



SEARA DA CIÊNCIA

CURIOSIDADES DA FÍSICA

José Maria Bassalo



Condutores, Não-Condutores (Isolantes) e Semicondutores.

As propriedades condutoras, não-condutoras e semicondutoras dos sólidos são estudadas por intermédio da Teoria de Bandas, uma parte da então Física do Estado Sólido, hoje denominada de Física da Matéria Condensada. Graças a esse estudo, houve o desenvolvimento da miniaturização dos componentes eletrônicos e, como consequência, da Tecnologia Eletrônica dos aparelhos de lazer e de trabalho de nosso mundo atual. A seguir, veremos como ocorreu esse estudo.

O artigo pioneiro e fundamental da Teoria de Bandas foi escrito pelo físico suíço-norte-americano Felix Bloch (1905-1983; PNF, 1952), em 1928 (*Zeitschrift für Physik* 52, p. 555). Em seu trabalho, Bloch assumiu que os elétrons se movimentam no condutor metálico sob a ação de um potencial periódico uni-dimensional, muito maior do que a energia cinética daqueles elétrons através do metal. Usando esse método – conhecido como *ligações fortes* (“tight-binding”) –, Bloch resolveu a Equação de Schrödinger (vide verbete nesta série) por intermédio da Análise de Fourier e da Teoria de Grupos, descobrindo com isso o hoje famoso Teorema de Bloch. Segundo esse Teorema, a função de onda tridimensional [$\psi(\vec{r})$] [hoje conhecida como função (estado) de Bloch] de um elétron em um auto-estado de energia em uma rede periódica perfeita tem a forma do produto de uma onda plana [$\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})$] por uma função periódica [$u(\vec{r}+\vec{a})=u(\vec{r})$], ou seja: $\psi(\vec{r})=u(\vec{r}) \times \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})$. Nessa expressão, \vec{a} é o período da rede, \vec{k} é o *vetor de onda do cristal*, e \vec{r} é a coordenada do elétron. É oportuno registrar que, um pouco antes de Bloch, ainda em 1928 (*Zeitschrift für Physik* 48, p. 530), E. Witner e Léon Rosenfeld (1904-1974) chegaram a essa mesma função ao estudarem o *efeito fotoelétrico* (vide verbete nesta série). Contudo, eles não chegaram a aplicá-la no problema da condução eletrônica nos metais, como fez Bloch. Com efeito, com essa função, Bloch mostrou existir uma relação entre a *condutividade elétrica* (σ) e a temperatura absoluta T, para baixas temperaturas. É também oportuno registrar que Bloch usou em seu trabalho, para obter a *Equação Integral de Bloch*, a famosa *Equação de Transporte de Boltzmann*, que havia sido deduzida pelo físico austríaco Ludwig Edward Boltzmann (1844-1906), em 1871 (*Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien, Vienne* 63, pgs.397; 679; 712), ao estudar a evolução temporal da *distribuição de velocidades de Maxwell* (vide verbete nesta série).

Um outro trabalho importante para o desenvolvimento da Teoria de Bandas foi o realizado pelo físico germano-norte-americano Hans Albrecht Bethe (1906-2005;PNF, 1967), também, em 1928 (*Annalen der Physik* 87, p. 55). Quando estava fazendo seu Doutorado na *Universidade de Munique* com o físico alemão Johannes Wilhelm Sommerfeld (1868-1951), Bethe recebeu deste o tema de sua Tese, qual seja, o estudo do espalhamento de elétrons em cristais, já que era um assunto de fronteira desde que os físicos norte-americanos Clinton Joseph Davison (1881-1958; PNF, 1937) e Lester Halbert Germer (1896-1971), em 1927 (*Physical Review* 30, p. 705), haviam comprovado a hipótese ondulatória deBroglieana do elétron, ao observarem a difração de elétrons em cristais (ver verbete nesta série). Como a difração máxima observada experimentalmente por Davison e Germer não correspondia às energias previstas teoricamente, Sommerfeld sugeriu então a Bethe que tentasse explicar essa discrepância.

Para explicar a discordância existente, Bethe utilizou o método desenvolvido por seu sogro, o físico alemão Paul Peter Ewald (1888-1985), em 1917 (*Handbuch der Physik* 24, p. 191), em seu estudo sobre a interferência de raios-X por cristais. É interessante registrar que Ewald desenvolveu a idéia de que os cristais devem apresentar uma estrutura espacial, quando defendeu seu Doutorado, em 1912, na *Universidade de Munique*, também sob a orientação de Sommerfeld (vide verbete nesta série). Desse modo, ao considerar que os elétrons (com energia potencial negativa em um metal), têm energia cinética maior dentro do que fora do mesmo, com conseqüente diminuição de seu comprimento de onda deBroglieano, Bethe conseguiu explicar a discrepância acima referida. Além do mais, Bethe estudou, também, o fenômeno da “reflexão seletiva”, pela qual

os elétrons incidindo em um metal, em certos intervalos de energia, são completamente refletidos. Esse efeito teve a explicação de Bethe, ao utilizar (baseado na idéia de Ewald) uma aproximação de *ligação fraca* (“weak-binding”) para tratar a função de onda do elétron em um cristal de estrutura periódica, chegando desse modo e de maneira independente, à mesma expressão obtida por Bloch, vista acima.

Ainda em sua Tese de Doutorado, Bethe demonstrou que para determinadas direções de incidência e para certos intervalos de energia do elétron, não se podiam construir soluções para sua propagação através do cristal. Contudo, a conexão desses intervalos com as chamadas bandas proibidas só foi encontrada mais tarde, em 1930, pelo físico norte-americano Philip McCord Morse (1903-1985), conforme veremos mais adiante. Muito embora o conceito de banda proibida estivesse implícito nos cálculos de Bethe, ele não conseguiu explicitá-lo em sua Tese.

Uma nova contribuição à Teoria de Bandas foi dada pelo físico inglês Rudolf Ernest Peierls (1907-1995) quando realizou seu trabalho de Doutorado com o físico alemão Werner Karl Heisenberg (1901-1976; PNF, 1932), em Leipzig, a partir de 1928. Inicialmente, Heisenberg propôs como tema para a Tese de Peierls o estudo da condutividade, partindo da função de onda para um sistema de muitos elétrons, a fim de considerar a interação elétron-elétron, uma vez que, no trabalho de Bloch acima referido, a função de onda do elétron único por ele considerado, não permitia incorporar essa interação. Contudo, como Peierls não acreditasse que o modelo de multi-elétrons proposto por Heisenberg pudesse explicar a condutividade, Heisenberg sugeriu-lhe, então, o estudo das anomalias do *Efeito Hall* (EH).

Conforme vimos em verbete desta série, em outubro de 1879, o físico norte-americano Edwin Herbert Hall (1855-1938) realizou na *Universidade Johns Hopkins*, nos Estados Unidos da América do Norte, uma experiência na qual observou que quando uma longa lâmina de ouro (Au), percorrida longitudinalmente por uma corrente elétrica I , é colocada normalmente às linhas de força de um campo de indução magnética \vec{B} constante, surge, entre as laterais dessa mesma lâmina, uma diferença de potencial V_H , dada por: $V_H = I R_H$, onde R_H ficou conhecida como resistência Hall. Muito embora essa voltagem concorde com alguns resultados experimentais envolvendo álcalis e certos metais [cobre (Cu), Au, prata (Ag), chumbo (Pb), paládio (Pd) e manganês (Mn)], no entanto, em outros metais [por exemplo, o bismuto (Bi)], há diferenças acentuadas em sua intensidade, assim como o sinal aparecia trocado. Além do mais, foi observado que V_H variava com o módulo de \vec{B} e com a temperatura absoluta T . É oportuno registrar que essas anomalias não haviam sido explicadas pela teoria semi-clássica dos metais desenvolvida por Sommerfeld, em 1927-1928. [Para maiores detalhes sobre essa teoria, bem como da Teoria de Bandas tratada neste verbete, ver os textos: Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley and Sons, 1971); John Michael Ziman, *Principles of the Theory of Solids* (Cambridge University Press, 1972); Rogério César de Cerqueira Leite e Antônio Rubens Britto de Castro, *Física do Estado Sólido* (Editora Edgard Blücher Ltda., 1978); Sílvio Roberto A. Salinas, *Cadernos de História e Filosofia da Ciência* 3, p. 28 (1982); e L. H. Hoddeson, G. Baym and M. Eckert, *Reviews of Modern Physics* 59, p. 287 (1987)].

Assim, para estudar as anomalias do EH, Peierls considerou, em 1929 (*Zeitschrift für Physik* 53, p. 255; *Physikalische Zeitschrift* 30, p. 273), que a variação temporal dos componentes do pacote de ondas de um elétron em campos elétrico e magnético é dada pela *força de Lorentz* (vide verbete nesta série). Nesses artigos, Peierls generalizou o trabalho de Bloch de 1928 (que havia tratado o pacote de ondas do elétron como Gaussiano), ao assumir que a velocidade de grupo (v_g) do elétron de energia (E), é dada por: $v_g = dE/dk$, onde k é o módulo do *vetor de onda* (\vec{k}) do cristal (também conhecido como *número de ondas*), sendo $\hbar \vec{k} = \vec{p}$, o *momentum linear* do elétron. Peierls mostrou ainda que v_g decresce com k , em completo desacordo com a hipótese do elétron livre; esse resultado significava dizer que o elétron se comportava como possuindo uma “massa efetiva” (m^*), dada por: $m^* = (\hbar)^2 [d^2E(k)/dk^2]$, que pode ser negativa, em virtude da forma da função $E(k)$. Desse modo, incluindo as colisões elétron-rede em sua generalização do trabalho de Bloch, Peierls explicou o EH.

Em virtude da viagem de Heisenberg a Chicago, nos Estados Unidos, na primavera de 1929, Peierls viajou então para Munique (recomendado por Heisenberg), para concluir seu Doutorado com o físico austro-norte-americano Wolfgang Pauli Junior (1900-1958; PNF, 1945). Como já havia trabalhado em problemas de Física do Estado Sólido, Pauli sugeriu-lhe que estudasse a condução de calor em sólidos não-metálicos, isto é, isolantes. Desse modo, em outubro de 1929, Peierls conclui sua Tese de Doutorado, na qual fez uma análise crítica sobre o comportamento das vibrações da rede (“lattice”) em equilíbrio térmico e em baixas temperaturas. Além do mais, ao introduzir o conceito de *processo Umklapp*, encontrou que em um material puro, a conservação do *momentum* ($\vec{p} = \hbar \vec{k}$) do cristal que decorre da vibração da rede, implica que a condutividade térmica cresce

exponencialmente com o decréscimo de T . É interessante destacar que o *processo Umklapp* (do alemão: girar sobre) ou simplesmente *processo-U*, ocorre quando na interação entre os *quanta* da excitação acústica do cristal (mais tarde chamados de fônons), os seus *momenta* ($\hbar \vec{k}_1, \hbar \vec{k}_2, \hbar \vec{k}_3$) satisfazem à relação: $\hbar \vec{k}_1 + \hbar \vec{k}_2 = \hbar \vec{k}_3 + \hbar \vec{g}$, onde \vec{g} é o *vetor de onda de rede recíproco*. No caso em que $\vec{g} = \mathbf{0}$, tem-se o *processo normal* ou *processo - N*. Destaque-se, também, que Peierls publicou os resultados de sua Tese ainda em 1929 (*Annales de Physique Leipzig* 3, p. 1055).

Ainda como resultado de sua Tese de Doutorado, em 1930 (*Annales de Physique Leipzig* 4, p. 121), Peierls usou as idéias que desenvolveu nessa Tese para estudar os metais. No entanto, diferentemente de Bloch (que havia considerado as vibrações da rede em equilíbrio térmico), Peierls escreveu equações de Boltzmann (acopladas) tanto para elétrons quanto para as vibrações acústicas cristalinas, bem como considerou os dois casos limites – *ligação forte* (“tight”) e *ligação fraca* (“weak”) – para os elétrons nos sólidos. Além disso, admitiu, pela primeira vez, a aproximação de “ion rígido” para descrever a interação elétron-íon. Como resultado desse trabalho, Peierls demonstrou haver *descontinuidades* (“gaps”) no espectro de energia [$E = (\hbar k)^2 / (2m)$] dos elétrons livres em um cristal sujeito a um potencial periódico fraco, em pontos para os quais tem-se: $\mathbf{k} \cdot \mathbf{a} = \pm n \pi$, onde a é a periodicidade do cristal e n é um número inteiro. Note-se que os “gaps” acima referidos já haviam sido observados por M. J. O. Strutt, em 1928 (*Annalen der Physik* 86, p. 319) ao utilizar as funções de Mathieu (FM) [descobertas pelo matemático francês Emile Léonard Mathieu (1835-1890), em 1868, ao estudar as vibrações de uma membrana elíptica usando coordenadas cilíndricas elípticas] para o potencial senoidal de uma dimensão.

A presença de descontinuidades no espectro de energia de elétrons sob potenciais periódicos foi também observada por Morse, como afirmamos acima. Vejamos de que maneira. No verão de 1929, Morse trabalhava no *Bell Laboratory*, sob a orientação de Davisson, que lhe pediu que analisasse o resultado das experiências que ele fizera, juntamente com Germer, sobre a difração de elétrons em superfícies metálicas. Em seu trabalho, Morse começou examinando as soluções gerais da Equação de Schrödinger (ES) para o elétron em um potencial periódico. Assim, usando equações análogas às empregadas por Bethe em sua Tese de Doutorado, e considerando o potencial tri-dimensional a que o elétron está sujeito no interior de um metal, como uma soma de funções senoidais, Morse obteve soluções da ES por intermédio das FM, seguindo o trabalho de Strutt, de 1928. Desse modo, em 1930 (*Physical Review* 35, p. 1310), Morse demonstrou um importante resultado: *A variação periódica do potencial dentro do cristal, cria bandas proibidas (grifo meu) de energia mesmo para elétrons com energia maior que a máxima energia potencial*.

A Teoria de Bandas de Peierls-Morse foi generalizada pelo físico francês Léon Nicolas Brillouin (1889-1979), ao considerar os sólidos como tri-dimensionais. Com efeito, ainda em 1930 (*Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* 191, pgs. 198; 292; *Journal de Physique et le Radium* 1, p. 377), ele demonstrou que as superfícies de descontinuidades [no diagrama de E versus k] para elétrons quase-livres, formam poliedros no espaço dos momentos lineares ($\vec{p} = \hbar \vec{k}$) – as famosas zonas de Brillouin. Demonstrou, também, que cada zona correspondia a um estado atômico individual. Nesse diagrama, ao usar o valor da “massa efetiva” (m^*) do elétron, verificou que ela poderia ser negativa, em virtude da forma da função $E(k)$, conforme falamos anteriormente. É interessante observar que, em 1933 (*Physical Review* 43, p. 804), os físicos norte-americanos Frederick Seitz (1911-2008) Eugene Paul Wigner (1902-1955; PNF, 1963) (de origem húngara) fizeram um estudo sobre a estrutura de bandas do sódio (Na), no qual introduziram um novo conceito de *célula de rede primitiva* (“primitive lattice cell”), assim definida: 1) a partir de um dado ponto da rede, constroem-se linhas ligando esse ponto a todos os pontos vizinhos; 2) no ponto médio dessas linhas e normais às mesmas traçam-se novas linhas ou planos. O menor volume envolvido nessa construção passou a ser conhecido como célula de Wigner-Seitz correspondente a uma zona de Brillouin. Esse novo conceito de cela juntou-se aos demais conhecidos: *cúbico de corpo-centrado* [BBC (“body-centered cubic”)] e *cúbico de face-centrada* [FCC (“face-centered cubic”)].

Um outro aspecto do comportamento de elétrons em metais foi obtido pelos físicos, o alemão Ralph de Laer Krönig (1904-1995) e o inglês Sir William George Penney (1909-1991), em 1931 (*Proceedings of the Royal Society of London* A130, p. 499), ao encontrarem a solução analítica para um modelo uni-dimensional de um potencial de poço quadrado. Nessa solução, eles obtiveram uma relação entre a estrutura de bandas e o espectro de energia dos estados quânticos de elétrons em cristais. Note-se que esse tipo de potencial já havia sido estudado no contexto da Física Clássica por Strutt e pelo físico holandês Balthasar van der Pol (1889-1959), em 1928 (*Philosophical Magazine* 5, p. 18).

Em 1931 e 1932 (*Proceedings of the Royal Society of London* A133; A134, pgs. 458; 277), o físico norte-americano Alan Harris Wilson (n.1906) deu novas contribuições para o desenvolvimento da Teoria de

Bandas, enquanto participava do grupo de Heisenberg, em Leipzig. Com efeito, ao estudar os trabalhos de Bloch e de Peierls, Wilson percebeu que o trabalho de Bloch (no qual os elétrons fortemente ligados poderiam mover-se através do metal), sugeria que todos os sólidos pudessem ser metais. Por outro lado, os trabalhos de Peierls sobre o *Efeito Hall* (EH) indicavam, explicitamente, que uma banda cheia não conduzia corrente elétrica. Desse modo, e ainda baseado nos trabalhos de Bloch e Peierls, Wilson desenvolveu a idéia de que elétrons quase-livres, como os da banda de valência (ver verbete nesta série) em átomos simples, poderiam formar camadas abertas ou fechadas. Além do mais, chegou ao curioso resultado de que assim como é possível obter condução com elétrons ligados, é possível, também, obter condução com elétrons livres.

Em consequência de suas pesquisas, Wilson fez a distinção clara entre condutores e não-condutores (isolantes), definindo-os, respectivamente, como sólidos que a banda de energia parcialmente cheia e, completamente cheia de elétrons, elétrons esses que obedecem ao Princípio da Exclusão de Pauli, de 1925 (vide verbete nesta série), e à Estatística de Fermi-Dirac, de 1926 (vide verbete nesta série). Ainda para Wilson, os sólidos na Natureza, situados entre esses dois tipos – os chamados semicondutores – têm as bandas de energia ou quase cheias (ou quase vazias). É interessante ressaltar que a primeira evidência da existência de semicondutores ocorreu, em 1927, quando H. J. Seeman observou que o silício (Si) metálico, quando recoberto com uma camada de óxido, apresentava um aumento de condutividade. Logo depois, em 1928 (*Handbuch der Physik* 13, p. 1), o físico alemão Eduard Grüneisen (1877-1949) afirmou que, nesse tipo de sólido, a resistividade elétrica variava com o inverso da temperatura absoluta (T). Por fim, em 1931, A. Schulze confirmou a observação de Seeman.

Muito embora Bloch tivesse (desde 1928, quando defendeu seu Doutorado), uma outra opinião sobre a classificação dos sólidos com relação à condutividade elétrica, qual seja, a de que a diferença entre condutores e isolantes era apenas quantitativa, pois dependia somente da facilidade com que um elétron poderia saltar de um átomo para outro, logo se convenceu das idéias de Wilson, as quais sumarizou-as em um trabalho publicado, também, em 1931 (*Physikalische Zeitschrift* 32, p. 881). Neste trabalho, além de apresentar a diferença entre condutor e isolante, Bloch demonstrou que a presença de impurezas em um semicondutor faz aparecerem níveis de energia na banda proibida. Ainda nesse trabalho, Bloch calculou o estado de energia da banda de onda s.

Em seus trabalhos sobre a condutividade elétrica nos sólidos, realizados em 1931 e vistos acima, Wilson estudou as propriedades condutiva e óptica do óxido cúprico (CuO). Nesse estudo, ele observou que, enquanto esse óxido apresentava uma banda de energia para absorção óptica como sendo em torno de 2 Volts, a sua energia de excitação elétrica era de apenas 0,6 Volts. Em vista disso, concluiu que essa “condutividade elétrica era devida à presença de impurezas”. Assim, para Wilson, tal condutividade era devida ao elétron associado à impureza, cuja energia situava-se na banda proibida próxima à banda de condução, de modo que tal elétron poderia ser excitado termicamente até essa banda. Também nesses trabalhos, Wilson apresentou alguns resultados pioneiros. Por exemplo, calculou pela primeira vez as funções de onda e os estados de energia da banda de onda p (Bloch havia calculado da onda s, conforme vimos acima); com isso, demonstrou que o estado condutor dos alcalinos terrosos era devido à superposição (“overlapping”) entre os estados de energia das ondas s e p. Além disso, e também de modo pioneiro, tratou os estados desocupados na banda de valência (estados esses que se formam em consequência da saída de elétrons dessa banda para a banda de condução) como estados de energia dos elétrons. Note-se que as denominações de onda s (“sharp”) e p (“principal”) foram dadas pelos espectroscopistas, e correspondem, respectivamente, a $l = 0$ e $l = 1$, com l significando o “número quântico orbital”. [Oswald H. Blackwood, Thomas H. Osgood e Arthur E. Ruark, *Introdução à Física Atômica* (Editora Globo, 1960).]

É importante observar que foi Heisenberg quem, ainda em 1931 (*Annales de Physique Leipzig* 10, p. 888), tratou esses estados desocupados como *buracos* (“holes”) e com existência própria, isto é, uma entidade física carregada positivamente. Com efeito, ao descrever um *buraco* (“lacuna”) por intermédio de uma função de onda complexa, Heisenberg demonstrou que as “vacâncias” (“lacunas”) próximas ao topo da banda de valência, se comportavam exatamente como se fossem elétrons carregados positivamente, sob a ação de um campo elétrico externo. Note-se que o conceito de *buraco* (“lacuna” ou “vacância”) utilizado por Heisenberg não era novo em Física, já que o físico inglês Paul Adrien Maurice Dirac (1902-1984; PNF, 1933) o havia formulado, em 1930 (*Proceedings of the Royal Society of London* A133, p. 360), em seu famoso “mar” de elétrons com energia negativa seus trabalhos sobre a Teoria Quântica do Elétron (ver verbete nesta série).

Concluindo este verbete, é oportuno registrar que a Teoria de Bandas de Bloch-Peierls-Morse-Wilson-Heisenberg deu ensejo ao estudo dos *doadores e receptores*, base para a construção dos transistores semicondutores, em 1947 e 1948 (vide verbete nesta

série), e, com eles, a Revolução Tecnológica que aconteceu a partir da segunda metade do Século 20.



ANTERIOR

SEGUINTE