Teoria de Bandas – 1
Elétrons Livres

CF086 - Introdução a Física do Estado Sólido 1

Introdução

- Para iniciar a investigação da contribuição eletrônica para as propriedades físicas relevantes, vamos considerar elétrons livres, sujeitos apenas ao princípio de exclusão. Nenhuma outra interação é considerada.

- Elétrons são sujeitos à estatística de Fermi-Dirac.

- Este modelo é chamado modelo de Sommerfeld. Também é conhecido como modelo de gás de elétrons livres.

Gás de Elétrons Livres em $T = 0$

- Vamos começar considerando $T = 0$.
- Temos N elétrons em um volume V. Cada um segue a eq. de Schrodinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

- Condições de contorno: Born – von Karman:

$$\psi(x, y, z + L) = \psi(x, y, z)$$
$$\psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z)$$
$$\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y, z)$$

Gás de Elétrons Livres em $T = 0$

- Note que $V = L^3$.
- Soluções:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

- Energia:

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar k^2}{2m}$$

Gás de Elétrons Livres em $T = 0$

- $\vec{k}$ tem conexão com momento do elétron, já que, de $\vec{p} = -i\hbar\nabla$, sai $\vec{p} = \hbar\vec{k}$. As soluções são autoestados de momento.

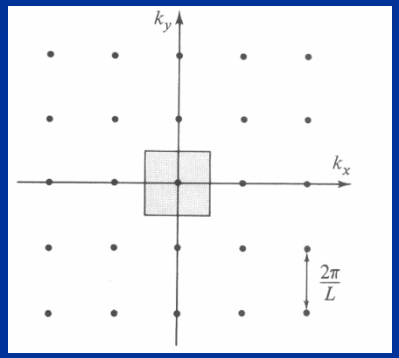
- $\vec{k}$ é um vetor de onda, e $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, onde λ é o comprimento de onda do elétron. Das condições de contorno sai que

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L} \quad , \qquad k_y = \frac{2\pi n_y}{L} \quad , \qquad k_z = \frac{2\pi n_z}{L}$$

- onde $n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z}$.

Gás de Elétrons Livres em $T = 0$

- Cada valor de $\vec{k}$ ocupa um "volume" $\frac{2\pi}{L}$ em 1D, e $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ em 3D.

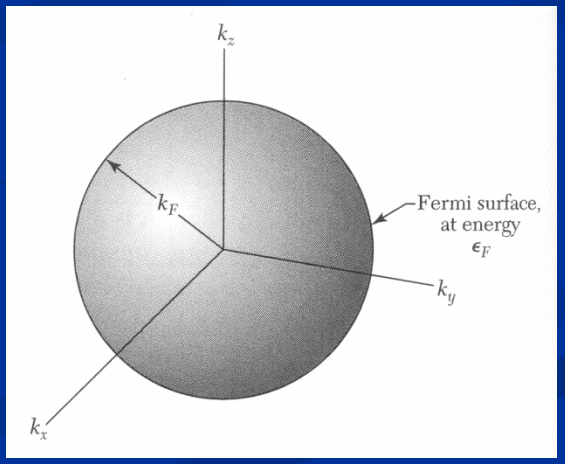


- Densidade de estados: $\mathcal{D}(k) = \frac{V}{(2\pi)^3}$

Gás de Elétrons Livres em $T = 0$

- Estado fundamental em $T = 0$: elétrons são colocados em níveis com energia a partir de $E = 0$ até um valor máximo, chamado de E_F, ou energia de Fermi.
- Como há muitos níveis, o "volume" ocupado no espaço $\vec{k}$ por todos eles forma uma esfera, a esfera de Fermi.
- O volume da esfera de Fermi vale

$$V_F = \frac{4\pi}{3} k_F^3$$



- $\vec{k}_F$: vetor de onda de Fermi.

Gás de Elétrons Livres em $T = 0$

- Na esfera de Fermi, há N_k valores diferentes de $\vec{k}$, dados por

$$N_k = \left(\frac{4\pi}{3}\, k_F^3\right)\frac{V}{(2\pi)^3} = \frac{k_F^3}{6\pi^2}\, V$$

- Cada nível acomoda dois elétrons. Logo, o número de elétrons fica

$$N = 2N_k = \frac{k_F^3}{3\pi^2}\, V$$

- de onde sai

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

Gás de Elétrons Livres em $T = 0$

- Momento de Fermi: momento do elétron mais energético:

$$\vec{p}_F = \hbar \vec{k}_F$$

- Energia de Fermi:

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

- Velocidade de Fermi:

$$v_F = \frac{p_F}{m}$$

Gás de Elétrons Livres em $T = 0$

- Energia do estado fundamental: soma de todas as energias dos elétrons dentro da esfera de Fermi.

$$E = 2 \sum_{k \leq k_F} \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

- Fator 2: spin. N é grande $\rightarrow$ usar densidade de estados:

$$E = \frac{\hbar^2}{m} \int_0^{k_F} \int_\Omega \frac{V}{(2\pi)^3} k^2 \, k^2 dk \, d\Omega = \frac{\hbar^2}{m} \frac{V}{10\pi^2} k_F^5$$

Gás de Elétrons Livres em $T = 0$

- Energia por elétron:

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} E_F$$

- Temperatura de Fermi T_F:

$$E_F = k_B T_F$$

- Assim,

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} k_B T_F$$

Gás de Elétrons Livres em $T = 0$

- Alguns valores:

FERMI ENERGIES, FERMI TEMPERATURES, FERMI WAVE VECTORS, AND FERMI VELOCITIES FOR REPRESENTATIVE METALS[a]

ELEMENT	r_s/a_0	ε_F	T_F	k_F	v_F
Li	3.25	4.74 eV	5.51×10^4 K	1.12×10^8 cm^{-1}	1.29×10^8 cm/sec
Na	3.93	3.24	3.77	0.92	1.07
K	4.86	2.12	2.46	0.75	0.86
Rb	5.20	1.85	2.15	0.70	0.81
Cs	5.62	1.59	1.84	0.65	0.75
Cu	2.67	7.00	8.16	1.36	1.57
Ag	3.02	5.49	6.38	1.20	1.39
Au	3.01	5.53	6.42	1.21	1.40
Be	1.87	14.3	16.6	1.94	2.25
Mg	2.66	7.08	8.23	1.36	1.58
Ca	3.27	4.69	5.44	1.11	1.28
Sr	3.57	3.93	4.57	1.02	1.18
Ba	3.71	3.64	4.23	0.98	1.13
Nb	3.07	5.32	6.18	1.18	1.37
Fe	2.12	11.1	13.0	1.71	1.98
Mn	2.14	10.9	12.7	1.70	1.96
Zn	2.30	9.47	11.0	1.58	1.83
Cd	2.59	7.47	8.68	1.40	1.62
Hg	2.65	7.13	8.29	1.37	1.58
Al	2.07	11.7	13.6	1.75	2.03
Ga	2.19	10.4	12.1	1.66	1.92
In	2.41	8.63	10.0	1.51	1.74
Tl	2.48	8.15	9.46	1.46	1.69
Sn	2.22	10.2	11.8	1.64	1.90
Pb	2.30	9.47	11.0	1.58	1.83
Bi	2.25	9.90	11.5	1.61	1.87
Sb	2.14	10.9	12.7	1.70	1.96

[a] The table entries are calculated from the values of r_s/a_0 given in Table 1.1 using $m = 9.11 \times 10^{-28}$ grams.

Gás de Elétrons Livres em $T = 0$

- Note que T_F não é a temperatura do gás ($T = 0, T_F \sim 10^4$ K).

- Pressão em $T = 0$ (demonstrar):

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_N = \frac{2}{3}\frac{E}{V}$$

- Compressibilidade isotérmica e módulo de bulk ($T = 0$):

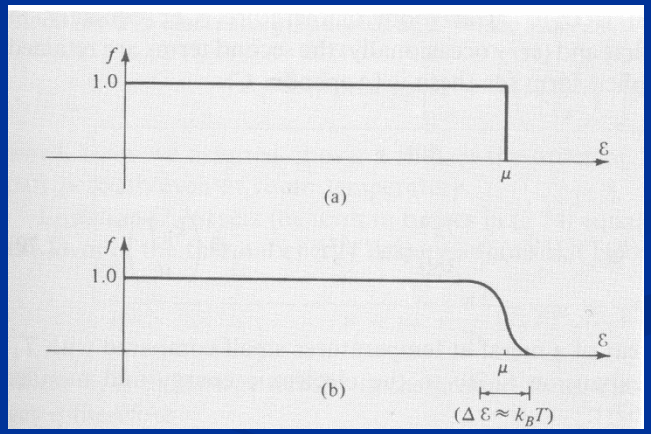
$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{3}{5P} = \frac{3}{2}\frac{V}{N}\frac{1}{E_F}$$

$$B = \frac{1}{\kappa_T} = \frac{2}{3}\frac{N}{V}E_F$$

Propriedades Termodinâmicas

- Vamos considerar agora a influência da temperatura. Precisamos da distribuição de Fermi-Dirac:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1}$$



- $f(\epsilon)$: probabilidade de encontrar um férmion com energia $\epsilon(\vec{k})$. μ: potencial químico. $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

Propriedades Termodinâmicas

- Em $T = 0$, temos

$$f(\epsilon) = \begin{cases} 1, & \epsilon > \mu \\ 0, & \epsilon > \mu \end{cases}$$

- Além disso, em $T = 0$ todos os níveis até E_F estão ocupados, de modo que

$$f(\epsilon) = \begin{cases} 1, & \epsilon > E_F \\ 0, & \epsilon > E_F \end{cases}$$

- Com isso, vemos que $E_F = \mu(T = 0)$. μ também é chamado de nível de Fermi, e seu valor em $T = 0$ é a energia de Fermi. Apenas em $T = 0$ E_F e μ coincidem.

Propriedades Termodinâmicas

- Energia interna do gás

$$U = 2\sum_{\vec{k}} \epsilon(\vec{k}) f\left(\epsilon(\vec{k})\right)$$

- Temos a densidade de estados (em 3D)

$$\mathcal{D}(\epsilon)d\epsilon = \mathcal{D}(k)d^3k = \frac{V}{(2\pi)^3}4\pi k^2 dk = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3}k^2(\epsilon)\frac{dk}{d\epsilon}\,d\epsilon$$

- Como $\epsilon = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m}$

Propriedades Termodinâmicas

- Temos, em 3D,

$$\mathcal{D}(\epsilon)d\epsilon = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{4\pi^2}\, \epsilon^{\frac{1}{2}}\, d\epsilon$$

- A energia fica, usando $\mathcal{D}(\epsilon)$,

$$U = 2\int_0^{\infty} \frac{\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}+1}\, \mathcal{D}(\epsilon)\, d\epsilon$$

- ou

$$U = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{\frac{3}{2}}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}+1}\, d\epsilon$$

Propriedades Termodinâmicas

- Neste caso,

$$g(\epsilon) = \frac{\mathcal{D}(\epsilon)}{V} = \frac{1}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}}$$

- O número de elétrons é dado por

$$N = 2\sum_{\vec{k}} f\left(\epsilon(\vec{k})\right)$$

- ou

$$N = 2\int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}+1}\,\mathcal{D}(\epsilon)\,d\epsilon = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}+1}\,d\epsilon$$

Propriedades Termodinâmicas

- Expansão de Sommerfeld para $\phi(\epsilon)$ arbitrária e sendo $f(\epsilon)$ a distribuição de Fermi-Dirac:

$$\int_0^\infty \phi(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = \int_0^\mu \phi(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \phi'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 \phi'''(\mu) + \cdots$$

- Para N, ficamos com

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \mu^{\frac{3}{2}} \left\{1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2 + O(T^4)\right\}$$

Propriedades Termodinâmicas

- Após algumas manipulações (quadro), obtemos

$$\mu = \epsilon_F \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 \right\} = \epsilon_F \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right\}$$

- Assim, μ diminui quando T aumenta, e, para um valor típico

$$\frac{T}{T_F} \sim 10^{-2}$$

- achamos

$$\frac{\Delta\mu}{\mu_0} \sim 0{,}1\ \%$$

Propriedades Termodinâmicas

- A energia fica (quadro)

$$U = \frac{V}{5\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \mu^{\frac{5}{2}}\left\{1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2 + O(T^4)\right\}$$

- A energia por partícula fica (quadro)

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{5}\epsilon_F\left\{1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{k_B T}{\epsilon_F}\right)^2\right\} = \frac{3}{5}\epsilon_F\left\{1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right\}$$

Propriedades Termodinâmicas

- Capacidade térmica eletrônica

$$C_{V,el} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} N k_B \left(\frac{\pi^2}{3}\frac{T}{T_F}\right) + O(T^3)$$

- Termo entre parênteses: correção ao gás não-interagente.

- Para $T \sim 300$ K, $\frac{T}{T_F} \sim 10^{-2}$

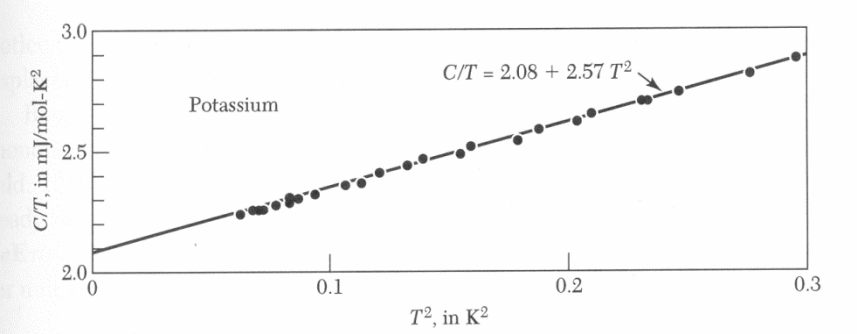
- Contribuição eletrônica para C_V é muito pequena quando comparada a dos fônons.

Propriedades Termodinâmicas

- Combinando as contribuições de elétrons e fônons, temos

$$C_V = AT + BT^3$$

- Se o modelo for aplicável a um dado material, a curva $\frac{C_V}{T} \times T^2$ é uma reta. Ex.: potássio.



Propriedades Termodinâmicas

- Coeficiente A: parâmetro de Sommerfeld.

- Em alguns casos, A_{teo} obtido da teoria não concorda com A_{exp} retirado da experiência. Como há dependência com a massa do elétron, define-se

$$\frac{m_{ef}}{m} = \frac{A_{exp}}{A_{teo}}$$

SOME ROUGH EXPERIMENTAL VALUES FOR THE COEFFICIENT OF THE LINEAR TERM IN T OF THE MOLAR SPECIFIC HEATS OF METALS, AND THE VALUES GIVEN BY SIMPLE FREE ELECTRON THEORY

ELEMENT	FREE ELECTRON γ (in 10^{-4} cal-mole^{-1}-K^{-2})	MEASURED γ	RATIO[a] (m^*/m)
Li	1.8	4.2	2.3
Na	2.6	3.5	1.3
K	4.0	4.7	1.2
Rb	4.6	5.8	1.3
Cs	5.3	7.7	1.5
Cu	1.2	1.6	1.3
Ag	1.5	1.6	1.1
Au	1.5	1.6	1.1
Be	1.2	0.5	0.42
Mg	2.4	3.2	1.3
Ca	3.6	6.5	1.8
Sr	4.3	8.7	2.0
Ba	4.7	6.5	1.4
Nb	1.6	20	12
Fe	1.5	12	8.0
Mn	1.5	40	27
Zn	1.8	1.4	0.78
Cd	2.3	1.7	0.74
Hg	2.4	5.0	2.1
Al	2.2	3.0	1.4
Ga	2.4	1.5	0.62
In	2.9	4.3	1.5
Tl	3.1	3.5	1.1
Sn	3.3	4.4	1.3
Pb	3.6	7.0	1.9
Bi	4.3	0.2	0.047
Sb	3.9	1.5	0.38

Propriedades Termodinâmicas

- Motivos para diferença:
  - Interação dos elétrons de condução com o potencial periódico da rede. Nesse caso, a massa efetiva chama-se massa efetiva de banda.
  - Interação com fônons.
  - Interação com os outros elétrons de condução.

Condutividade Elétrica

- Vamos investigar a condutividade elétrica. Consideremos elétrons livres sujeitos a um campo elétrico constante. A equação de movimento é

$$\vec{F} = m\frac{d\vec{v}}{dt} = \hbar\frac{d\vec{k}}{dt} = -e\vec{\mathcal{E}}$$

- Integrando, obtemos

$$\vec{k}(t) - \vec{k}(0) = -\frac{e}{\hbar}\,\vec{\mathcal{E}}\,t$$

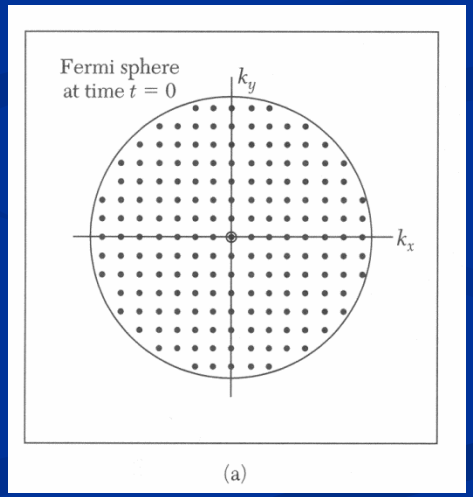
Condutividade Elétrica

- Cada vetor de onda varia por $\delta\vec{k} = -\frac{e}{\hbar}\,\vec{\mathcal{E}}\,t$

- Em $t = 0$, a esfera de Fermi está centrada na origem, de modo que para cada estado com vetor de onda $\vec{k}$ existe um simétrico com vetor de onda $-\vec{k}$.

- Momento total é nulo.

- Não há condução.



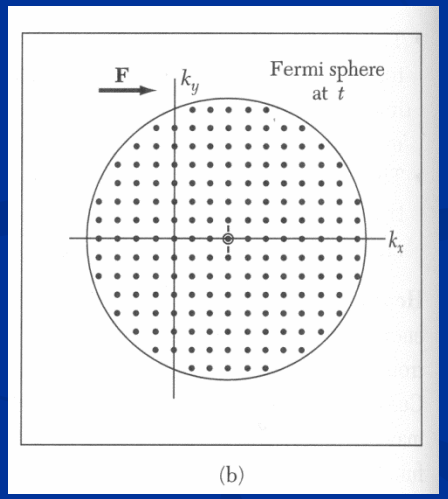
Condutividade Elétrica

- Ao aplicar $\vec{\mathcal{E}}$, os vetores $\vec{k}$ deslocam-se por $\delta\vec{k}$, e passa a haver um vetor de onda total não nulo, dado por

$$N\delta\vec{k} = -\frac{Ne}{\hbar}\,\vec{\mathcal{E}}\,t$$

- A energia aumenta de

$$\Delta\epsilon = N\frac{\hbar^2\left(\delta\vec{k}\right)^2}{2m}$$



Condutividade Elétrica

- Podem ocorrer colisões dos elétrons com impurezas, defeitos, fônons.

- Frequência típica de colisões: τ_{el}^{-1}.
- Tempo médio entre colisões τ_{el}.

- Após τ_{el}, a velocidade adquirida pelos elétrons vale

$$\vec{v} = \frac{\delta\vec{p}}{m} = \frac{\hbar\delta\vec{k}}{m} = -\frac{e\vec{\mathcal{E}}\tau_{el}}{m}$$

Condutividade Elétrica

- Isso gera a densidade de corrente

$$\vec{J} = \varrho\vec{v} = \left(-e\frac{N}{V}\right)\left(-\frac{e\vec{\mathcal{E}}\tau_{el}}{m}\right) = \frac{e^2\tau_{el}}{m}\frac{N}{V}\,\vec{\mathcal{E}}$$

- Com isso, comparando com a relação

$$\vec{J} = \sigma\vec{\mathcal{E}}$$

- obtemos a condutividade elétrica

$$\sigma = \frac{e^2}{m}\frac{N}{V}\,\tau_{el}$$

Resistividade Elétrica

- A resistividade elétrica fica

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{e^2}\frac{V}{N}\frac{1}{\tau_{el}}$$

- Há colisões com fônons e com impurezas, e escreve-se

$$\frac{1}{\tau_{el}} = \frac{1}{\tau_f} + \frac{1}{\tau_i}$$

- onde τ_f: tempo médio para colisões com fônons, τ_i: tempo médio para colisões com impurezas.

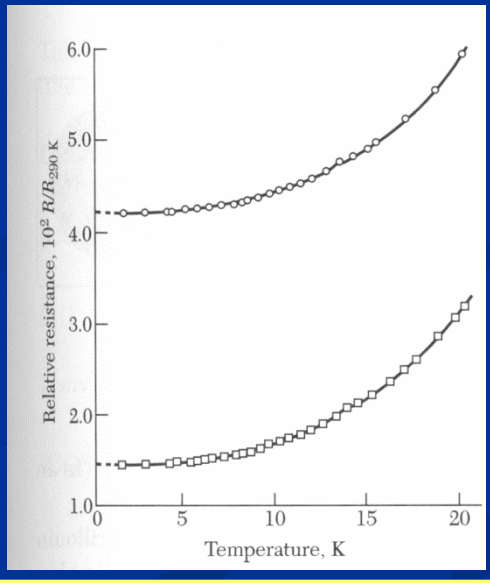
Resistividade Elétrica

- A resistividade elétrica é escrita como (regra de Matthiessen)

$$\rho = \rho_f + \rho_i$$

- onde
  - ρ_f: associada a fônons, dependende de T.
  - ρ_i: associada a impurezas e defeitos, independente de T.

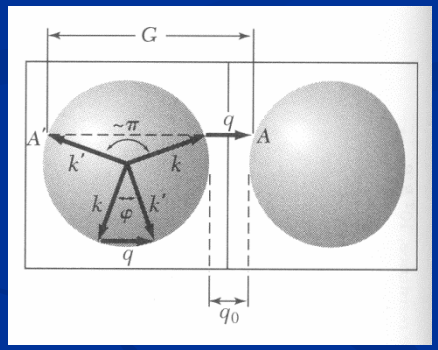
- Em $T = 0$, $\rho = \rho_i(0)$: resistividade residual.



amostras com níveis diferentes de impurezas

Resistividade Elétrica

- Para $T > \Theta_D$, $\rho \propto T$.
- Para $T < \Theta_D$, ρ depende de processos umklapp envolvendo fônons e elétrons.
- Nesse processo, um elétron tem vetor inicial $\vec{k}$, vetor final $\vec{k}'$, e é espalhado por um fônon de vetor $\vec{s}$. O processo umklapp envolve um vetor $\vec{K}$ da rede recíproca. Temos um espalhamento intenso, num ângulo grande.
- Se a esfera de Fermi não cruza a 1ª ZB, há um $\vec{s}_0$ mínimo para ocorrer umklapp.



Resistividade Elétrica

- Número de fônons para umklapp $\propto e^{-T_0/T}$, onde $T < \Theta_D$.
- Ex.: potássio: $T_0 = 23$ K, $\Theta_D = 91$ K.

- Para $T \ll T_0$, processos umklapp são infrequentes, e a resistividade é dada por espalhamentos normais, que envolvem ângulos pequenos de espalhamento.

Condutividade Térmica

- Com relação à condutividade térmica, temos a relação

$$\mathcal{K}_T = \frac{1}{3}\frac{C_V v \ell}{V}$$

- A contribuição eletrônica fica, então,

$$\mathcal{K}_{T,el} = \frac{1}{3}\frac{C_{V,el} v_F \ell_{el}}{V}$$

- Usando $C_{V,el}$, além de $\ell_{el} = v_F \tau_{el}$, temos (quadro)

$$\mathcal{K}_{T,el} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3m}\frac{N}{V} T\, \tau_{el}$$

Condutividade Térmica

- Metais puros: contribuição eletrônica é maior para qualquer T.
- Quando há impurezas ou defeitos, ℓ_{el} diminui, e as contribuições de fônons e elétrons são similares.
- Razão entre $\mathcal{K}_T$ e σ:

$$\frac{\mathcal{K}_{T,el}}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 T$$

Condutividade Térmica

- Logo,

$$\frac{\mathcal{K}_{T,el}}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 = L$$

- onde L é o número de Lorentz. Quando esta relação independe de T, ela é a lei de Wiedemann-Franz. Ela falha em T intermediária.

$$L = 2{,}45 \times 10^{-8}\ \mathrm{W} \cdot \Omega/\mathrm{K}^2$$

	$L \times 10^8$ watt-ohm/deg^2			$L \times 10^8$ watt-ohm/deg^2	
Metal	0°C	100°C	Metal	0°C	100°C
Ag	2.31	2.37	Pb	2.47	2.56
Au	2.35	2.40	Pt	2.51	2.60
Cd	2.42	2.43	Su	2.52	2.49
Cu	2.23	2.33	W	3.04	3.20
Mo	2.61	2.79	Zn	2.31	2.33

Indo além dos elétrons livres

- Considerar elétrons livres faz com que alguns resultados e propriedades sejam determinados e, em alguns casos, há algumas concordâncias.

- Entretanto, na verdade os elétrons estão sujeitos a algum potencial, e isso precisa ser levado em conta pois afeta algumas propriedades. Em particular, não há gaps de energia para elétrons livres.

- Em seguida, vamos considerar o efeito de um potencial fraco sobre os elétrons.