópico

Nos sólidos condutores a uma dada temperatura e na ausência de campo elétricos e magnéticos, existe uma população de elétrons praticamente livres quanto à direção das suas velocidades. Ou seja, que o número de elétrons que se desloca em uma direção é igual ao que se desloca na direção contrária de modo que não há uma corrente líquida, ou seja, a velocidade média é nula. Logicamente a média real das velocidades dos elétrons não é nula, visto que elas são grandezas estatisticamente independentes. Haverá de fato uma corrente elétrica flutuante caótica, na ausência de qualquer campo, como resultado das flutuações estatísticas no vetor soma das velocidades de elétrons. Esta corrente é espontânea e é a fonte de “ruído” nos circuitos elétricos e geralmente determina o limite máximo de sensibilidade dos sistemas utilizados para detectar sinais fracos.

A situação se modifica quando um campo constante $\epsilon(\text{V/m})$ é aplicado ao sólido, os elétrons são acelerados ou desacelerados, de acordo com a direção de seu movimento em relação à direção do campo (gás de elétrons). Os elétrons acelerados podem ainda, perder ou diminuir sua energia nas colisões que sofrem devido às imperfeições ou impurezas que existem na rede cristalina. A corrente elétrica resultante é proporcional à velocidade média de deslocamento (drift) v_d dos elétrons, e esta é determinada pelo campo aplicado e pela velocidade das colisões.

Somente os elétrons cuja energia está próximo da E_F podem ser acelerados, já que os demais ocupam estados rodeados por estados ocupados e não podem trocar de estado conforme o princípio de exclusão de Pauli. Como consequência, a densidade de elétrons que se comportam como livres (elétrons de condução) num metal é de arredor de 1% da densidade de elétrons de valência, mesmo no caso de densidades de corrente muito elevadas em bons condutores. Vamos lembrar alguns conceitos para poder estabelecer a velocidade de deriva.

14.5.1 Corrente e movimento de cargas

A corrente elétrica se define como a passagem de carga através da área de seção reta de um condutor. A Figura 14.13, mostra um segmento de condutor

percorrido por uma corrente, com os portadores de carga em movimento. Se ΔQ for a carga que passa pela área A de seção reta, no intervalo de tempo, t , corrente I é

$$I = \frac{\Delta Q}{\Delta t} \quad (14.16)$$

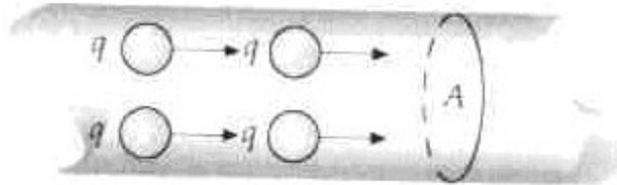


Figura 14.13 Segmento de um fio condutor.

As unidades de I são $A=C/s$. O sentido da corrente é tomado, convencionalmente, como o sentido do fluxo de carga positiva. Nestes condutores os elétrons, se deslocam no sentido oposto ao da corrente.

Voltamos à Equação (14.16) qual é essa carga ΔQ ? Seja n_e o número de elétrons livres por unidade de volume num condutor de área de seção reta (n_e foi deduzido anteriormente, é a densidade numérica de portadores de carga, N/V (ver a Tabela 14.4). Imaginemos que cada partícula tenha a carga q e se desloca com velocidade de migração v_d . No intervalo de tempo, Δt , todas as partícula no volume $Av_d\Delta t$ (Figura 14.14) atravessarão o elemento de área assinalado. Ora o número de partículas neste volume é $n Av_d\Delta t$ e carga elétrica destas partículas é

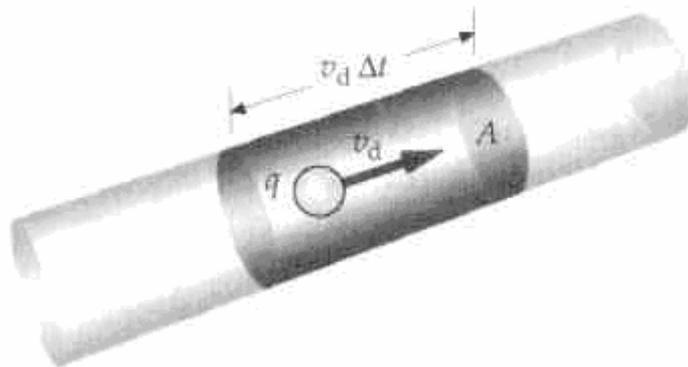


Figura 14.14 NO intervalo de tempo, Dt todas as cargas no volume sombreado passam por A . Se forem n os portadores por unidade de volume, cada qual com carga q , a carga total no volume é $\Delta Q = qnAv_d\Delta t$ velocidade de migração é v_d .

$$\Delta Q = qnAv_d\Delta t \quad (14.17)$$

a corrente é então

$$I = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = qnAv_d \quad (14.18)$$

Esta equação relaciona a corrente com a velocidade de deslocamento e pode ser usada para calcular a corrente devida ao escoamento de qualquer tipo de partícula carregada, substituindo a velocidade v_d pela velocidade da partícula. O movimento dos elétrons livres no condutor é bastante complicado. O que seria essa v_d ? Na ausência de campo elétrico as velocidades dos elétrons livres num condutor metálico são bastante grandes, da ordem de 10^6 m/s, mas velocidade, média é nula como foi mencionado acima. Quando há um campo elétrico externo aplicado os elétrons no condutor sofrem uma aceleração em virtude da força $e\vec{E}$ e adquirem uma velocidade com a direção oposta a do campo. A energia cinética que adquirem, porém é rapidamente dissipada nas colisões com os íons da rede do metal. Os elétrons são assim novamente acelerados pelo campo aplicado. O resultado final deste processo de aceleração e dissipação de energia é o do elétron ter uma pequena velocidade de migração, numa direção oposta o campo. Esta velocidade representa a velocidade média de deslocamento dos elétrons na direção oposta á força imposta pelo campo, \vec{E} .

Exemplo 8: Calcular a velocidade de migração de elétrons num fio de cobre de raio 0,815mm percorrido por uma corrente de 1A. Admitir 1 elétron livre por átomo.

$$I = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = qnAv_d$$

$$v_d = \frac{1\text{C/s}}{(1,6 \times 10^{-19} \text{J})(8,47 \times 10^{28} \text{at/m}^3)(\pi \cdot (8,15 \times 10^{-4} \text{m})^2)} = 3,45 \times 10^{-5} \text{m/s}$$

Um valor bastante pequeno para os padrões macroscópicos, então porque a emissão de luz acontece quase instantaneamente ao se fechar o interruptor?

O transporte de quantidade significativa de carga num condutor elétrico não é fruto do movimento rápido de poucas partículas, mas do deslocamento lento de um grande número destas.

13.5.2 Resistividade em função das propriedades dos elétrons livres e íons

Uma das mais importantes características dos sólidos metálicos é a facilidade de transmitir corrente. Sendo a Lei de ohm aquela que relaciona o fluxo de corrente I (passagem de carga) através de um circuito com uma determinada resistência, R e com uma dada tensão, V

$$V = RI \quad (14.19)$$

as unidades de I :Ampere, (C/s); R : ohms (V/A) e V : Volts (J/C). R é influenciada apela geometria da amostra e é proporcional ao comprimento, L do segmento e inversamente proporcional à área de seção reta, A

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (14.20)$$

A constante de proporcionalidade ρ é a resistividade. Assim, como resultado define-se uma outra propriedade mais característica e que independe da geometria - é a resistividade ρ . Podemos reescrever então a Equação 14.20

$$\rho = \frac{RA}{L}; [\Omega \cdot m]: \text{mhos} \quad (14.21)$$

onde L é a distância entre dois pontos entre os quais a voltagem é medida sendo A, a área da seção perpendicular ao passo da corrente. Uma outra propriedade igualmente importante é o recíproco da resistividade, σ , a condutividade,

$$\sigma = \frac{1}{\rho} [\Omega^{-1} \cdot m^{-1}] \quad (14.22)$$

Uma vez que provavelmente nenhuma propriedade de materiais apresenta uma variação tão grande, este será nosso parâmetro conveniente para estabelecer um sistema de classificação elétrica entre os materiais. Os sólidos apresentam até 27 ordens de grandeza de diferença de σ ($\sigma_{\text{metal puro}} \approx 10^6 \Omega^{-1} m^{-1}$, $\sigma_{\text{isolante}} \approx 10^{-18} \Omega^{-1} m^{-1}$, ($\sigma_{\text{semicondutor}} \approx 10^{-6} - 10^{-4} \Omega^{-1} m^{-1}$)). Na Tabela 14.5 são apresentados valores da condutividade térmica e elétrica a temperatura ambiente para vários materiais.

Tabela 14.5 - Condutividades térmicas e elétricas típicas à temperatura ambiente.

Material	Condutividade térmica σ_T (W/m ² C)	Condutividade elétrica σ (Ωm) ⁻¹
Prata (pureza comercial)	420	6,3x10 ⁷
Cobre, LOAC (OFHC)	390	5,85x10 ⁷
Cobre + 2% Be	180	2,0x10 ⁷
Ouro	290	4,25x10 ⁷
Alumínio (comercial de alta pureza)	230	3,5x10 ⁷
Alumínio + 1% Mn	192	2,31x10 ⁷
Latão	115	1,56x10 ⁷
Tungstênio (comercial)	167	1,82x10 ⁷
Ferro (lingote comercial)	66	1,07x10 ⁷
Aço 1010	47	0,7x10 ⁷
Níquel (comercial)	62	1,03x10 ⁷
Aço inoxidável tipo 301	16	0,14x10 ⁷
Grafite	170 (em média)	10 ⁵ (em média)
Vidro de janelas	0,9	2-3x10 ⁻⁵
Baquelite	0,43	1-2x10 ⁻¹¹
Lucite	0,17	10 ⁻¹⁷ -10 ⁻¹⁴
Vidro de borossilicato	1,15	10 ⁻¹¹ -10 ⁻¹⁵
Mica	0,51	10 ⁻¹¹ -10 ⁻¹⁵
Polietileno	0,33	10 ⁻¹⁵ -10 ⁻¹⁷

Exemplo 9: Demonstrar que a lei de Ohm pode expressar-se como densidade de corrente, $J = \sigma \varepsilon$.

$J = I/A$ é a corrente por unidade de área, e $\varepsilon = V/L$, assim,

$$J = \sigma \varepsilon$$

$$I/A = (1/\rho)(V/L)$$

$$\text{mas } R = \rho \frac{L}{A} \therefore 1/\rho = RA/L$$

$$V=RI$$

Exemplo 10: Escreva duas equações de transporte conhecidas que são análogas à $V=RI$

$$V = RI, \text{ mas } I = \frac{\Delta Q}{\Delta t}, \text{ e } V = R \frac{\partial Q}{\partial t}$$

$$J_{\text{difusão}} = D \frac{\partial C}{\partial x}; \quad \tau = \eta \frac{\partial V}{\partial x}; \quad q_{\text{fluxo de calor}} = k_{\text{Térmica}} \frac{\partial T}{\partial x}$$

A lei de Ohm afirma que a resistência de um certo condutor é independente da corrente que o atravessa e, portanto, independe da queda de potencial. Se o campo ε for uniforme a diferença de voltagem no segmento condutor de comprimento L , será

$$V = \varepsilon L \quad (14.23)^1$$

Então R e ρ independem de ε . Substituindo (14.20) e (14.23) em (14.19)

$$\rho \frac{L}{A} I = \varepsilon L \quad (14.24)$$

$$I = \frac{1}{\rho} \varepsilon A \quad (14.25)$$

Agora relacionamos a corrente num condutor com a densidade de elétrons livres por unidade de volume, n_e , com a velocidade de migração v_d , com o valor da carga do elétron $q=e$, e com a área da seção reta do condutor. Igualando as Equações 14.18 e 14.25

$$qnAv_d = \frac{1}{\rho} \varepsilon A \quad (14.26)$$

$$\rho = \frac{\varepsilon}{n_e e v_d} \quad (14.27)$$

Se a lei de Ohm for válida para o condutor $\rho \neq \rho(\varepsilon)$ e pela Equação 14.27 v_d é proporcional a ε . Na presença de um campo elétrico, o elétron livre está sob a ação de uma força $e\vec{E}$. Se esta fosse a única força atuante, o elétron teria aceleração $e\vec{E}/m_e$ e sua velocidade seria uniformemente crescente. Pela Equação 14.27 admite-se, no entanto a existência de um estado permanente, no qual a velocidade v_d é constante e proporcional ao campo. Admite-se, então que o elétron livre é acelerado durante um curto intervalo de tempo (ou seja, que o elétron não é acelerado indefinidamente) podemos supor então que ele perde regularmente toda sua energia cinética em consequência das colisões com os fônons impurezas ou

¹ Materiais ôhmicos são aqueles para os quais a resistência não depende da voltagem nem da corrente. Em materiais não ôhmicos a resistência depende de I , e V não é proporcional a L .

outras imperfeições da rede (discordâncias, vacâncias). Depois de essas colisões a velocidade dos elétrons não tem qualquer correlação com a velocidade de migração dos elétrons no metal. Justifica-se esta hipótese pelo fato da velocidade de migração ser tão pequena diante da velocidade térmica, caótica dos elétrons.

Exemplo 11: Calcular a velocidade media quadrática dos elétrons em equilíbrio térmico com os íons do cristal (velocidade de agitação térmica) considerando o modelo do gás de elétrons na temperatura ambiente.

Do ponto de vista clássico $T = 0$ K, \bar{E}_k dos elétrons livres = 0, quando o condutor é aquecido os elétrons livres adquirem $\bar{E}_k = 3/2kT$ que se transmite ao gás de elétrons devido as colisões. Na ausência de campo elétrico o modelo de gás de elétrons considera que os elétrons livres se movimentam tal qual as moléculas de um gás num recipiente. Esses elétrons se encontram em equilíbrio térmico com os íons da rede e a velocidade media quadrática deles pode ser calculada pelo teorema de equi-partição de energia, segundo uma distribuição de velocidades de Maxwell Boltzmann. A T ambiente $\bar{E}_k = 0,04$ eV. A velocidade média quadrática será a igualdade entre $\bar{E}_k = 3/2kT$ e $\bar{E}_k = 1/2mv_{med}^2$ $v_{qm} = v_{med} = (3kT/m)^{1/2} = 1,17 \times 10^5$ m/s Valor extremamente maior que a velocidade calculada no exemplo 8. Ou seja, a velocidade de migração provocada pelo campo não tem qualquer efeito sobre esta velocidade térmica. Compare com a velocidade de Fermi.

Seja τ um tempo médio, contado a partir da última colisão de um elétron qualquer. Como a aceleração é $e\vec{E}/m_e$ a velocidade de migração é

$$v_d = \frac{eE}{m_e} \tau \quad (14.28)$$

Substituindo a Equação 14.28 na 14.27

$$\rho = \frac{\epsilon}{ne \left(\frac{eE}{m_e} \tau \right)} = \frac{\epsilon}{ne^2 \frac{\tau}{m_e}} = \frac{m_e}{ne^2 \tau} \quad (14.29)$$

O tempo τ é o tempo de colisão, a media dos tempos entre duas colisões sucessivas. A distancia média que um elétron percorre entre duas colisões sucessivas, $v_{med}\tau$, é o percurso livre médio, λ . Que substituindo na Equação 14.29

$$\rho = \frac{m_e v_{med}}{ne^2 \lambda} \quad (14.30)$$

Será que ρ depende de v_{med} e λ ? Ora conforme a Lei de ohm $\rho \neq \rho(\epsilon)$ e como m , n e e são constantes as únicas grandezas que podem depender de ϵ são v_{med} e λ .

O percurso livre médio está relacionado com o tamanho dos íons e com o numero de estes por unidade de volume. Seja um elétron com velocidade v se deslocando através de uma região da rede, com os íons estacionários (ver Figura 14.15). Considerando os íons esferas rígidas e o tamanho do elétron desprezível. Haverá colisão íon - elétron quando a distancia entre os dois, medida a partir do

centro do íon, for r , o raio do íon. Num intervalo Δt e tempo, t_1 , o elétron percorre uma distância $v t_1$. Se houver um íon cujo centro esteja dentro do volume cilíndrico $\pi r^2 v t_1$, o elétron colidirá com ele. Na colisão, haverá modificação da direção do movimento do elétron, e depois do tempo t_2 haverá outra colisão se o centro de um íon estiver no volume $\pi r^2 v t_2$. Assim no tempo $t = t_1 + t_2 + \dots$, o elétron colidirá com todos os íons cujo centro esteja no volume $\pi r^2 v t$. Ora, o número de estes íons é $n_{\text{ion}} \pi r^2 v t$ (sendo n_{ion} : número de íons por unidade de volume). A distância total coberta pelo elétron, $v t$, dividida pelo número de colisões dá o percurso livre médio, λ .

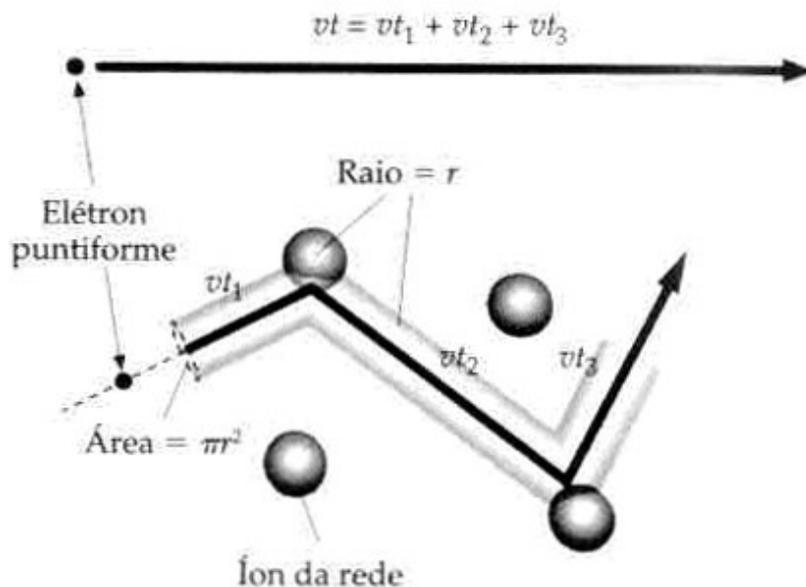


Figura 14.15 Modelo do elétron deslocando-se através de uma rede de íons de um condutor. O elétron, considerado puntiforme, colide com um íon se sua distância ao centro do íon for r , sendo r o raio do íon. Se a velocidade do elétron for v , colidirá, no tempo t , com todos os íons cujos centros estiverem no volume $\pi r^2 v t$

$$\lambda = \frac{v t}{n_{\text{ion}} \pi r^2 v t} = \frac{1}{n_{\text{ion}} \pi r^2} = \frac{1}{n_{\text{ion}} A} \quad (14.31)$$

$$\rho = \frac{m_e v_{\text{med}}}{n e^2 \lambda} \quad (14.30)$$

sendo $A = \pi r^2$ a área da seção reta dos íons da rede.

Na Equação 14.31, nem n_{ion} nem r dependem do campo. Portanto, pela interpretação clássica de v_{med} e λ , nenhum dos parâmetros depende de ϵ , e assim a resistividade não depende de ϵ , é a Lei de Ohm.

E a dependência com a temperatura?

O percurso livre médio depende exclusivamente do raio e da densidade numérica dos íons, que não dependem da temperatura. A única grandeza da Equação 14.30 que depende da temperatura, na interpretação clássica, é a velocidade média v_{med} , que é proporcional a \sqrt{T} e que foi calculada no exemplo 11. Experimentalmente, no entanto, a resistividade ρ é função linear da temperatura. Além disso, quando se calcula a ρ a $T = 300$ K, com a distribuição de Maxwell-

Boltzmann para a v_{med} e a Equação 14.31 para o percurso livre médio, o resultado numérico é cerca de seis vezes maior do que o resultado medido.

Exemplo 12: a) Dados o percurso livre médio $\lambda = 0.4 \text{ nm}$ e a velocidade média da corrente no cobre $v_{\text{med}} = (3kT/m)^{1/2} = 1,17 \times 10^5 \text{ m/s}$, a 300K, calcular o valor clássico da resistividade do cobre. b) O modelo clássico sugere que o percurso livre médio seja independente da T e que v_{med} seja dependente da T. Com este modelo qual o valor de ρ a 100K?

$$\rho = \frac{m_e v_{\text{med}}}{ne^2 \lambda} = \frac{9,1 \times 10^{-31} \text{ kg} (1,17 \times 10^5 \text{ m/s})}{8,47 \times 10^{28} \text{ e/m}^3 (1,602 \times 10^{-19} \text{ J})^2 (4 \times 10^{-10} \text{ m})} = 1,23 \times 10^{-7} \Omega \text{ m} = 0,123 \mu \Omega \text{ m}$$

Mas o valor experimental de da resistividade do cobre $1,7 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$! sete vezes menor $\rho = (0,123 \mu \Omega \cdot \text{m})(100/300)^{1/2} = 0,071 \mu \Omega \cdot \text{m}$

Pelo modelo clássico então $\rho = \rho(v_{\text{med}}, \lambda)$ mas há discrepância quanto aos valores calculados e medidos experimentalmente, também há discrepâncias enquanto a T, λ , e v_{med} .

A teoria clássica da condução fracassa porque os elétrons não são partículas clássicas. É preciso levar em conta, no modelo teórico, a natureza ondulatória do elétron. Em virtude desta natureza, e também do princípio da exclusão, a distribuição de energia dos elétrons livres num metal não é dada, nem mesmo de modo aproximado, pela distribuição de Maxwell-Boltzmann. Além disso, a colisão entre um elétron e um íon da rede cristalina não é semelhante à colisão de duas partículas rígidas, mas envolve o espalhamento das ondas dos elétrons pela rede. Para entender a teoria quântica da condução precisamos compreender, pelo menos qualitativamente, a distribuição de energia dos elétrons livres de um metal.

14.6 Teoria quântica da condução elétrica

Podemos aproveitar a Equação 14.30 da resistividade, com a velocidade Fermi u_F em lugar da velocidade média v_{med} :

$$\rho = \frac{m_e u_F}{ne^2 \lambda} \quad (14.32)$$

Temos agora dois problemas. Primeiro como a velocidade Fermi é aproximadamente independente da temperatura, a resistividade dada pela Equação 14.32 é independente da temperatura, a menos que o percurso livre médio seja função da temperatura. O segundo problema é o das ordens de grandeza. A expressão clássica da resistividade, com v_{med} calculada pela distribuição de Maxwell-Boltzmann, dá valores que são cerca de 6 vezes maiores do que os medidos a $T = 300 \text{ K}$. Como a velocidade de Fermi u_F é cerca de 16 vezes maior do que o valor de v_{med} calculado pela distribuição de Maxwell-Boltzmann, o valor de ρ dado pela Equação 14.32 é cerca de 100 vezes maior do que o valor medido. A resolução dos dois problemas está no cálculo do percurso livre médio λ .

14.6.1 O espalhamento das ondas dos elétrons

Na Equação 14.31, do percurso livre médio ($\lambda = 1/n_{\text{ion}}A$), a grandeza $A = \pi r^2$ é a área da seção de cada íon da rede oferecida à colisão com os elétrons. No cálculo quântico, o percurso livre médio está relacionado com o espalhamento das ondas dos elétrons pela rede cristalina. O cálculo exato mostra que, se o cristal for perfeitamente ordenado, $\lambda = \infty$, isto é, não há espalhamento das ondas. O espalhamento só ocorre em virtude de imperfeições da rede, que nada têm a ver com a área das seções retas dos íons. Conforme a teoria quântica do espalhamento dos elétrons, o parâmetro A depende dos desvios dos íons da rede em relação a uma rede cristalina perfeita e não do tamanho dos íons. As causas mais comuns desses desvios são as vibrações térmicas dos íons na rede ou a presença de impurezas.

Quando se adota $\lambda = 1/n_{\text{ion}}A$ para o percurso livre médio, temos que reinterpretar o significado do parâmetro A . A Figura 14.16 mostra as imagens clássica e quântica deste parâmetro. Na imagem quântica, os íons da rede são pontos no espaço que não têm dimensões, mas oferecem uma área $A = \pi r_0^2$, em que r_0 é a amplitude das vibrações térmicas. A energia da vibração no movimento harmônico simples é proporcional ao quadrado da amplitude, portanto a r_0^2 . Então, a área A eficaz no espalhamento é proporcional à energia de vibração dos íons na rede. Ora, pelo teorema da equipartição da energia, a energia média destas vibrações é proporcional a kT (este teorema vale para distribuições de Maxwell Boltzmann). Portanto, A é proporcional a T e λ proporcional a $1/T$. Então, a resistividade dada pela Equação 14.30 é proporcional à temperatura, conforme mostram as medidas experimentais.

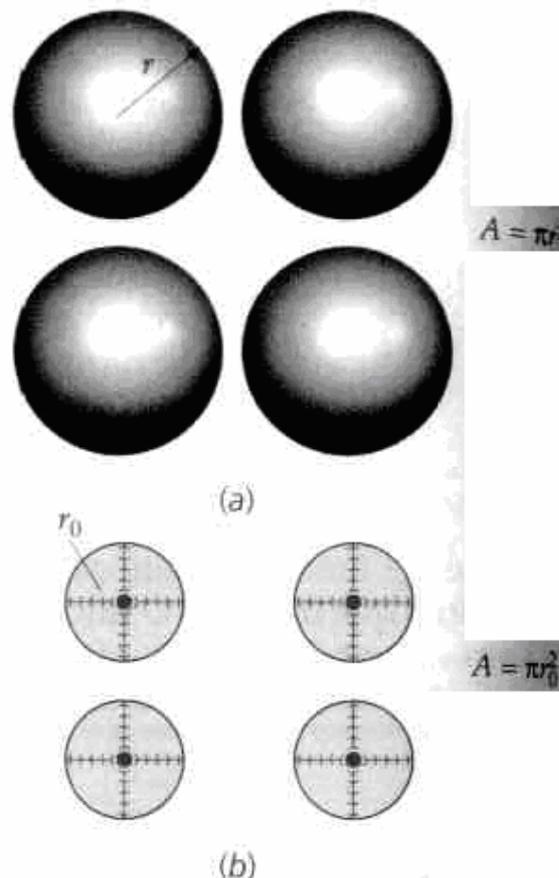


Figura 14.16 - a) Modelo clássico dos íons da rede como esferas rígidas de raio r que oferecem uma área πr^2 à colisão com os elétrons. b) Imagem quântica dos íons da rede como pontos que vibram em três dimensões. A área oferecida aos elétrons é πr_0^2 , sendo r_0 a amplitude das oscilações dos íons.

A área efetiva A provocada pelas vibrações térmicas pode ser calculada. Os resultados levam a valores da resistividade que se ajustam bem aos valores experimentais. Na temperatura $T = 300\text{K}$, por exemplo, a área eficaz do espalhamento é cerca de 100 vezes menor do que a área da seção reta dos íons. Assim, o modelo dos elétrons livres nos metais leva a uma boa descrição da condução elétrica se a velocidade média clássica v_{med} for substituída pela velocidade Fermi u_F e se as colisões entre elétrons e os íons da rede forem interpretados como o espalhamento das ondas quânticas dos elétrons, espalhamento este que depende exclusivamente dos afastamentos da rede cristalina em relação a uma rede perfeitamente ordenada. Pelo modelo atual então $\rho = \rho$ (pps elásticas dos íons, T).

Exemplo 13: Com a resistividade do cobre a 20°C $\rho = 1,7 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$, calcule a velocidade de Fermi, v_f , e com esse resultado obtenha o percurso livre médio dos elétrons de condução para esse metal.

Resolução:

Sendo a densidade do cobre = $8,93 \text{ g/cm}^3$ e a massa atômica = $63,5 \text{ g/mol}$.

Calculamos a energia de Fermi pela equação:

$$E_f = 0,365 \text{ eV} \cdot \eta \text{m}^2 \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \text{ onde } \frac{N}{V} = \frac{d \cdot N_A}{M} \text{ e substituindo os valores, tem-se:}$$

$$\frac{N}{V} = 8,47 \cdot 10^{28} \text{ elétrons / m}^3, \text{ então } E_f = 7,04 \text{ eV}$$

$$v_f = \sqrt{\frac{2 \cdot E_f}{m}} \text{ onde } m \text{ é a massa do elétron: } m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \text{ com isso tem-se:}$$

$$v_f = \sqrt{\frac{2 \cdot 7,04 \cdot (1,6 \cdot 10^{-19})}{9,11 \cdot 10^{-31}}} = 1,57 \cdot 10^6 \text{ m/s}$$

e para o percurso livre dos elétrons tem-se a seguinte equação:

$$\lambda = \frac{m \cdot v_f}{n \cdot e \cdot \rho}$$

$$\lambda = \frac{(9,11 \cdot 10^{-31}) \cdot (1,57 \cdot 10^6)}{(8,47 \cdot 10^{28}) \cdot (1,6 \cdot 10^{-19}) \cdot (1,7 \cdot 10^{-8})} = 6,20 \cdot 10^{-27} \text{ m}$$

a) Dados o percurso livre médio $\lambda = 0,4 \text{ nm}$ e a velocidade média $v_{\text{méd}} = 1,17 \times 10^5 \text{ m/s}$ da corrente no cobre a 300 K, calcular o valor clássico da resistividade do cobre. (b) O modelo clássico sugere que o percurso livre médio seja independente da temperatura e que $v_{\text{méd}}$ seja dependente da temperatura. Com esse modelo, qual seria λ a 100 K?

$$\rho = \frac{m_e \times v_{\text{med}}}{n_e \times e^2 \times \lambda}$$

$$\rho = \frac{9,11 \times 10^{-31} \times 1,17 \times 10^5}{\frac{8,9 \times 10^6 \times 6 \times 10^{23}}{63,5} \times (1,6 \times 10^{-19})^2 \times 0,4 \times 10^{-9}} \Omega \cdot \text{m}$$

$$\rho = 1,24 \times 10^{-9} \times \frac{\sqrt{100}}{\sqrt{300}} = 7,15 \times 10^{-10} \Omega \cdot \text{m}$$

14.6.2 Mobilidade de deslocamento

Da Equação 14.28 podemos obter a mobilidade de deslocamento como a relação entre a velocidade de deslocamento por unidade de campo elétrico

$$\mu_d = \frac{e\tau}{m_e} \therefore \mu_d = \frac{v_d}{\epsilon} \quad (14.33)$$

Esta grandeza fornece uma medida da maior ou menor facilidade com que o elétron pode deslocar-se através de um dado material e depende da temperatura e do tipo de impureza presente nesse material (depende da natureza do processo de espalhamento).

14.6.3 Velocidade de deriva dos elétrons num metal – resumo

À temperatura ambiente, os íons positivos num cristal de um condutor metálico vibram em torno das respectivas posições de equilíbrio e têm, portanto, energia cinética. Os elétrons livres trocam continuamente energia com os íons da rede através de colisões elásticas e inelásticas. Como não há um campo

elétrico exterior, o movimento dos elétrons é aleatório; e como não há movimento preferencial dos elétrons numa dada direção não há uma corrente elétrica global. Se for aplicado um campo elétrico de intensidade E ao condutor, os elétrons serão acelerados até uma determinada velocidade no sentido oposto ao do campo aplicado. Os elétrons colidem periodicamente com os cernes iônicos na rede e perdem energia cinética. Após uma colisão, os elétrons são de novo acelerados pelo campo aplicado. Em consequência, a variação no tempo da velocidade dos elétrons é representada por uma curva em "dente de serra", como a da Figura 14.17.

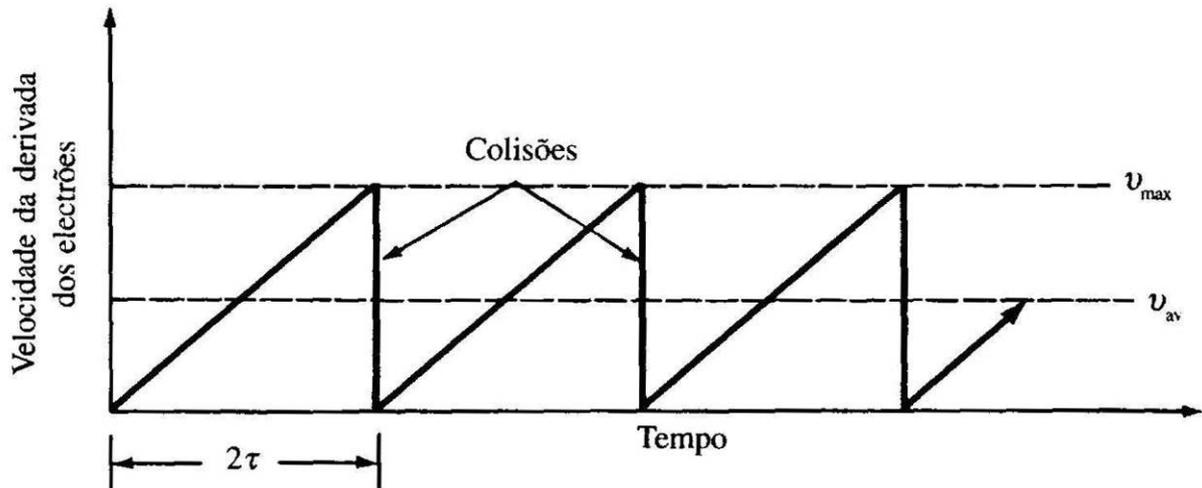


Figura 14.17 - Velocidade de deriva dos elétrons em função do tempo, no modelo clássico da condutividade elétrica do elétron livre num metal.

O tempo médio entre colisões é 2τ , sendo τ o tempo de relaxação. Os elétrons adquirem, por este processo, uma velocidade média de deriva v_d que é diretamente proporcional ao campo elétrico aplicado E . A relação entre a velocidade de deriva e o campo aplicado é

$$v_d = -\mu E \quad (14.34)$$

onde a constante de proporcionalidade μ (mi) em $\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ é a mobilidade do elétron. O sinal "menos" resulta do fato de os sentidos de v_d e E serem opostos.

Considere-se o fio da Figura 14.18 com uma densidade de corrente J movendo-se no sentido indicado. A densidade de corrente é, por definição, a taxa à qual as cargas atravessam um qualquer plano perpendicular a J . Isto é, passam através do plano um certo número de Ampères por metro quadrado ou Coulombs por segundo por metro quadrado.

A corrente de elétrons num fio metálico sujeito a uma diferença de potencial depende do número de elétrons por unidade de volume, da carga do elétron $-e$ ($-1,60 \times 10^{-19}$ C) e da velocidade de deriva dos elétrons, v_d . O fluxo de carga por unidade de área ocorre a uma taxa $-nev_d$. Por convenção, a corrente elétrica é considerada, porém, como uma corrente de cargas positivas, e por isso a densidade de corrente J é expressa com um sinal negativo. A equação é então

$$J = -nev_d \quad (14.35)$$

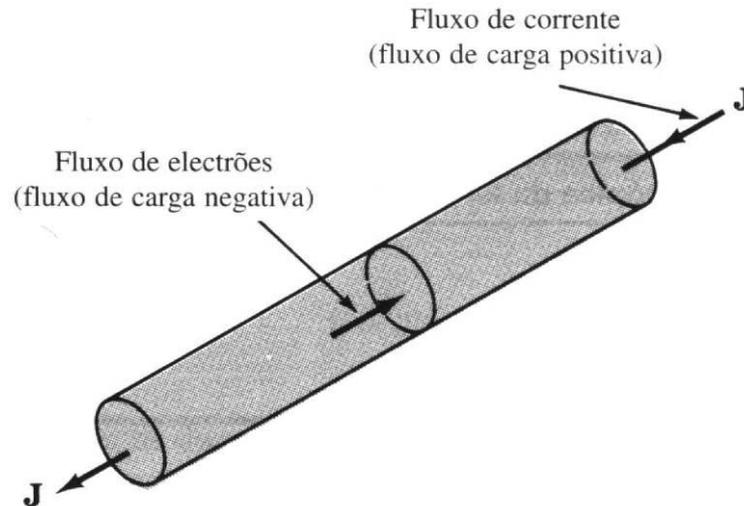


Figura 14.18 - Uma diferença de potencial ao longo de um fio de cobre origina um fluxo de corrente de elétrons, como se indica no esquema. Em virtude da carga do elétron ser negativa, o sentido da corrente do elétron é oposto ao sentido convencional da corrente, que corresponde a uma corrente de cargas positivas.

Exemplo 14: Por um fio de alumínio de 1 mm de diâmetro passa uma corrente de 1 mA a temperatura ambiente. Calcular a velocidade de migração dos elétrons livres nesse material e comparar com a velocidade dos elétrons que possuem a a energia de Fermi. Estimar o tempo médio entre colisões para o elétron no fio.

$$I = n \cdot e \cdot A \cdot v_d$$

$$n = \frac{3 \times 2,7 \times 6,02 \cdot 10^{23}}{26,98} = 1,8 \cdot 10^{29} \text{ elétrons / m}^3$$

$$A = 7,85 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2$$

Substituindo na fórmula:

$$v_d = 4,42 \cdot 10^{-8} \text{ m / s}$$

$E_f = 11,63 \text{ eV}$, calculada pela fórmula 1

$v_f = 2,02 \cdot 10^6 \text{ m / s}$ calculada pela fórmula 2

v_f é muito alta em relação a velocidade de migração

$$\text{Estimar o tempo: } \tau = \frac{m \cdot \sigma}{n \cdot e^2} = 7,06 \cdot 10^{-15} \text{ s}$$

Exemplo 15: Qual deve ser o menor diâmetro de um fio de cobre de 8m de comprimento para que sua resistência elétrica seja de 1 ohm.

$$R = \frac{\rho \cdot l}{A}, \quad A = \frac{\rho \cdot l}{R} = \frac{2,8 \cdot 10^{-8} \times 8}{1} = 2,24 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2$$

$$A = \frac{\Pi \cdot d^2}{4}$$

$$d = 0,53 \text{ mm}$$

Exemplo 16: (a) Calcule a velocidade de arraste dos elétrons no germânio à temperatura ambiente a mobilidade do elétron para o germânio é de $0,38 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ e quando a magnitude do campo elétrico é de 1000 V/m . (b) Sob essas circunstâncias, quanto tempo um elétron leva para se deslocar transversalmente através de uma distância de 25 mm de cristal?

$$\text{a) } V_d = \mu_e E = (0,38 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s})(1000 \text{ V/m}) = 380 \text{ m/s}$$

$$\text{b) } t = \frac{S}{V_d} = \frac{25 \times 10^{-3}}{380} = 6,58 \times 10^{-5} \text{ s}$$

14.7 Resistividade elétrica dos metais

Como já vimos elétrons livre podem se mover no interior de um cristal ideal (perfeito) sem perder energia. Porém, qualquer alteração na estrutura do cristal causará o espalhamento dos elétrons, que resultará em uma resistência ao espalhamento (resistência elétrica). Os fônons (vibração da rede) podem produzir esse espalhamento. Entretanto mesmo próximo ao zero absoluto, se observa resistência elétrica em um condutor real devido a imperfeições estruturais tais como discordâncias, limites de grão e átomos de impurezas, que alteram a periodicidade da rede e dispersam os elétrons. Nos metais puros e ligas metálicas diluídas a resistividade elétrica total pode ser expressa aproximadamente como soma de dois termos: uma componente térmica ρ_t e uma componente residual ρ_r

$$\rho_{\text{total}} = \rho_t + \rho_r = 1/\sigma \quad \text{Regra de Matthiessen} \quad (14.36)$$

A componente térmica, ρ_t , resulta das vibrações dos íons positivos em torno de suas posições de equilíbrio na rede cristalina do metal, geralmente independe do número de imperfeições no cristal, desde que estas existam em baixa concentração. A componente residual ρ_r é causada pelas impurezas e imperfeições estruturais, esta componente frequentemente independe de temperatura (para temperaturas não tão elevadas).

Em relação à componente térmica, à medida que aumenta a temperatura, os íons vibram cada vez mais, e um grande número de ondas elásticas termicamente excitadas (designadas por fonons) difundem ou dispersam os elétrons de condução, do que resulta uma diminuição dos percursos livres médios e dos tempos de relaxação entre colisões.

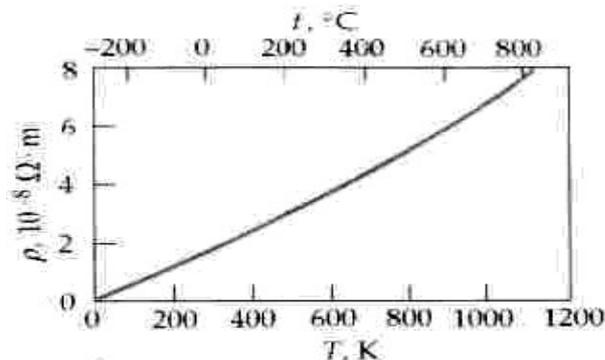


Figura 14.19 - Gráfico da resistividade ρ do cobre versus temperatura.

Assim, à medida que a temperatura aumenta, as resistividades elétricas dos metais puros aumentam, uma verificação experimental da Equação 14.36 é mostrada para alguns metais na Figura 14.20 e na Figura 14.21 para ligas diluídas Cu-Ni.

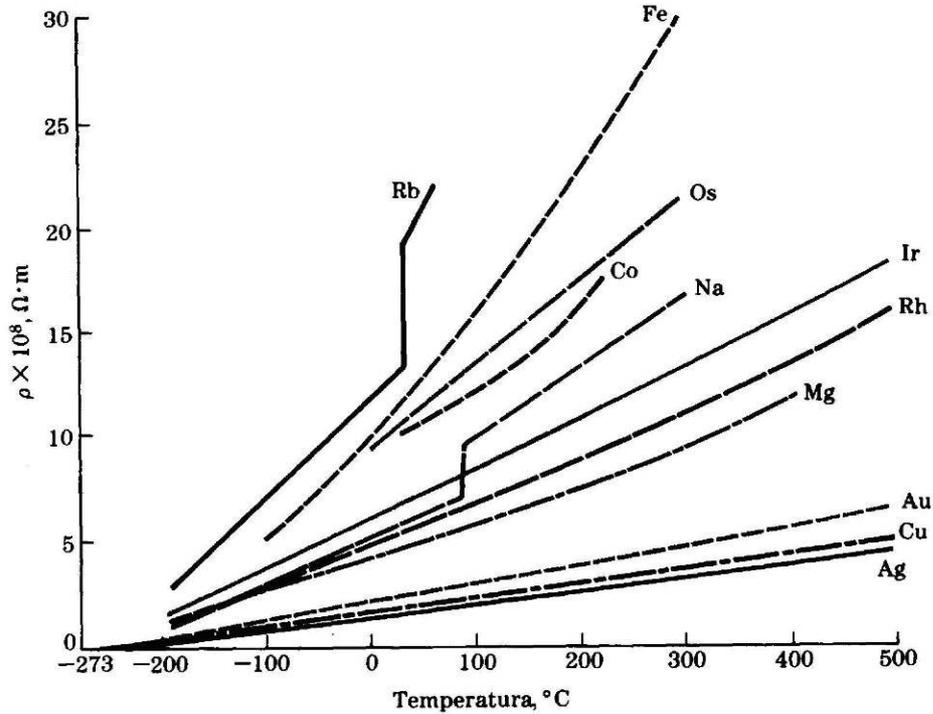


Figura 14.20 - Efeito da temperatura na resistividade elétrica de alguns metais. Note-se que há uma relação quase linear entre a resistividade e a temperatura ($^{\circ}C$). (Zwicker "Physical Properties of Solid Materials" (Pergamon, 1954, pp. 247, 249.)

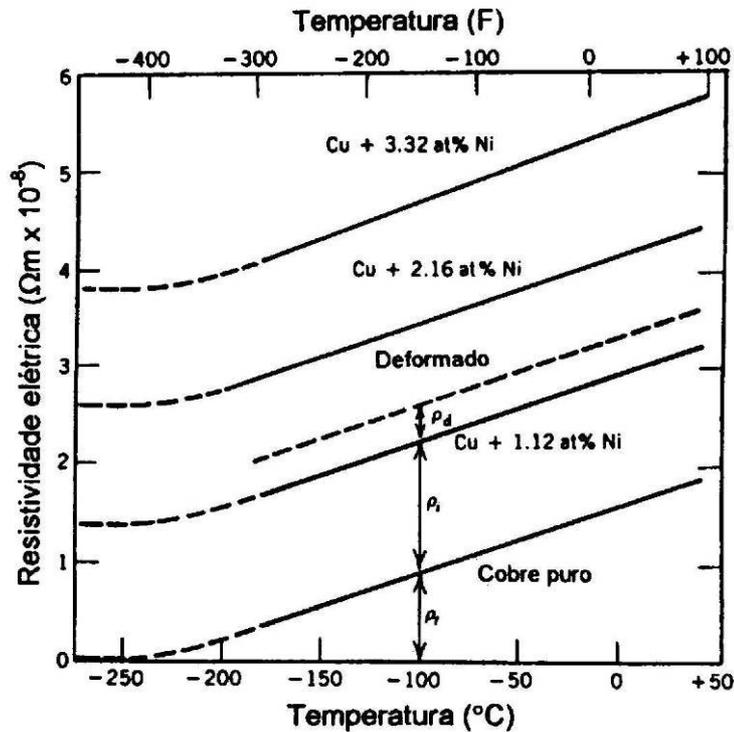


Figura 14.21 - Variação da resistividade elétrica com a Temperatura para o cobre puro e para três soluções sólidas Cu-Ni. O efeito da deformação na resistividade da liga Cu+ 1,12 at.% Ni também é apresentado.

Observe nesta Figura que a resistividade residual aumenta com o aumento do conteúdo de Ni da liga, em solução sólida. A componente residual é pouco dependente da temperatura e torna-se importante apenas a baixas temperaturas (Figura 14.22).

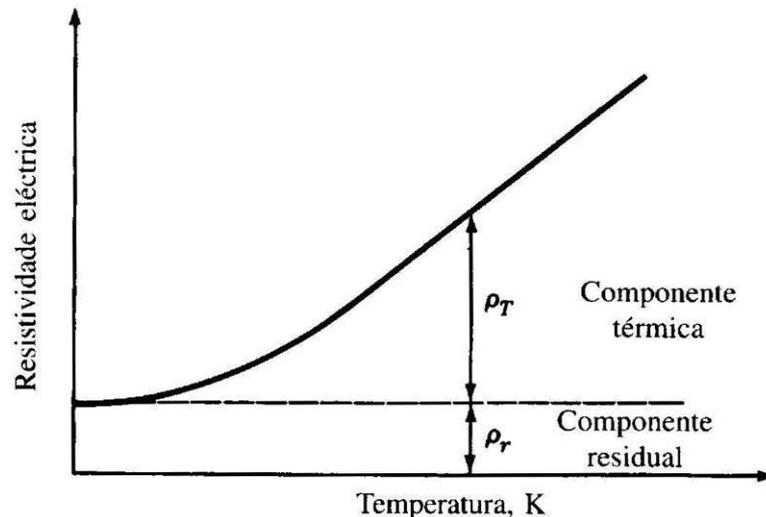


Figura 14.22 - Variação esquemática da resistividade elétrica de um metal com a temperatura absoluta. Nota-se que a temperaturas altas, a resistividade elétrica é a soma de uma componente residual ρ_r e de uma componente térmica ρ_t .

A regra de Matthiessen não é tão exata a altas T e em altos níveis de impurezas. Acima da temperatura de Debye, σ_t , a componente térmica dos condutores é aproximadamente linear, como mostra a Figura 14.22. Nestas condições, as resistividades elétricas de muitos metais podem ser descritas aproximadamente pela Equação

$$\rho_T = \rho_{0^\circ\text{C}} (1 + \alpha_T(T - T_0)) \quad (14.37)$$

onde $\rho_{0^\circ\text{C}}$ = resistividade elétrica a 0°C ; α_T = coeficiente de temperatura da resistividade, $^\circ\text{C}^{-1}$; T = temperatura do metal, $^\circ\text{C}$.

A resistividade pode ser traçada na Figura 14.23 a partir da Equação 14.37. Na Tabela 14.6 estão indicados os coeficientes de temperatura da resistividade para alguns metais, α_T varia entre 0,0034 e 0,0045/ $^\circ\text{C}$, sendo possível fazer uma comparação entre metais e outros materiais.

Tabela 14.6 - Resistividades e coeficientes de temperatura.

Material	Resistividade ρ a 20°C ($\Omega\cdot\text{m}$)	Coeficiente de temperatura α a 20°C (K^{-1})
Alumínio	$2,8 \times 10^{-8}$ $2,7 \times 10^{-8a}$	$3,9 \times 10^{-3}$
Cobre	$1,7 \times 10^{-8}$ $1,6 \times 10^{-8a}$	$3,9 \times 10^{-3}$

Ferro	10×10^{-8} 9×10^{-8a}	$5,0 \times 10^{-3}$
Prata	$1,6 \times 10^{-8}$ $1,47 \times 10^{-8a}$	$3,8 \times 10^{-3}$
Ouro	$2,3 \times 10^{-8a}$	$3,4 \times 10^{-3}$
Tungstênio	$5,5 \times 10^{-8}$	$4,5 \times 10^{-3}$
Chumbo	22×10^{-8}	$4,3 \times 10^{-3}$
Mercúrio	96×10^{-8}	$0,9 \times 10^{-3}$
Nichrome (Ni, Cr, Fé)	100×10^{-8}	$0,4 \times 10^{-3}$
Carbono	3500×10^{-8}	$-0,5 \times 10^{-3}$
Germânio	0,45	$-4,8 \times 10^{-2}$
Silício	640	$-7,5 \times 10^{-2}$
Madeira	$10^8 - 10^{14}$	
Vidro	$10^{10} - 10^{14}$	
Borracha endurecida	$10^{13} - 10^{16}$	
Âmbar	5×10^{14}	
Enxofre	1×10^{15}	

^a a 0 °C.

Exemplo 17: Calcule a resistividade elétrica do cobre puro a 132 °C, usando o coeficiente de temperatura da resistividade do cobre na Tabela 14.6.

$$\rho_T = \rho_{0^\circ\text{C}} (1 + \alpha_T T) = 1,6 \times 10^{-6} \Omega\text{cm} \left(1 + \frac{0,0039}{^\circ\text{C}} \times 132^\circ\text{C} \right) = 2,42 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$$

A adição de elementos de liga aos metais puros origina uma maior dispersão dos elétrons de condução e por isso aumenta a resistividade elétrica dos metais puros. O efeito de pequenas adições de diversos elementos na resistividade elétrica do cobre puro está indicada na Figura 14.23. Note-se que o efeito varia consideravelmente de elemento para elemento. Entre os elementos em pauta, a prata é o que aumenta menos a resistividade e o fósforo o que aumenta mais, para a mesma quantidade adicionada.

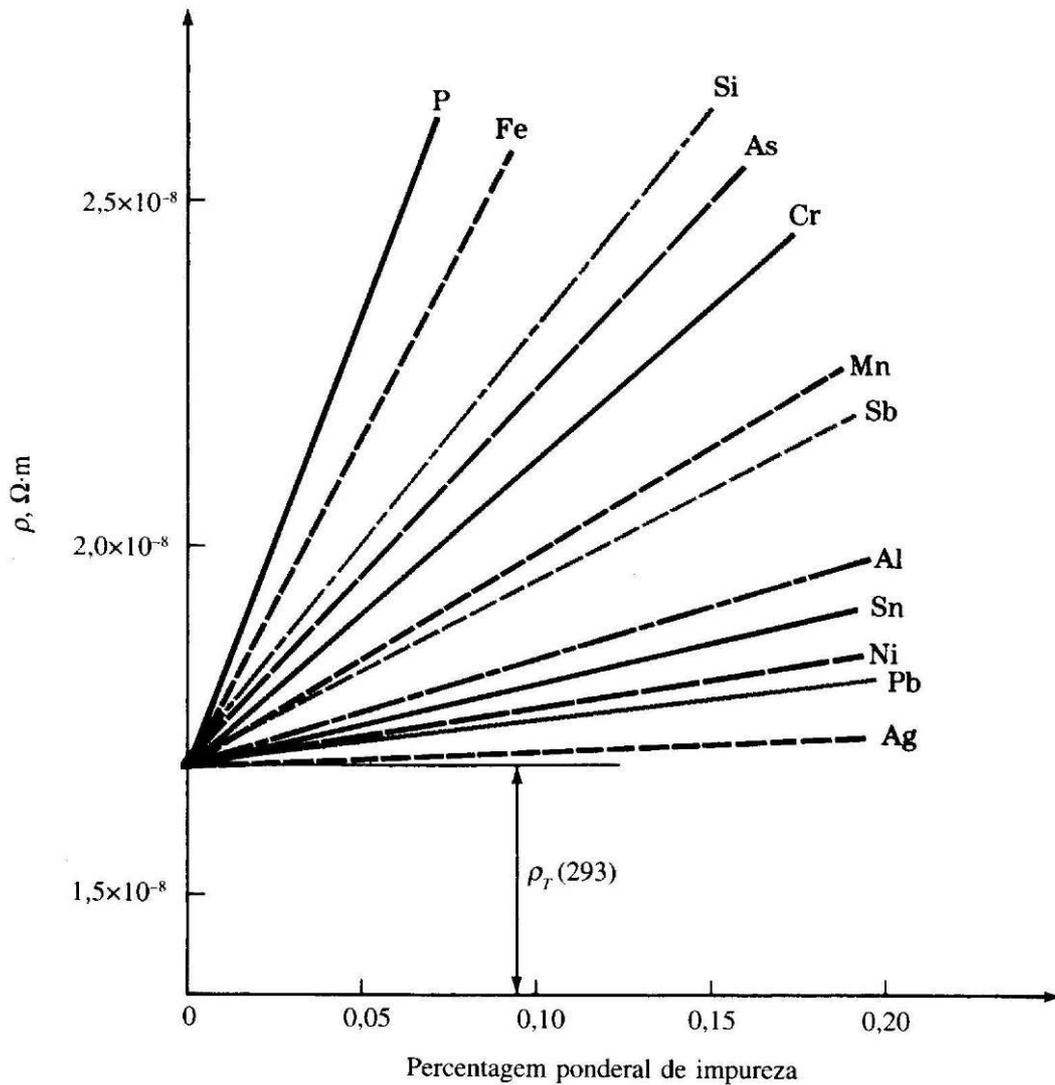


Figura 14.23 - Efeito de pequenas adições de vários elementos sobre a resistividade elétrica do cobre, à temperatura ambiente. (F. Pawlek and K. Reichel, Z. Metallkd., 47, 347 (1956).)

A adição de maiores quantidades de elementos de liga, por exemplo, 5 a 35% de zinco ao cobre, para obter latão cobre-zinco, aumenta a resistividade elétrica, isto é, faz baixar muito a condutividade elétrica do cobre puro, como se mostra na Figura 14.24.

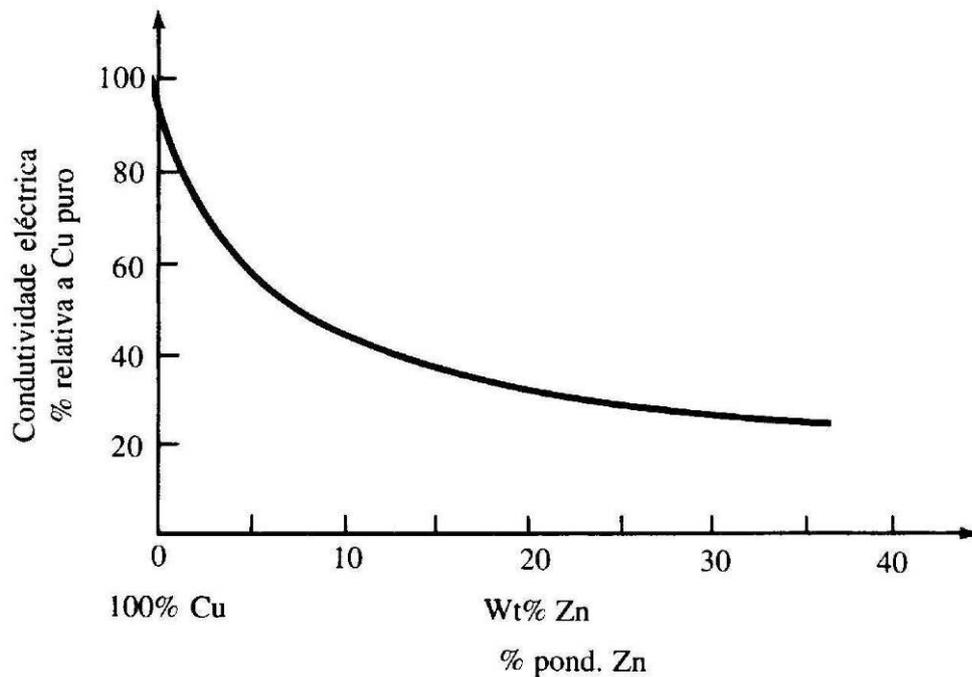


Figura 14.24 - Efeito devido a adições de zinco no cobre puro, na redução da condutividade elétrica do cobre.

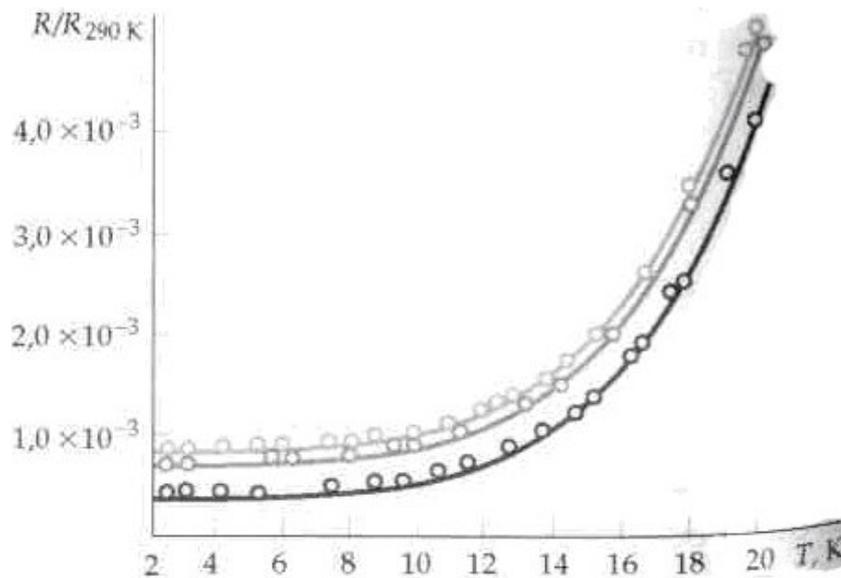


Figura 14.25 - Resistência relativa de três amostras de sódio em função da temperatura. As três curvas correspondem à mesma dependência funcional, mas as resistências são diferentes em virtude do teor de impureza de cada amostra.

A Figura 14.25 mostra as curvas típicas da variação da resistência com a temperatura para amostras de sódio metálico contendo diferentes teores de impurezas. Quando a temperatura tende a zero, ρ_t tende a zero e a resistividade tende para o valor constante ρ_i , devido às impurezas presentes.

Resumo: A presença de impurezas num metal provoca desvios em relação à regularidade perfeita da rede cristalina. Os efeitos das impurezas sobre a resistividade são aproximadamente independentes da temperatura. A resistividade de um metal contendo impurezas pode ser escrita na forma $\rho = \rho_t + \rho_i$, em que ρ_t

uma parcela devida ao movimento térmico dos íons da rede e ρ_i numa parcela associada às impurezas.

14.13 Condutividade em materiais iônicos (opcional)

Ambos os cátions e ânions em materiais iônicos possuem uma carga elétrica, e como consequência, são capazes de migração ou difusão quando um campo elétrico está presente. Portanto uma corrente elétrica resultará do movimento destes íons carregados, os quais estarão presentes em adição àquele devido a alguma mobilidade eletrônica. É claro que as migrações de ânions e cátions ocorrerão em direções opostas. A Condutividade total, σ_{total} de um material iônico é portanto equivalente à soma de ambas as contribuições, eletrônica e iônica, como se segue:

$$\sigma_{total} = \sigma_{eletrônica} + \sigma_{iônica}$$

Qualquer contribuição pode predominar dependendo do material, de sua pureza, e é claro da temperatura. Uma mobilidade μ_i pode ser associada com cada espécie iônica como segue:

$$\mu_i = n_i e D_i / k T$$

onde n_i e D_i representam respectivamente, a valência e o coeficiente de difusão de um íon particular; e , k , e T representam respectivamente a carga do elétron, a constante de Boltzmann e a temperatura absoluta em Kelvin. Portanto a contribuição iônica para a condutividade total aumenta com a temperatura, assim como a parcela de contribuição eletrônica. No entanto, apesar destas duas contribuições para a condutividade, muitos materiais iônicos se mantêm isolantes até mesmo em elevadas temperaturas.

14.8 Referências bibliográficas do capítulo

CALLISTER, W. D. Jr. **Materials science engineering: an introduction**. J. Wiley & Sons, 1997.

TIPLER, P. A. **física para cientistas e engenheiros**. V. 2. Eletricidade, magnetismo e ótica. Ed. LTC LIVROS TÉCNICOS. 4a edição. Rio de Janeiro 2000

WULFF, J.; MOFFAT, W. G.; HAYDEN, W. **Structure and properties of materials**. J. Wiley & Sons, 1965. V. 4.

VAN VLACK, Laurence Hall. **Princípio de Ciência dos Materiais**. Ed. Edgar Blucher.

Schackelford, J.F. **Ciencia de Materiais para Ingenieros**. PPH, 1995.

Exercícios

1. Quantos elétrons por unidade de volume ocupam estados de energia abaixo de 0,5eV de energia de Fermi no sódio metálico a 0K? Admitir que cada átomo fornece um elétron livre.
2. Admitindo um elétron livre por átomo, calcular a densidade numérica de elétrons livres na Ag e Au. Comparar o resultado com aqueles da Tabela 14.3.
3. Calcular a Energia de Fermi para Al, K , Sn.
4. Calcular a energia de Fermi e a Temperatura de Fermi para o Fe.
5. Demonstrar que as equações da energia de Fermi são iguais.
6. Explique os conceitos de superfície de Fermi e energia de Fermi.
7. Qual a probabilidade de um elétron de condução da prata ter energia cinética de 4,9eV na temperatura de 300K?
8. Pode um sólido ter elétrons de valência em número suficiente para resultar em um esquema de energia com bandas totalmente preenchidas e bandas totalmente vazias, e ser um condutor elétrico? Explique.
9. Das ligações iônicas, covalentes e metálicas, qual (ou quais) delas tem maior possibilidade de levar o material a se comportar como um isolante? E um semiconductor ? E um condutor?
10. A densidade de elétrons de valência nos metais é da ordem de 10^{22} elétrons por cm^3 . Por que um número tão grande de elétrons contribui tão pouco para o calor específico desses materiais? Em que condições essa contribuição se torna significativa? Por quê?
11. A energia de Fermi e o espaçamento interplanar da prata metálica são respectivamente, 5,51 eV e 2,35 Å. Mostrar que os elétrons de maior energia, a zero Kelvin, não satisfazem a condição de difração de Bragg (se o $\lambda \leq 2a$ há difração). Que energia cinética teria um elétron com a energia para ocorrer difração?
12. Considere um sólido cuja energia de Fermi seja de 5eV. Avaliar a temperatura em que a probabilidade dos elétrons estarem 0,5 eV acima da energia de Fermi seja de 1%. A temperatura ambiente (20° C), que porcentagem de elétrons está acima de E_f ?
13. Calcular a energia média dos elétrons de condução a 0 K para o cobre e para o Lítio.
14. Com a resistividade do cobre a 20°C da tabela 26.1, calcule a velocidade de Fermi, v_f , com esse resultado obtenha o percurso livre médio dos elétrons de condução para esse metal.
15. a) Demonstrar que as equações da energia de Fermi são iguais.

$$E_f = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3}; E_f = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_e)^{2/3}; E_f = 0,365 \text{ eV} \cdot \text{nm}^2 \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

- b) Explique a diferença entre os conceitos de superfície de Fermi e energia de Fermi.
- 16.** Deduzir a energia cinética média de todos os elétrons livres do cobre em termos de E_f . Determinar a velocidade média efetiva dos elétrons de valência a 0K para esse elemento.
- 17.** Que mecanismos explicam a resistividade elétrica dos metais? Qual (ou quais) dependem da temperatura?
- 18.** Por um fio de alumínio de 1mm de diâmetro passa uma corrente de 1 mA a temperatura ambiente. Calcular a velocidade de migração dos elétrons livres nesse material e comparar com a velocidade dos elétrons que a energia de Fermi. Estimar o tempo médio entre colisões para o elétron no fio.
- 19.** Qual deve ser o menor diâmetro de um fio de cobre de 8m de comprimento para que sua resistência elétrica seja de 1 ohm.
- 20.** Com a resistividade do cobre a 20°C da tabela 26.1 calcule a velocidade de Fermi, v_F , com esse resultado obtenha o percurso livre médio dos elétrons de condução para esse metal.
- 21.** Dois fios condutores elétricos, a e b, tem a mesma resistência elétrica e são feitos do mesmo material. O diâmetro de a é o dobro do diâmetro de b. Qual a razão entre seus comprimentos? Se os dois condutores estiverem conduzindo a mesma corrente elétrica, qual será a razão entre as densidades de corrente de cada um? E entre as quedas de tensão entre seus terminais? E entre os campos elétricos no interior de cada um?
- 22.** A medida da densidade do gás de elétrons livres num metal é a distância r_s , que se define como o raio da esfera cujo volume é igual ao volume disponível por elétron de condução. (a) Mostrar que $r_s = (3/4\pi n)^{1/3}$, em que n é a densidade numérica de elétrons livres. (b) Calcular r_s no cobre, dando a resposta em nanômetros.
- 23.** (a) Dados o percurso livre médio $\lambda = 0,4 \text{ nm}$ e a velocidade média $v_{\text{méd}} = 1,17 \times 10^5 \text{ m/s}$ da corrente no cobre a 300 K, calcular o valor clássico da resistividade do cobre. (b) O modelo clássico sugere que o percurso livre médio seja independente da temperatura e que $v_{\text{méd}}$ seja dependente da temperatura. Com esse modelo, qual seria λ a 100 K?
- 24.** Qual velocidade de um elétron de condução cuja energia é a de Fermi para o Al, K, Sn?
- 25.** Calcular a energia média dos elétrons de condução, na temperatura $T=0$, do (a) cobre e do (b) lítio.

26. Num gás ideal, a energia média das partículas, E_{med} , e o número N de partículas do gás estão relacionados com a pressão pela equação $PV = 2NE_{\text{med}}/3$. Use a expressão para calcular a pressão do gás de elétrons, de Fermi, no cobre. Dê o resultado em newtons por metro quadrado (Pa) e compare a pressão com a atmosférica, da ordem de 10^5 N/m^2 . (*Observação:* As unidades transformam-se pelos fatores de conversão $1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ j/m}^3$ e $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ j}$).
27. Quando se abaixa, de 300K até 4K, a temperatura de uma amostra de cobre puro, a queda de resistividade é muito maior do que a diminuição que se observa, nas mesmas condições, com amostra de liga de cobre e zinco. Por quê?
28. Na temperatura $T=273 \text{ K}$, a resistividade do Na é $4,2 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$, a do Au é $2,04 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ e a do Sn $10,6 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$. Com estes valores e com as velocidades de Fermi que foram calculadas no problema 8, determine o percurso livre médio dos elétrons de condução de cada elemento.
29. Qual a diferença entre as energias em que o fator de Fermi é 0,9 e 0,1, a 300 K, no cobre, potássio e alumínio?
30. Qual a probabilidade de um elétron de condução da prata ter a a energia cinética de 4,9 eV, a $T=300 \text{ K}$?
31. Quando um elemento de liga é adicionado ao cobre (por exemplo, Zn), a condutividade elétrica é alterada? Por quê?
32. Estimar a mobilidade dos elétrons de valência do cobre a temperatura ambiente. Essa mobilidade depende da temperatura? Por quê?
33. Explicar o conceito de massa efetiva do elétron. Por que esse conceito só tem sentido quando consideramos elétrons no interior de um cristal? Por que a massa efetiva depende da estrutura cristalina do material e, em alguns casos, até mesmo da direção cristalográfica que o elétron se desloca em um mesmo cristal?
34. Demonstre que as duas expressões para a lei de Ohm, Eq. 19.1 e 19.5, são equivalentes.
35. (a) Utilizando os dados da tabela 19.1, calcule a resistência de um cabo de alumínio de 3mm de diâmetro e 2m de comprimento. (b) Qual corrente circula se a diferença de potencial entre os extremos é 0,05V? (c) Quanto vale a densidade de corrente? (d) Qual é a magnitude de campo elétrico entre os extremos do cabo?
36. Que diferença existe entre condução iônica e condução eletrônica?
37. Se um material metálico for resfriado através da sua temperatura de fusão a uma taxa extremamente rápida, ele irá formar um sólido não-cristalino (isto é, um vidro metálico). A condutividade elétrica do metal não-cristalino será maior ou menor do que a do seu análogo cristalino? Por quê?

38. Explique sucintamente o que se deseja dizer por velocidade de arraste e mobilidade de um elétron livre.
39. (a) Calcule a velocidade de arraste dos elétrons no germânio à temperatura ambiente e quando a magnitude do campo elétrico é de 1000 V/m. (b) Sob essas circunstâncias, quanto tempo um elétron leva para se deslocar transversalmente através de uma distância de 25 mm de crista?
40. Sabe-se que um semiconductor do tipo n possui uma concentração eletrônica de $3 \times 10^{18} m^{-3}$. Se a velocidade de arraste do elétron é de 100 m/s em um campo elétrico de 500 V/m, calcule a condutividade do material.
41. A partir da Figura 19.9, estime o valor de A na equação 19.11 para o zinco como impureza nas ligas cobre-zinco.

$$A = \frac{\rho_i}{c_i(1 - c_i)}$$

c_i	$1 - c_i$	$\rho_{total}(\Omega\text{-m})$	$\rho_i(\Omega\text{-m})$	$A(\Omega\text{-m})$
0.10	0.90	3.9×10^{-8}	2.2×10^{-8}	2.44×10^{-7}
0.20	0.80	5.3×10^{-8}	3.6×10^{-8}	2.25×10^{-7}
0.30	0.70	6.15×10^{-8}	4.45×10^{-8}	2.12×10^{-7}

Pode-se observar que conforme aumenta o valor de ' c_i ' o valor de 'A' decresce.

42. Qual o efeito do aumento da T e aumento da concentração de impurezas na condutividade elétrica dos isolantes? E nos materiais condutores, qual o efeito?
43. A gente fez a suposição de que a banda de condução está vazia num sólido iônico e em um sólido covalente, Por quê?
44. Como você aumentaria a resistividade elétrica de um sólido, quais as medidas praticas você poderia adotar?
45. Para Conduzir 10A com uma queda de tensão de 0,5 por metro, que diâmetro devem ter os arames de a) Prata b) Cobre c) Latão Amarelo d) Aço Inox tipo 301. (Você deve usar a Tabela 14.5).
46. Suponha que você precise de um isolante termico com alta condutividade eletrica. Qual material você recomendaria? É possível obter esse material?
47. Quais as variáveis que determinam o tempo de relaxação? E de que forma?
48. Defina as regras de Matthiessen para resistividade.
49. Materiais condutores são classificados em dois grandes grupos: aqueles de alta condutividade e aqueles de alta resistividade, de exemplos desses metais e quais são as aplicações mais comuns de ambos.

50. Materiais condutores são classificados em dois grandes grupos: aqueles de alta condutividade e aqueles de alta resistividade, de exemplos desses metais e quais são as aplicações mais comuns de ambos.

Anexo I

Unidades SI derivadas com nomes e símbolos especiais.

Grandezas	Nomes	Símbolo	Expressões em outras unidades SI	Expressões em unidades SI básicas
Frequência	hertz	Hz		s ⁻¹
Força	newton	N		m·kg·s ⁻²
Pressão	pascal	Pa	N·m ⁻²	m ⁻¹ ·kg·s ⁻²
Energia, trabalho, quantidade de calor	joule	J	N·m	m ² ·kg·s ⁻²
Potência	watt	W	J·s ⁻¹	m ² ·kg·s ⁻³
Quantidade de eletricidade carga elétrica	coulomb	C		s·A
Potencial elétrico força eletromotriz	volt	V	W·A ⁻¹	m ² ·kg·s ⁻³ ·A ⁻¹
Resistência elétrica	ohm	Ω	V·A ⁻¹	m ² ·kg·s ⁻³ ·A ⁻²
Capacidade elétrica	farad	F	C·V ⁻¹	m ⁻² ·kg ⁻¹ ·s ⁴ ·A ²
Fluxo magnético	weber	Wb	V·s	m ² ·kg·s ⁻² ·A ⁻¹
Indução magnética	tesla	T	Wb·m ⁻²	kg·s ⁻² ·A ⁻¹
Indutância	henry	H	Wb·A ⁻¹	m ² ·kg s ⁻² ·A ⁻²

Anexo II

Formulário.

$\eta(E) = \frac{L^3}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{3}{2}}$	$n(E) = \int_0^E N(E) dE$
$E = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} k^2 = \frac{\hbar^2}{8ma^2} h_x^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} h_x^2 \rightarrow \hbar = \frac{h}{2\pi}$	$N(E) = \frac{L^3}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$
$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 R^2}{2mL^2}$	$N_v(E) = \frac{N(E)}{L^3}$
$N_v^t(E) = 2N_v(E)$	$N_v(E) = \frac{N(E)}{L^3}$
$N_e = \int_0^{E_F} N^t(E) dE$	$N_e = \frac{L^3}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E_F^{\frac{3}{2}}$

$E_f = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N_e}{V} \right)^{\frac{2}{3}}$	$f(E) = \frac{1}{e^{\left[\frac{E-E_f}{kT} \right]} + 1}$
$I = qnAV_d$	$\lambda = V_{med} \tau$
$\rho = \frac{E}{n_e e V_d}$	$\rho = \frac{m_e V_{med}}{n_e e^2 \lambda}$
$V_d = \frac{eE}{m} \tau$	$\rho = \frac{m_e}{n_e e^2 \tau}$
$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{particulas / mol}$	$E = \frac{V}{l}$
$E_f = kT_f$	$\sigma = n e \mu_e + p e \mu_b$
$1\text{eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{J}$	$\sigma = p e \mu_b$
$\sigma = \frac{1}{\rho}$	$\Delta Q = qnAV_d \Delta t$