

A um passo da microeletrônica(*)

A teoria dos metais

O estudo da teoria dos metais está, basicamente, dividido em três períodos [1]: o *clássico*, que vai de 1900 a 1926, no qual predominaram os modelos de Drude e Lorentz; o *semi-clássico*, no intervalo de 1926 a 1928, caracterizado pela aplicação da estatística de Femi-Dirac ao modelo de Drude-Lorentz, com especial destaque aos trabalhos de Pauli e de Sommerfeld; e o *quântico*, a partir de 1928, quando Bloch usou a mecânica quântica de Heisenberg-Born-Jordan-Schrödinger para entender os metais. O conhecimento adquirido por Bloch no estudo dos metais foi estendido por ele próprio e por outros físicos aos sólidos, de um modo geral, no sentido de compreender suas propriedades condutoras, semicondutoras e não-condutoras. No Capítulo 12 esses trabalhos serão discutidos juntamente com a teoria das bandas.

Em 1853 [2], Wiedemann, com a colaboração de Franz, descobriu que para um intervalo de temperaturas absolutas (T) não muito baixas, a condutividade elétrica (σ) dos metais é aproximadamente proporcional a sua condutividade térmica (κ), proporção essa observada, em 1881, por Lorenz como sendo relacionada à temperatura T [3]. Essa relação ficou então conhecida como a *lei de Wiedemann-Franz*:

$$\kappa/\sigma \propto T \text{ [4,5].}$$

Uma das primeiras tentativas no sentido de explicar os metais por intermédio de uma teoria macroscópica [6] foi realizada por Drude em 1900, ao estudar as propriedades térmicas e elétricas desses materiais [7]. Inicialmente, Drude considerou o metal como sendo um gás de íons (partículas elétricas positivas e negativas) móveis, caracterizados por suas cargas (e_i), massas (m_i), densidade (N_i), livre-caminhos médios (l_i) e velocidades médias (v_i). Desse modo, calculou as condutividades elétrica e térmica dos metais como sendo:

$$\sigma = \sum (e_i^2 N_i l_i) / (2 m_i v_i)$$

e

$$\kappa = \sum (\alpha N_i l_i v_i) / 3,$$

onde α é uma constante universal [8]. Logo depois [9, 10], Drude simplificou seu modelo assumindo que somente os elétrons (de carga e e de massa m) eram móveis. Assim, usando a velocidade média do elétron calculada pela fórmula de Boltzmann $[(3\kappa_B T/m)^{1/2}]$, onde κ_B é a *constante de Boltzmann*, Drude deduziu a fórmula empírica de Wiedemann-Franz [11]:

$$\kappa/\sigma = 3(\kappa_B/e)^2 T$$

Antes, porém, ainda em 1900 [12], Thomson formulou pela primeira vez a hipótese de que as cargas vítrea (+) e resinosa (-) representavam diferentes papéis no processo da condução elétrica [13]. Em sua opinião, a carga resinosa era constituída de raios catódicos (elétrons) e podiam se mover livremente entre os átomos do metal. Por sua vez, a carga vítrea permanecia mais ou menos fixa nos átomos metálicos. Essa hipótese foi confirmada numa experiência realizada por Riecke, em 1901 [14].

As idéias de Thomson, Riecke e Drude foram combinadas por Lorentz em uma série de artigos realizados entre 1904 e 1907 [15-18]. Neles, admitiu que os átomos do metal eram fixos e que os elétrons se deslocam rapidamente entre seus interstícios. Além do mais, desprezou as colisões desses elétrons com os átomos fixos, os quais considerou como esferas elásticas e fixas. Admitindo que as velocidades dos elétrons eram descritas pela distribuição de Maxwell-Boltzmann, deduziu para a lei de Wiedemann-Franz a seguinte expressão:

$$\kappa/\sigma=2(\kappa_B/e)^2T \text{ [19].}$$

Essa teoria de Lorentz foi generalizada por Bohr em suas teses de mestrado (1909) e de doutorado (1911), ambas defendidas na Universidade de Copenhague, ao considerar a força entre os elétrons e os átomos como dependendo inversamente de uma potência enésima de suas distâncias relativas [20].

Apesar do relativo sucesso da teoria de Drude-Lorentz-Bohr na explicação dos metais, principalmente na dedução da lei de Wiedemann-Franz, essa teoria apresentava algumas dificuldades, além da ressaltada por Bohr, conforme vimos na nota [20]. Por exemplo, essa teoria não permitia calcular separadamente κ e σ , devido à dificuldade na determinação da densidade eletrônica (N_e) e do livre-caminho médio (l). Contudo, o maior embaraço enfrentado por aquela teoria, relacionava-se com o cálculo do calor específico por unidade de volume dos sólidos, para o qual obtinha-se o valor

$$3\kappa_B(N_o + N_e),$$

onde N_o é a densidade atômica, dada pelo número de Avogadro; experimentalmente, o valor observado é

$$3\kappa_B N_o \cong 6 \text{ cal/mol.K,}$$

que resulta da *lei de Dulong-Petit*, de 1819 [21]. Além do mais, a hipótese de elétrons livres da teoria de Drude-Lorentz-Bohr também não foi necessária na explicação do que posteriormente foi observado com relação a esse mesmo calor específico, qual seja, de que o mesmo decrescia com a diminuição da temperatura.

Com efeito, Einstein obteve, em 1907, a dependência em T do calor específico dos sólidos ao admitir que a vibração térmica dos átomos era quantizada. Para isso, considerou que os átomos funcionavam como osciladores harmônicos de frequência ν_o , cuja energia era calculada pela teoria quântica de Planck, elaborada em 1900 [22]. Desse modo, calculou o calor específico a volume constante como sendo

$$c_v = 3\kappa_B N_o \alpha / (\exp \alpha - 1),$$

onde $\alpha = h \nu_o / \kappa_B T$, sendo h a *constante de Planck*. Por essa expressão, vê-se que na temperatura ambiente para a qual $\alpha \ll 1$, então,

$$c_v = 3\kappa_B N_o,$$

que é justamente a lei de Dulong-Petit. Todavia, para temperaturas extremamente baixas, $T \Rightarrow 0$, essa fórmula conduz ao resultado

$$c_v \propto \exp(-\alpha),$$

enquanto que experimentalmente se observava uma dependência com T^3 , isto é $c_v \propto T^3$.

Essa dependência do calor específico em T^3 , para temperaturas ultra-baixas, foi explicada por Debye e, independentemente, por Max Born, em colaboração com von Kármán, em trabalhos realizados em 1912. Em seu modelo, Einstein considerou um sólido como um conjunto de osciladores harmônicos vibrando independentemente, com a mesma frequência. Debye, por outro lado, considerou o sólido como um contínuo elástico, cujos osciladores harmônicos que os constituem vibram em diferentes frequências. Estas decorrem naturalmente de seu modelo, no qual o movimento dos átomos em um sólido provoca ondas sonoras que viajam para a frente e para trás, entre as fronteiras do sólido, resultando ondas estacionárias que têm, como sabemos, diversas frequências. Ao contar o número de modos normais de vibração das ondas estacionárias resultantes e utilizando a distribuição de Maxwell-Boltzmann [23], acrescida da teoria de Planck, Debye demonstrou que para baixas temperaturas, $T \Rightarrow 0$, o calor específico é dado por

$$c_v = (12/5)\pi^4 R(T/\theta)^3,$$

onde R é a *constante universal dos gases* ($R = \kappa_B N_0$) e θ é hoje conhecida como *temperatura característica de Debye*. Como era de se esperar, o modelo de Debye reproduz a lei de Dulong-Petit, na região de altas temperaturas [24].

Por sua vez, Born e von Kármán abordaram esse problema de outro ângulo. Ao invés de considerar o sólido como um meio elástico contínuo, como fez Debye, eles fizeram um estudo dinâmico dos cristais, considerando o espaçamento de Bravais [25] entre os átomos nas redes cristalinas (*lattices*) do cristal, com o objetivo de calcular suas frequências naturais. Desse modo, consideraram ondas progressivas deslocando-se em uma estrutura reticular cristalina, sob condições de periodicidade na fronteira do cristal [26].

A idéia de que um cristal era constituído por uma estrutura periódica (*lattice*) [27], foi confirmada ainda em 1912 por intermédio de uma experiência realizada por Laue, Friedrich e Knipping, na qual estudaram a difração de raios X por cristais, chegando, inclusive, a calcular a distância entre átomos da rede como sendo da ordem de 10^{-8} cm (1 \AA) [28]. Após essa experiência, Sir William Henry Bragg e seu filho Sir William Lawrence Bragg apresentaram, entre 1912 e 1913, uma nova técnica para estudar a estrutura dos cristais [29, 30].

Do que foi apresentado até aqui, observa-se que os dois principais modelos para explicar os metais, o de Drude-Lorentz-Bohr e o de Einstein-Debye-Born-von Kármán apresentavam incompatibilidades bastante sérias. Por exemplo, o primeiro deles (que considerava o metal como um gás de elétrons livres, sendo importante apenas o movimento destes, negligenciando a presença de íons), conferia uma explicação satisfatória para as propriedades de transporte, representada pela lei de Wiedemann-Franz, assim como para as propriedades de calor de radiação dos metais. Porém, tal modelo não conseguia explicar uma série de fenômenos, tais como o calor específico, as anomalias do *efeito Hall* e as propriedades magnéticas dos metais [31]. Por outro lado, o modelo de Einstein-Debye-Born-von Kármán (que se baseava no fato de serem os metais constituídos de íons, com excitações térmicas dos elétrons não consideradas), explicava muito bem o calor específico, porém falhava ao tentar justificar a razão de serem altos os livre-caminhos médios dos elétrons em termos de suas interações como os íons [32].

Somente na segunda metade da década de 1920 é que começaram a ser compreendidas as inconsistências entre a teoria eletrônica e a teoria iônica dos metais. O primeiro passo para o entendimento dessas inconsistências e, portanto, para o desenvolvimento da teoria semi-clássica dos metais, foi o aparecimento da *estatística quântica de Fermi-Dirac*, criada em trabalhos distintos, em 1926. Em fevereiro daquele ano [33], Fermi observou que o calor específico molecular, a volume constante, de um gás ideal, tinha o seguinte

valor, quando calculado através da estatística clássica de Maxwell-Boltzmann: $c_v = 3R/2$. Como se vê, este valor é independente da temperatura T . Contudo, pelo *teorema de Nerst*, formulado em 1906 [34], esse calor específico tende a zero ($c_v \rightarrow 0$), na medida em que a temperatura também tende a zero.

Para justificar o resultado acima, Fermi considerou ser quantizado o movimento das moléculas de um gás, quantização essa que se manifesta apenas em baixas temperaturas. Por outro lado, afirmou ainda Fermi que, como o princípio da exclusão de Pauli, de 1925, foi extremamente útil na interpretação do fenômeno espectroscópico [35], esse princípio poderia ser também útil na quantização de um gás ideal. De posse desses dois argumentos, Fermi calculou o número médio de partículas com energia ϵ , isto é, calculou a probabilidade para que um gás ideal, constituído de átomos ou moléculas, em equilíbrio térmico, ocupe aquele estado de energia [36]. Esse número, conhecido desde então como *função distribuição* ou *estatística de Fermi-Dirac* [37], é dado por

$$f(\epsilon) = [\exp(\epsilon - \mu) / (\kappa_B T) + 1]^{-1},$$

onde μ é o *potencial químico* [38] para o qual, no zero absoluto ($T=0$), tem-se $\mu = \epsilon_F$, onde ϵ_F é a energia de Fermi [39].

A adoção desse novo tipo de estatística ensejou sua aplicação em alguns problemas físicos. Logo em 1927 [40] Thomas aplicou-a ao estado de distribuição de elétrons em torno do núcleo do átomo, considerando-os como um gás degenerado, isto é, aquele que apresenta a probabilidade de ocupação dos estados de mais baixa energia, como sendo próximo da unidade [41]. Idéia análoga a essa foi também considerada por Fermi, em 1928 [42], razão pela qual esse modelo atômico ficou conhecido como *modelo de Thomas-Fermi* [43]. Utilizando-se desse modelo, o próprio Fermi pôde, então, calcular a equação de estado de um gás, demonstrando assim, que, em baixas temperaturas, o seu calor específico variava linearmente com T , de acordo com o teorema de Nerst [44].

Ainda em 1927 [45], Pauli fez uma outra aplicação da estatística de Fermi-Dirac. Considerando um metal como um gás degenerado de elétrons (com μ grande e negativo) obedecendo àquela estatística, Pauli demonstrou que a susceptibilidade paramagnética χ é independente da temperatura. Explicou, também, a razão de ser fraco o paramagnetismo dos metais. Tais resultados haviam sido observados experimentalmente nos metais alcalinos.

O argumento básico utilizado por Pauli foi o de que muito embora o campo magnético tentasse alinhar o spin [46] de todos os elétrons em sua direção, isso acarretaria que mais de um elétron poderia ocupar cada estado de baixa energia, violando seu princípio de exclusão. Assim, considerou que somente elétrons pertencentes a uma fina camada da superfície de Fermi poderiam ser alinhados [47]. (É importante salientar que antes, em 1926 [48], Fowler propôs ser as estrelas "anãs brancas" constituídas de um gás degenerado de Fermi-Dirac, de altíssima densidade [49]. Por esse trabalho, Fowler é considerado um dos fundadores da moderna astrofísica teórica.)

Uma outra contribuição importante para o entendimento dos metais foi apresentada por Sommerfeld, entre 1927 e 1928 [50]. Partindo da observação de Pauli de que os elétrons nos metais são completamente degenerados, Sommerfeld obteve uma série de resultados muito importantes. Por exemplo, calculou o calor específico dos metais e encontrou o valor aproximado de $\kappa_B T / \epsilon_F$, isto é, cerca de 1/100 do valor clássico e, portanto, em bom acordo com a experiência. Com isso, o dilema da teoria de Drude-Lorentz-Bohr com relação ao calor específico foi resolvido. Uma outra questão polêmica também resolvida por Sommerfeld foi a lei de Wiedemann-Franz, para a qual encontrou

o fator $\pi^2/3 \cong 3,29$ ao invés de 3, obtido por Drude e de 2, obtido por Lorentz. Também, desta vez, o acordo experimental foi melhor. Ainda nesses trabalhos, Sommerfeld estudou os fenômenos relacionados à emissão termiônica e com os efeitos termoelétricos, galvanomagnéticos e termomagnéticos. Dessa maneira, obteve novas fórmulas para os *efeitos Peltier e Thomson* [51] e, também, demonstrou que a nova expressão para o *calor específico de Thomson* estava em bom acordo com o valor experimental, quando comparado com a expressão clássica [52].

A emissão termiônica dos metais foi outra questão polêmica resolvida pela teoria do gás de elétrons degenerados de Pauli-Sommerfeld. Vejamos de que maneira. Em 1902 [53], Richardson considerou que os elétrons livres de um metal obedecem à estatística de Maxwell-Boltzmann. Em vista dessa hipótese obteve a seguinte expressão para a densidade da corrente termiônica

$$J = A'T^{1/2}\exp(-e\phi/k_B T),$$

onde A' é uma constante determinada experimentalmente para cada material [54], e $e\phi$ é a sua *função trabalho* [55]. Logo depois, em 1903 [56], Harold A. Wilson demonstrou que o fenômeno da emissão termiônica poderia ter uma explicação deferente da apresentada por Richardson, qual seja, através de um mecanismo semelhante ao da evaporação, cujo calor latente é calculado através da famosa *equação de Clapeyron-Clausius* [57].

Essa idéia de Wilson foi utilizada por Richardson em 1914 [58], ocasião em que obteve uma nova expressão para J , qual seja:

$$J = AT^2\exp(e\phi/k_B T) [59].$$

Nesse caso, $e\phi$ ainda é a função trabalho do material e é análoga ao calor latente de vaporização de um gás monoatômico; a constante A continua sendo determinada experimentalmente para cada metal. Em 1923 Saul Dushman [60], usando a equação de Clapeyron-Clausius e a hipótese de que os elétrons do interior de um metal obedecem à estatística de Maxwell-Boltzmann, demonstrou a segunda fórmula de Richardson e encontrou um valor teórico para a constante A , isto é:

$$A = 2\pi m e k_B / h^3 = 60,2 \text{ amp/cm}^2 \cdot \text{grau}^2,$$

onde h é a *constante de Planck* [61]. Em vista disso, essa equação passou a ser conhecida como *equação de Dushman-Richardson*.

Em seu trabalho sobre a teoria dos elétrons de Fermi-Dirac em um metal, desenvolvido entre 1927 e 1928, Sommerfeld demonstrou basicamente a mesma fórmula de Dushman-Richardson. Contudo, o estudo da *termiônica* (nome cunhado por Richardson) foi abordado por Lothar Wolfgang Nordheim por uma outra via, qual seja, a da mecânica quântica não-relativística, desenvolvida a partir de 1926 [62]. Com efeito, em trabalhos realizados entre 1928 e 1929, Nordheim [63] considerou que alguns elétrons no metal poderiam "atravessar a barreira de potencial" representada pela superfície do metal, mesmo se tivesse energia menor que a altura da barreira [64].

Com essa hipótese, Nordheim obteve uma nova expressão para a equação de Dushman-Richardson:

$$J = A_0 G D T^2 \exp(e\phi/k_B T),$$

onde A_0 é ainda o coeficiente de Dushman, D é o coeficiente médio de transmissão da barreira [65]; $e\phi$ continua a representar a função trabalho de Richardson (no entanto, neste caso ela assume o valor $e\phi = \epsilon - \epsilon_F$, onde ϵ é a

energia potencial eletrostática entre o interior e o exterior do metal [66]; e $G = 2$. Esse fator 2 foi considerado por Fowler (com quem Nordheim trabalhou), em 1929, para levar em consideração os dois possíveis valores do spin do elétron, $+\hbar/4\pi$ e $-\hbar/4\pi$, conforme a hipótese de Uhlenbeck e Goudsmit, apresentada em 1925.

Os trabalhos de Sommerfeld e de Nordheim completaram a explicação do famoso efeito descoberto por Edison, em 1883. Desse modo, segundo o modelo de Sommerfeld-Nordheim, a emissão termiônica se dá por dois efeitos: *efeito térmico*, devido ao aumento de temperatura, e *efeito de campo*, devido à ação de um campo elétrico na superfície do metal [67]. Neste último caso, o campo elétrico diminui a barreira de potencial $e\phi$ e o elétron "salta" ou "penetra" na mesma.

Muito embora a teoria de Sommerfeld-Nordheim apresentasse um grande avanço em relação às teorias de Drude-Lorentz-Bohr e de Einstein-Debye-Born-von Kármán, ela, contudo, enfrentava algumas dificuldades. Por exemplo, apesar dela, permanecia inexplicável o porquê das variações do *coeficiente Hall* com a temperatura ou campo magnético, bem como, em alguns casos (bismuto) a inversão de seu sinal. Além do mais, aquela teoria também não justificava a dependência da resistividade com a temperatura, já que a mesma não apresentava nenhuma explicação para o livre-caminho médio do elétron [68], pois não considerava a interação do elétron com o potencial dos átomos, isto é, o elétron não está *livre* no interior do metal. Desse modo, os físicos sentiram que havia necessidade de um tratamento puramente quântico para os metais. Isso foi feito por Felix Bloch, um dos estudantes de Heisenberg [69].

Ao chegar a Leipzig, em 1927, para fazer o doutoramento com Heisenberg, este sugeriu-lhe como tema de tese o estudo sob o ponto de vista da mecânica quântica, da teoria dos metais ou da origem do ferromagnetismo. Bloch escolheu o primeiro, enquanto Heisenberg trabalhou com o segundo, para o qual deu grandes contribuições.

Ao se deparar com o estudo dos metais, Bloch observou que deveria tentar resolver a questão do livre-caminho médio do elétron, já que a mesma não havia sido resolvida pela teoria semi-clássica de Sommerfeld-Nordheim. Experimentalmente se conhecia que as resistências elétricas dos metais variavam com a temperatura, aumentando se esta aumentasse ou diminuindo se a mesma diminuísse; contudo, com o livre-caminho médio do elétron ocorria o contrário. No entanto, os livre-caminhos médios estimados pela teoria de semi-clássica de Sommerfeld-Nordheim não explicavam as observadas resistências elétricas. Desse modo, Bloch acreditava que deveria conhecer a função de onda do elétron no metal para resolver essa questão. Mas, como construí-la?

Em 1926, Bloch assistiu em Zurique os físicos London e Heitler falarem sobre seu método de construção da função de onda eletrônica para a molécula de hidrogênio, no estudo que fizeram sobre a ligação química de moléculas homopolares [70]. Imediatamente Bloch começou a trabalhar na função de onda de um elétron em um potencial periódico unidimensional. Considerou um potencial no qual os elétrons estavam ligados a uma rede com energia muito maior que a energia cinética de seus movimentos através dele - o famoso *método "ligações fortes" (tight-binding)* - de modo que, na maioria das vezes, os elétrons estão fortemente ligados aos átomos do cristal.

A partir dessa hipótese, Bloch resolveu a equação de Schrödinger (obtida em 1926) por intermédio da análise de Fourier e da teoria de grupos, descobrindo um importante teorema - o hoje célebre *teorema de Bloch* - segundo o qual a função de onda do elétron em um auto-estado de energia em uma rede periódica perfeita tem a forma do produto de uma onda plana por uma função

periódica, com o período da rede. A forma tridimensional da *função* ou *estado de Bloch* é dada por

$$\psi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) u(\mathbf{r}),$$

onde $u(\mathbf{r}+\mathbf{a}) = u(\mathbf{r})$, sendo \mathbf{a} o período da rede, \mathbf{k} é o "vetor de onda do cristal" e \mathbf{r} é a coordenada do elétron [71].

Em artigo publicado em 1928, baseado em sua tese [72], Bloch demonstrou que sua função implicava que o elétron poderia se mover livremente através da rede perfeita, em pleno acordo com o modelo semi-clássico de Sommerfeld-Nordheim ocasionando, assim, uma condutividade infinita. Portanto, a condutividade finita observada experimentalmente só poderia ser resultado de imperfeições do cristal ou do movimento iônico. Ainda nesse mesmo artigo, Bloch calculou o calor específico, introduzindo para isso o movimento de uma massa "efetiva" (m^*) do elétron na superfície de Fermi. Ao utilizar a estatística de Fermi-dirac, demonstrou que o calor específico, em baixas temperaturas, é proporcional a T e m^* .

Em suas pesquisas sobre os metais Bloch estudou, também, a dinâmica dos elétrons, ao mostrar como um pacote de ondas gaussiano é acelerado por um campo elétrico uniforme. Dessa maneira, calculou a interação entre os elétrons e os íons, assumindo que o movimento iônico é descrito por um vetor deslocamento elástico contínuo $u(\mathbf{r})$, de acordo com a idéia do modelo de Debye-Born-von Kármán. Além do mais, assumiu que o deslocamento dos átomos na rede muda o potencial periódico $V(\mathbf{r})$ que atua nos elétrons, isto é

$$V(\mathbf{r} - u(\mathbf{r})) \cong V(\mathbf{r}) - u(\mathbf{r}) \cdot \nabla V(\mathbf{r}),$$

onde o segundo termo causa o espalhamento dos elétrons pelos íons. Usando esse termo de colisão elétron-vibração da rede e a estatística de Fermi-Dirac (com a qual demonstrou que os elétrons e os *quanta* vibracionais da rede estão em equilíbrio à mesma temperatura), Bloch calculou a condutividade elétrica (σ) resolvendo a equação cinética de Boltzmann. Assim, em seu trabalho de 1928 verificou que $\sigma \propto T$, para $T > \theta$. Posteriormente, em 1930 [73], ao corrigir um erro que praticara em 1928, ao resolver a equação de Boltzmann [74], Bloch demonstrou que $\sigma \propto T^{-5}$, para baixas temperaturas.

Esse trabalho de Bloch sobre a teoria quântica dos metais, foi seguido de uma série de outros trabalhos [75] que permitiram o entendimento da condução eletrônica nos metais, das propriedades óticas dos sólidos, da distinção entre condutores, semicondutores e dielétricos, e de outros fenômenos físicos (efeito Hall, efeito termoelétrico, etc), e que se constituíram em uma teoria à parte, a chamada *teoria das bandas*.

A teoria das bandas

Depois dos trabalhos de Bloch, a primeira grande contribuição para a teoria das bandas foi dada por Hans Bethe, durante o desenvolvimento de sua tese de doutoramento, cujo tema, sugerido por Sommerfeld, o orientador, tratava-se do espalhamento de elétrons em cristais. Esse problema estava despertando a atenção da comunidade científica desde que Davisson e Germer observaram a difração de elétrons em cristais [77], confirmando a hipótese ondulatória para o comportamento do elétron [78].

A primeira tarefa enfrentada por Bethe [79] foi explicar por que nas experiências de Davisson e Germer, a difração máxima observada não correspondia às energias previstas teoricamente. Usando o método desenvolvido por Ewald [80] em 1917, em seu estudo sobre a interferência de

raios-X por cristais [81], Bethe explicou a discrepância observada. Isso foi possível porque ele considerou que os elétrons, com energia potencial negativa no interior de um metal, têm energia cinética maior dentro do que fora do mesmo, diminuindo seu comprimento de onda.

Na seqüência do seu trabalho, Bethe considerou o fenômeno da "reflexão seletiva", pelo qual os elétrons, ao incidir em um metal em certos intervalos de energia, são completamente refletidos. Ele demonstrou que para determinadas direções de incidência e para certos intervalos de energia do elétron, não era possível construir soluções para sua propagação através do cristal. A cultura científica estava madura para o conceito de *bandas proibidas*, mas Bethe não o explicitou em sua tese. Só mais tarde, por volta de 1930, tal conceito foi apresentado por Philip Morse, e exaustivamente estudado por Rudolf Peierls [82]. A teoria de bandas de Peierls-Morse foi generalizada por Léon Brillouin para o caso tridimensional, quando demonstrou a existência das famosas *zonas de Brillouin* [83].

Em 1931 [84], Alan Harris Wilson deu novas e importantes contribuições para o desenvolvimento da teoria das bandas, enquanto participava do grupo de Heisenberg, em Leipzig. Ao estudar os trabalhos de Bloch e de Peierls, Wilson percebeu que a teoria de Bloch (segunda a qual os elétrons fortemente ligados poderiam mover-se através do metal), sugeria que todos os sólidos poderiam ser metais. Por outro lado, os trabalhos de Peierls sobre o *efeito Hall* indicavam, explicitamente, que uma banda cheia não conduzia corrente. Tais resultados motivaram Wilson a apresentar a idéia de que elétrons quase-livres, como os da banda de valência [85] 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 também possível obter condução com elétrons livres.

Os trabalhos de Wilson levaram-no a fazer a clara distinção entre *condutores e isolantes*, definindo-os, respectivamente, como sólidos que apresentam a banda de energia parcialmente cheia e, completamente cheia de elétrons, obedecendo ao *princípio de exclusão de Pauli* [86], e à *estatística de Fermi-Dirac*. Ainda para Wilson, os sólidos situados entre esses dois extremos - os chamados *semicondutores* - têm as bandas de energia ou quase cheias, ou quase vazias. A propósito, foi exatamente nessa época que a idéia da existência de semicondutores começou a ser formulada. Por exemplo, em 1927, H.J. Seemann havia demonstrado que o silício metálico, quando recoberto com uma camada de óxido, poderia apresentar aumento de condutividade. Essa mesma conclusão foi também apresentada por A. Schulze, em 1931 [87].

Muito embora Bloch tivesse (desde que fez sua tese de doutoramento, em 1928) uma outra opinião sobre a classificação dos sólidos com relação à condutividade elétrica (para ele, a diferença entre condutores e isolantes era apenas quantitativa, dependendo somente da facilidade com que um elétron poderia saltar de um átomo para outro), foi logo convencido pelas idéias de Wilson. Em trabalho publicado em 1931 [88], Bloch apresentou o importante resultado, segundo o qual a presença de impurezas num semiconductor induz ao surgimento de níveis de energia na banda proibida. Tais estudos levaram ao modelo de *doadores e aceitadores*, de capital importância para o desenvolvimento da microeletrônica.

Na seqüência dos trabalhos, contribuições de diversos pesquisadores levaram à formulação de outros conceitos fundamentais para a física e a tecnologia dos semicondutores. Em seu trabalho sobre condutividade elétrica nos sólidos, Wilson tratou os estados desocupados nas bandas de valência (que se formam em consequência da saída de elétrons para a banda de condução), como estados de energia dos elétrons. Ainda em 1931, Heisenberg tratou esses estados como *buracos*, ou *lacunas*, ou *vacâncias*, conferindo-os uma existência própria e o caráter de uma entidade física carregada positivamente. Ao descrever uma lacuna por intermédio de uma função de onda complexa,

Heisenberg demonstrou que as vacâncias próximas ao topo da banda de valência se comportavam exatamente como se fossem elétrons carregados positivamente [89].

Trabalhos experimentais desenvolvidos por Wilson, Peierls e Schottky [90] deram início, durante as décadas de 1930 e 1940, a uma profícua linha de trabalho nos mais importantes laboratórios de todo o mundo, com o extraordinário desenvolvimento de técnicas de *dopagem*, ou seja a dissolução de traços de materiais quimicamente diferentes nos mais conhecidos materiais semicondutores, silício (Si) e germânio (Ge). Logo foi descoberto que quando o Ge (ou Si) é dopado com um elemento de valência superior, o elétron extra será responsável pelas propriedades condutoras do Ge (ou do Si). O material assim dopado recebe o nome de *semicondutor tipo n*, onde n significa que o *portador de carga* é negativo. Obtém-se semicondutores tipo n quando se dopa Ge (ou Si) com fósforo, P (ou arsênio, As). Por outro lado, se o Ge (ou Si) for dopado com uma impureza cuja valência é menor, a ausência do elétron no átomo-impureza cria uma lacuna. O mecanismo de propagação é tal que essa lacuna se comporta como uma carga positiva. Tem-se um *semicondutor tipo p*, que pode ser obtido quando, por exemplo, dopa-se Ge (ou Si) com gálio (Ga).

A importância tecnológica dos semicondutores surgiu quando William Bradford Shockley, trabalhando nos Laboratórios da Bell, em 1945, descobriu que um cristal de Ge contendo traços de uma determinada impureza funcionava como um *retificador*. Assim, era possível controlar os elétrons móveis no interior desse tipo de semicondutor, com um campo elétrico externo.

Logo que terminou sua tese de doutoramento, em 1936, no *CALTECH* (Instituto de Tecnologia da Califórnia), Schokley foi convidado para trabalhar na Bell, onde Walter Houser Brattain realizava trabalhos com retificadores de óxido de cobre, para superar os problemas enfrentados com os retificadores à base de válvulas a vácuo. Tais problemas relacionavam-se com as grandes dimensões desses dispositivos, curta vida média, alto consumo de energia, fragilidade e, principalmente, a dificuldade de operar com frequências de radar. Todavia, os trabalhos com óxido de cobre redundaram em fracasso, e a eclosão da Segunda Guerra Mundial interrompeu a continuidade das pesquisas, retomadas por Schokley em 1945 [91], quando fez a descoberta mencionada acima. Para explicar a descoberta de Schokley, John Bardeen, que também trabalhava na Bell, propôs uma teoria segunda a qual tal resultado era devido a *armadilhas* superficiais. Em 1947, Schokley e Brattain descobriram o *efeito transistor* [92], um passo importante para a descoberta do *transistor de junção*, realizada por Schokley em 1948.

Em 1956, Schokley, Bardeen e Brattain ganharam o Prêmio Nobel de Física por suas pesquisas em semicondutores e pela descoberta do efeito transistor.

Em trabalhos realizados entre 1928 e 1929, Lothar Wolfgang Nordheim observou que alguns elétrons no metal poderiam "atravessar a barreira de potencial" representada pela superfície do material, mesmo que tivesse energia menor do que a altura máxima dessa barreira. Nessa mesma época, Edward Uhler Condon e Ronald Wilfrid Gurney e, independentemente, George Gamow, também utilizaram a idéia de transmissão de partículas através de uma barreira para explicar o decaimento alfa radioativo [93]. Todos esses resultados estão relacionados o hoje famoso *efeito túnel*, cujo estudo sistemático foi desenvolvido por Leo Esaki, durante sua tese de doutoramento, defendida em 1949.

A revolução científica estava "madura", o passo tecnológico estava sendo dado e a revolução industrial por vir, como veio. O microcomputador usado para digitar esse texto é a mais contundente realização dessa revolução.

NOTAS E REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HODDESON, L.H. and BAYM, G. The development of the quantum mechanical electron theory of metals. *Proceedings of the Royal Society of London A*, **371**, 8 (1980).
- [2] WIEDEMANN, G.H. und FRANZ, J.C.R. *Annals der Physik und Chem.* **89**, 457 (1853).
- [3] KISTNER, A. *Historia de la Fisica*, Editorial Labor, S.A. (1934).
- [4] KÖRBER, H.G. In: GILLISPIE, C.C. (Ed.) *Dictionary of Scientific Biography*, New York: Charles Scribner's Sons (1980).
- [5] PAIS, A. *Niels Bohr Times, in Physics, Philosophy and Polity*, Oxford: Clarendon Press (1991).
- [6] Antes, em 1898, o físico alemão Carl Victor Eduard Riecke (1845-1915) havia demonstrado que a condutividade elétrica dos metais (σ) poderia ser calculada através de uma teoria envolvendo elétrons livres. (MEHRA, J. and RECHENBERG, H. *The Historical Development of Quantum Theory*, Vol. 1 e 2, Springer-Verlag (1982).
- [7] DRUDE, P. *Phys. Zs*, **1**, 161 (1900).
- [8] GOLDBERG, S. In: GILLISPIE, op. cit.
- [9] DRUDE, P. *Annals der Physik*, **1**, 566 (1900).
- [10] _____. *Annals der Physik*, **3**, 369 (1900).
- [11] HODDESON and BAYM, op. cit.
- [12] THOMSON, J.J. *Rapports prés au Congrès du Physique*, **3**, 138 (1900).
- [13] Já em 1888, Thomson havia considerado que a condução elétrica nos metais era semelhante à condução de íons nos eletrólitos. No entanto, enquanto nos eletrólitos os portadores de carga eram constituídos de sais, que se dispersavam na massa inerte do solvente, nos metais a corrente elétrica era composta de uma série de descargas intermitentes, causada pelo rearranjo dos constituintes moleculares. [WHITTAKER, E. *A History of the Theories of Aether and Electricity: The Classical Theories*, London: Thomas Nelson and Sons, Ltd. (1951)].
- [14] Em 1916, Tolman e Stewart realizaram uma experiência na qual comprovaram que a corrente elétrica nos metais era composta de elétrons livres [GOODSTEIN, J.R. In: GILLISPIE (op. cit.); WHITTAKER (op. cit.)]
- [15] LORENTZ, H.A. *Proceedings of the Academy of Amsterdam* **7**, 438
- [16] LORENTZ, H.A. *Proceedings of the Academy of Amsterdam*, **7**, 585.
- [17] LORENTZ, H.A. *Proceedings of the Academy of Amsterdam*, **7**, 684.
- [18] LORENTZ, H.A. *Jb. Radioakt. Eleckt.*, **4**, 125 (1907).
- [19] O coeficiente numérico da lei de Wiedemann-Franz ($\pi^2/3 \cong 3,29$) foi corretamente deduzido por Sommerfeld, em 1928, conforme veremos mais adiante (HODDESON and BAYM, op. cit.).

[20] Nessas teses, Bohr criticou alguns trabalhos de Thomson. Por exemplo, aplicando a dinâmica clássica e a mecânica estatística ao átomo de Thomson ("pudim de ameixa"), formulado em 1904, demonstrou que se cancelavam as contribuições diamagnéticas e paramagnéticas no cálculo da susceptibilidade magnética, em completo desacordo com a *lei de Curie*, formulada em 1895, e que diz: "*A susceptibilidade magnética χ de um material paramagnético [oxigênio, por exemplo] varia na razão inversa de sua temperatura absoluta T* ". Bohr demonstrou, também, que o trabalho de Thomson realizado em 1907, no qual apresentou o cálculo da absorção do calor de radiação pelos metais, estava incompleto, pois, acreditava Bohr ser o movimento dos elétrons individuais importante para aquele cálculo. Contudo, Bohr observou que o modelo eletrônico dos metais era incapaz de resolver alguns paradoxos do fenômeno observado por Hall, em 1880, segundo o qual, quando uma corrente elétrica percorre uma longa lâmina de ouro colocada em um campo magnético perpendicular à direção da corrente, surge um campo elétrico, perpendicular ao campo magnético e à corrente, que provoca uma diferença de potencial entre os bordos da lâmina. A anomalia realçada por Bohr era a de que em certos metais (por exemplo, bismuto), o campo *elétrico Hall* é anormalmente alto e aponta em direção oposta ao que ocorre na maioria dos metais, dentre os quais destacam-se ferro, zinco e chumbo. (HODDESON and BAYM, op. cit.; PAIS, op. cit.).

[21] Essa lei foi obtida por Dulong e Petit, em 1819; ao medirem o calor específico de vários elementos químicos (bismuto, chumbo, ouro, platina, estanho, prata, zinco, telúrio, cobre, níquel, ferro, cobalto e enxofre) concluíram que: "*os átomos de todos os corpos simples têm exatamente a mesma capacidade para o calor*". O valor da constante dessa lei, isto é 6 cal/mol.K foi determinada mais tarde quando o conceito de peso atômico dos elementos químicos foi esclarecido (BASSALO, J.M.F. *Crônicas da Física. Tomo 3*, Belém: Editora da UFPA (1992), p.874).

[22] Detalhes sobre essa teoria são apresentados no Capítulo 3: *Planck e a radiação de corpo negro*

[23] Boltzmann apresentou sua interpretação estatística da termodinâmica em 1876, ao generalizar a fórmula da distribuição de velocidades das moléculas de um gás, obtida por Maxwell, em 1860; na sua generalização, Boltzmann admitiu colisões binárias entre as moléculas constituintes de um gás e considerou, também, ser suas velocidades não-correlacionadas. Essa estatística de Maxwell-Boltzmann é conhecido como *estatística clássica* (BASSALO, op. cit. p. 898).

[24] WHITTAKER, E. *A History of the Theories of Aether and Electricity: The Modern Theories (1900-1926)*, London: Thomas Nelson and Sons Ltd. (1953).

[25] Foi Bravais quem, em 1848, demonstrou que existem 14 configurações tridimensionais de pontos no espaço capazes de descrever o arranjo ordenado de átomos em um cristal. Cada ponto representa um ou mais átomos em um cristal real; além do mais, considerou que esses pontos são ligados por linhas formando uma rede cristalina. Essa rede é constituída de um número de idênticos blocos ou *células unitárias*, característica das chamadas *redes de Bravais*. Essas redes são divididas em 7 tipos de sistemas cristalinos simétricos: cúbico (ou isométrico), ortorrômbico, monoclinico, tetragonal, triclinico, hexagonal e romboédrico (ou trigonal). Em seu livro *Études cristallographiques*, publicado em 1866, Bravais estudou exaustivamente a geometria molecular dos poliedros. Mais tarde, em 1891 (e em trabalhos distintos),

Fedorov (Fyodorov) e Schoenflies, usando a teoria de grupo, fizeram um estudo geométrico dos cristais. [CERQUEIRA LEITE, R.C. e BRITTO DE CASTRO, A.R. *Física do Estado Sólido*, São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda (1978); KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*, New York: John Wiley and Sons (1971); BIREMBAUT, A., MENIAILOV, A., FREUDENTHAL, H. In: GILLISPIE, op. cit.; ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA, Micropaedia, Vol 2. The University of Chicago (1988)].

[26] BASSALO, op. cit. Tomo 3; WHITTAKER, op. cit.

[27] Madelung, em 1909, foi quem primeiro encontrou uma relação entre as constantes elásticas e o comprimento de onda infravermelho de absorção de um cristal, ao estudar as vibrações de uma rede cristalina de um sal de rocha (MEHRA and RECHENBERG, op. cit.; HODDESON and BAYM, op. cit.)

[28] FRIEDRICH, W., KNIPPING, P. und LAUE, M. von, *Sber. bayer. Akad. Wiss.* 303 (1912).

[29] BRAGG, W.H. and BRAGG, W.L. *Nature*, **91**, 557 (1913)

[30] A nova técnica utilizada pelos Bragg decorreu de uma idéia de William Lawrence, ao admitir que os efeitos de difração observados por Laue, Friedrich e Knipping poderiam ser considerados como reflexão dos pulsos de raios X por planos da estrutura cristalina. Desse modo, William Henry construiu o *espectrômetro de raios X* para observar tais reflexões. Assim, pai e filho realizaram uma série de experiências com as quais conseguiram estudar detalhadamente a estrutura de muitos cristais. É oportuno dizer que essas experiências sobre difração de raios X ressaltou dois importantes resultados: a natureza ondulatória dos raios X e a estrutura discreta dos sólidos. (MEHRA and RECHENBERG, op. cit.).

[31] Em 1919, uma aluna de Lorentz, Hendrika Johanna von Leeuwen, demonstrou em sua tese de doutoramento que os elétrons livres clássicos não apresentavam diamagnetismo, nem paramagnetismo. Veremos maiores detalhes sobre as propriedades magnéticas dos metais no próximo capítulo. (HODESON and BAYM, op. cit.; WHITTAKER (1953), op.cit.).

[32] HODDESON and BAYM, op. cit.

[33] FERMI, E. *Zeitschrift fur Physik*, **26**, 178 (1926).

[34] Em 1906, Nerst enunciou um teorema, o famoso *teorema do calor de Nerst*, segundo o qual a variação de energia total de um gás com a temperatura, tende a zero na medida em que a temperatura também tende a zero, isto é, $dE/dT \Rightarrow 0$, se $T \Rightarrow 0$. Esse teorema mostra que $c_v \propto T$ para um gás em baixa temperatura. (HIEBERT, E.N., In: GILLISPIE, op. cit.; HODDESON and BAYM, op. cit.; WHITTAKER (1953), op. cit.)

[35] Para poder explicar alguns resultados experimentais ligados à espectroscopia (espectro de multipletos de átomos alcalinos e de alcalinos terrosos), Pauli realizou, em 1925, dois importantes trabalhos. No primeiro deles, formulou um modelo atômico segundo o qual o elétron era caracterizado por quatro números quânticos: o número quântico principal (n), o número quântico azimutal (k) e dois números quânticos magnéticos (m_1 e m_2). No segundo trabalho, Pauli utilizou esse modelo para explicar a tabela periódica dos elementos, formulando, então, o seu célebre *princípio da exclusão* - "Dois elétrons em um

campo de força central nunca podem estar em estados de energia de ligação com os mesmos quatro números quânticos". (BASSALO, Tomo 2, op. cit.)

[36] Fermi considerou um gás ideal sob o potencial de um oscilador harmônico tridimensional de frequência ν , cujas energias individuais de seus componentes obedecem à regra de quantização de Planck, isto é, $\varepsilon = h\nu(s_1 + s_2 + s_3)$, onde s_i é o número de *quanta* associado com as oscilações na direção i . Além disso, Fermi considerou que, de acordo com o *princípio de exclusão de Pauli*, pelo menos um átomo (ou molécula) pode estar em um dado estado de energia especificado por um conjunto s_1, s_2 e s_3 . (HODDESON and BAYM, op. cit.)

[37] Dirac foi levado a esse novo tipo de estatística, por uma outra via, qual seja, a da mecânica quântica. Vejamos como. Aplicando, em agosto de 1926 [DIRAC, P.A.M. *Proceedings of the Royal Society of London*, **A 112**, 661 (1926)], a mecânica quântica a um sistema de muitas partículas idênticas, encontrou dois grupos de soluções para seus estados de energia, uma simétrica e outra antissimétrica. Esses grupos não se combinam e não se podem transformar um no outro, pois apenas o grupo antissimétrico obedece ao princípio de exclusão de Pauli. (Aliás, um pouco antes, em junho de 1926 Heisenberg já havia obtido resultado análogo. [HEISENBERG, W.K. *Zeitschrift für Physik*, **38**, 411 (1926)]) Desse modo, Dirac demonstrou que elétrons livres (não interagentes) são descritos por uma função de onda representada por um determinante. Além do mais, ao aplicar à função de onda de uma partícula a condição de quantização imposta às condições de fronteira da mesma, e a maximização da entropia, Dirac obteve a estatística de Fermi e a equação de estado da partícula. Dirac observou ainda que se esse mesmo procedimento fosse aplicado à função de onda completamente simétrica, resultaria a estatística de Bose-Einstein, estabelecida, independentemente, em 1924, por Bose [BOSE, S.N.B. *Zeitschrift für Physik*, **26**, 178 (1924)] e por Einstein [EINSTEIN, A. *Sber. preuss. Akad. Wiss.* 261 (1924)]. Enquanto Bose desenvolveu esse tipo de estatística quântica com o objetivo de estudar a radiação de corpo negro, tratando-a como um *gás de quanta* de luz, Einstein aplicou-a em seu estudo sobre a teoria quântica das gases ideais monoatômicos. Hoje a *estatística de Bose-Einstein* é representada pela função $f(\varepsilon) = [\alpha^{-1} \exp(\varepsilon/(\kappa_B T)) - 1]^{-1}$, onde $\alpha = f(T)$ no caso geral e $\alpha = 1$ no caso de fótons. É oportuno registrar que as duas estatísticas quânticas (Bose-Einstein e Fermi-Dirac) reproduzem, no limite de altas temperaturas ($T \gg 1$), a estatística clássica de Maxwell-Boltzmann, dada por $f(\varepsilon) = \alpha \exp(-\varepsilon/\kappa_B T)$ (HODDESON and BAYM, op. cit.; MEHRA and RECHENBERG, op. cit.; WHITTAKER (1953), op. cit.).

[38] O parâmetro μ recebe o nome de *potencial químico* porque está relacionado com o potencial químico termodinâmico, proposto, em 1876, por Gibbs (BASSALO, Tomo 3, op. cit. p. 926; WHITTAKER (1953), op. cit.)

[39] A energia de Fermi ε_F é a energia mais alta que, no zero absoluto ($T=0$), o elétron pode atingir em sua distribuição de ocupação. A superfície para a qual ε_F é constante, chama-se *superfície de Fermi* (KITTEL, op. cit.).

[40] THOMAS, L.H. *Proceedings of the Cambridge Phil. Society*, **23**, 542 (1927).

[41] A idéia de considerar um metal como um gás degenerado de elétrons livres, para explicar os resultados experimentais observados sobre os calores específicos (principalmente o fato de que o calor específico dos metais diminui na medida em que a temperatura também diminui), deve-se a Schrödinger, em trabalho realizado em 1924 [HODDESON, L., BAYM, G. and ECKERT, M. *Review of Modern Physics*, **59**, 287 (1987).]

[42] FERMI, E. *Zeitschrift für Physik*, **48**, 73 (1928).

[43] Neste modelo de Thomas-Fermi, considera-se o espaço envolvendo o núcleo atômico constituído por um grande número de pequenas "caixas", de tal modo que a energia potencial não muda sensivelmente através de cada uma delas. Além do mais, os estados de energia do elétron em cada "caixa" serão iguais à energia potencial da mesma, acrescida da variação de energia cinética devido à sua forma e ao seu tamanho. Por outro lado, a ocupação dos elétrons em cada "caixa" obedece ao princípio de exclusão de Pauli. Analiticamente, isso significa dizer que o potencial químico é dado por $\mu = \epsilon_F(\bar{r}) - eV(\bar{r}) \cong (\hbar^2 / 2m)(3\pi^2 n(\bar{r}))^{2/3} - eV(\bar{r})$, onde $n(r)$ é a densidade de elétrons e $V(r)$ é a energia potencial eletrostática. (LEIGHTON, R.B. *Principles of Modern Physics*. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc. (1959); KITTEL, op. cit.).

[44] HODDESON and BAYM, op. cit.

[45] PAULI, W. *Zeitschrift für Physik*, **41**, 81 (1927).

[46] O conceito de *spin* foi introduzido pelos físicos holandeses George Eugene Uhlenbeck (1900-1988) e Samuel Abraham Goudsmit (1902-1978), em 1925, a fim de explicar alguns aspectos experimentais observados nos espectros moleculares (BASSALO, Tomo 2, op. cit. p. 605).

[47] HODDESON and BAYM, op. cit.; WHITTAKER (1953), op. cit. (Maiores detalhes sobre esse trabalho de Pauli, bem como sobre as propriedades magnéticas dos materiais, serão apresentados no próximo capítulo)

[48] FOWLER, R.H. *Monthly Notices Royal Astron. Society*, **87**, 114 (1926).

[49] Nesse modelo, Fowler considerou que uma "anã branca" em seu processo de converter hidrogênio em hélio, perde energia e contrai-se até que a pressão interna se torna tão grande e capaz de causar o colapso da estrutura atômica, configurando um estado de um *gás de elétrons degenerados*. Desse modo, usando a estatística de Fermi-Dirac, Fowler demonstrou que a pressão dos elétrons degenerados equilibra a contração gravitacional. Com esse modelo, Fowler resolveu o paradoxo levantado, em 1920, por Eddington, segundo o qual o alto campo gravitacional das "anãs brancas" produz uma contração gravitacional tão grande, reduzindo-lhe o tamanho. Em vista disso, a alta energia gravitacional resultante dessa contração produziria uma elevada temperatura e, conseqüentemente, esse tipo de estrela radiaria intensamente, de acordo com a teoria clássica da relação entre energia e temperatura. Tal situação era considerada um paradoxo Adams havia observado, em 1925, que a estrela companheira da Sirius A, a Sirius B [descoberta, em 1844, por Bessel], considerada pelos astrônomos como uma "anã branca" e, portanto, muito mais densa que o Sol, radiava apenas 1/300 da radiação solar. Registre-se, também, que Chandrasekhar formulou, em 1931, modelos de "anãs brancas" levando em conta efeitos relativísticos da equação de estado degenerado do elétron. Com tais

modelos, descobriu que nenhuma "anã branca" pode ter uma massa maior do que 1,2 massas solares, valor esse hoje conhecido como *limite de Chandrasekhar*. (MISNER, C.W., THORNE, K.S. and WHEELER, J.A., *Gravitation*, New York: Freeman and Company (1973); SAGAN, C. *O Romance da Ciência*. São Paulo: Livraria Francisco Alves Editora (1982); MOURÃO, R.R.F. *Astronomia e Astronáutica*. São Paulo: Livraria Francisco Alves Editora (1981); BRUSH, In: GILLISPIE, op. cit.; HODDESON and BAYM, op. cit.; WHITTAKER (1953), op. cit.)

[50] SOMMERFELD, A. *Naturwiss.* **15**, 825 (1927); *Naturwiss.* **16**, 374 (1928); *Zeitschrift für Physik*, **47**, 1 (1928); *Zeitschrift für Physik*, **47**, 43 (1928).

[51] Peltier observou, em 1834, que uma junção de dois metais se tornava mais quente quando era percorrida por uma corrente elétrica num certo sentido, e se esfriava, quando o sentido da corrente era invertido. Por sua vez, Lord Kelvin, em 1854, observou haver emissão ou absorção de calor quando uma corrente elétrica fluía por um fio condutor longo e uniforme, se estivesse sob um gradiente de temperatura. (CALLEN, H. *Thermodynamics*, New York: John Wiley (1960), p.299; BASSALO, Tomo 1, op. cit. p. 267.

[52] HODDESON and BAYM, op. cit.; WHITTAKER (1953), op. cit.

[53] RICHARDSON, O.W. *Proceedings of Camb.Phil. Society*, **11**, 286 (1902).

[54] Usando-se a estatística clássica de Maxwell-Boltzmann é fácil demonstrar que $A' = N(k_B T / 2\pi m)^{1/2}$, onde N é o número de elétrons/cm² e m é a massa do elétron. (BORN, M. *Física Atômica*, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian (1986), p. 265.

[55] A função trabalho $e\phi$ é uma característica do material e seu conceito relaciona-se com a energia limiar $h\nu_0$ do efeito fotoelétrico estudado por Einstein, em 1905: $E = h\nu - h\nu_0$. Nessa expressão E é a energia cinética do elétron arrancado pelo quantum eletromagnético (mais tarde denominado fóton) de energia $h\nu$. Em 1928, Millikan verificou experimentalmente que $e\phi = h\nu_0$, para a mesma temperatura. (É oportuno registrar que Siegbahn usou esse efeito para desenvolver a técnica conhecida como ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis - Espectroscopia Eletrônica para Análises Químicas*), importante na construção de aparelhos para estudar o espalhamento da radiação pela matéria [ASIMOV, I. *The History of Physics*, New York: Walker and Company (1984); SPANGENBERG, K.R. *Fundamentals of Electron Devices*, New York: McGraw-Hill Book Company Inc.; WHITTAKER (1953), op. cit.; ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA, Micropaedia, Volume 10, The University of Chicago (1988).]

[56] WILSON, H.A. *Phil. Transactions*, **202**, 243 (1903).

[57] Clapeyron, em 1834, e Clausius, em 1850, estudaram a relação entre o calor latente de vaporização (l), a pressão (P) do vapor e a temperatura (T) da transição água-vapor. Tal relação é hoje conhecida como equação de Clapeyron-Clausius: $l = RT^2 dP / (PdT)$. (DAUB, E.E. In: GILLISPIE, op. cit.; CALLEN, op. cit., p. 157.; WHITTAKER (1953), op. cit.)

[58] RICHARDSON, O.W. *Phil. Mag.*, **28**, 633 (1914).

[59] Uma lei semelhante a essa foi obtida por Clement Dexter Child [*Phys.Rev.*, **32**, 492 (1911)] e, independentemente, por Langmuir

[*Phys. Rev.*, **2**, 450 (1913)] - a famosa *lei Child-Langmuir*: $J = (4/9)\epsilon_0(2e/m)^{1/2}V^{3/2}x^{-2}$, onde e é a carga do elétron, ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo e V é o potencial a uma distância x do catodo. (MARION, J.B. *Classical Electromagnetic Radiation*, New York: Academic Press (1972); BASSALO, op. cit. Tomo 3; SPANGENBERG, op. cit.

[60] DUSHMAN, S. *Phys. Rev.*, **21**, 623 (1923).

[61] WHITTAKER (1953), op. cit.; ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA, Micropaedia, Vol 4. The University of Chicago (1988).

[62] A mecânica quântica não-relativística foi desenvolvida entre 1926 e 1927 nos trabalhos dos físicos alemães Born, Jordan e Heisenberg; os austríacos Schrödinger e Pauli; e o inglês Charlos Galton Darwin. Maiores detalhes desse tipo de mecânica, vejam-se: BASSALO, op. cit. Tomo 1; MEHRA & RECHENBERG, op. cit.; WHITTAKER (1953), op. cit.

[63] NORDHEIM, L.W. *Zeits. für Phys.* **46**, 833 (1928); *Zeits. für Phys.* **30**, 177 (1929).

[64] Em 1928, Edward Uhler Condon e Ronald Wilfrid Gurney e, independentemente, George Gamow utilizaram, também, a mecânica quântica não-relativística e a idéia da transmissão de partículas por uma barreira - o hoje famoso *efeito túnel* - para explicar o decaimento radioativo. [KAPLAN, I. *Nuclear Physics*, New York: Addison-Wesley (1963)].

[65] O coeficiente médio de transmissão é dado por: $D = 1-R$, onde R é o coeficiente médio de reflexão e representa a relação entre o número médio de elétrons refletidos internamente na superfície do metal e o número médio de elétrons que a atingem. Usualmente $D \ll 1$ e não necessita ser considerado, mesmo porque existe certa dificuldade em determinar experimentalmente o valor de A . Por exemplo, Bridge [*Phys. Rev.*, **31**, 236 (1928)] encontrou para a platina pura o seguinte valor: $A = 14000 \text{ amp/cm}^2 \cdot \text{grau}^2$ [WHITTAKER (1953), op. cit.].

[66] WHITTAKER (1953), op. cit.

[67] Na nota [55] vimos que Millikan, em 1928, demonstrou que $e\phi = h\nu_0$. Por sua vez, Fowler, também em 1928 (*Proc. Royal Soc.*, **118A**, 229), usou a teoria dos elétrons metálicos de Sommerfeld-Nordheim para fazer um estudo teórico da conexão entre a termiônica e o efeito fotoelétrico. Por outro lado, e através dessa mesma teoria, estudos teóricos e experimentais sobre relação entre efeito térmico, efeito de campo e efeito fotoelétrico na emissão de elétrons por metais puros foram feitos por outros físicos, além de Millikan, Fowler, Richardson e Nordheim, na década de 1920. Por exemplo, Schottky (*Zeits. für Phys.*, **14**, 63) estudou a extração de elétrons em metais frios através de campos elétricos intensos. A dependência observada entre a densidade de corrente e o campo elétrico é conhecida como *efeito Schottky*. Para maiores detalhes, vejam-se: SPANDENBERG, op. cit. e WHITTAKER (1953), op. cit.

[68] Sommerfeld chegou a estimar para a prata, na temperatura ambiente, o livre-caminho médio do elétron como sendo da ordem de 100 separações atômicas. Tal resultado significava dizer que os elétrons, de uma certa maneira, parece que evitavam colidir com os íons. Desse modo, o modelo de Sommerfeld não explicava por que os íons não influenciavam no movimento dos elétrons, e nem por que os

movimentos dos íons poderiam ser negligenciados (HODDESON & BAYM, op. cit.).

[69] WEBER, R.L. *Pioneers of Science: Nobel Prize Winners in Physic*. London: The Institute of Physics (1980).

[70] HEITLER, W. & LONDON, F. *Z. Phys.*, **44**, 455 (1927).

[71] É oportuno registrar que essa forma da função de onda do elétron foi obtida independentemente (antes de Bloch) por Witner e Rosenfeld [*Z. Phys.*, **48**, 530 (1928)] ao estudarem o efeito fotoelétrico, ocasião em que demonstraram ser os elétrons dotados de movimento. Porém, esses físicos não atinaram que poderiam aplicar tal resultado ao problema da condução eletrônica nos metais. Registre-se, também, que William Houston, ainda em 1928 e antes de Bloch (*Z. Phys.*, **48**, 448) e, posteriormente, em 1929 (*Phys. Rev.*, **34**, 279), examinou o problema da dependência da resistividade elétrica com a temperatura, considerando que as vibrações do ponto zero de uma rede espalham raios-X. Desse modo, tentou obter uma descrição análoga a do espalhamento de "ondas" de elétrons, em termos do deslocamento térmico médio dos átomos individuais. Tal dependência foi observada de modo experimental por Grüneisen, também em 1928 (*Hand. Phys.*, **13**, 1), como variando com o inverso da temperatura (T^{-1}). Contudo, a teoria clássica demonstrava uma dependência com $T^{-1/2}$. (HODDESON & BAYM, op. cit.; HODDESON, BAYM & ECKERT, op. cit.).

[72] BLOCH, F. *Z. Phys.*, **52**, 555 (1928).

[73] BLOCH, F. *Z. Phys.*, **59**, 208 (1930).

[74] HODDESON & BAYM, op. cit.

[75] Em 1931, Nordheim (*Ann. Phys.* **9**, 607 e 641) refinou o trabalho de Bloch apresentando um tratamento mais cuidadoso da interação elétron-íon, com o qual estudou a condução elétrica nas ligas, bem como os fenômenos termoelétricos (HODDESON, BAYM & ECKERT, op. cit.).

[76] BETHE, H.A. *Ann. Phys.*, **87**, 55 (1928).

[77] DAVISSON, C.J. & GERMER, L.H. *Phys. Rev.*, **30**, 705 (1927).

[78] A hipótese ondulatória do elétron foi apresentada por de Broglie, em 1924, ao propor que o movimento do elétron, em uma órbita atômica é guiado por uma *onda-piloto*, cujo comprimento de onda (λ) é relacionado ao seu momento linear p ($p = mv$) pela expressão: $\lambda = h/p$, onde h é a constante de Planck. (BASSALO, op. cit. Tomo 1).

[79] HODDESON, BAYM & ECKERT, op. cit.

[80] EWALD, P.P. *Hand. Phys.*, **24**, 191 (1917).

[81] A idéia de que o cristal deveria ter a estrutura de uma rede espacial foi concebida por Ewald, ao apresentar sua tese de doutoramento, na Universidade de Munique, em janeiro de 1912, também sob a orientação de Sommerfeld. Ao expor essa idéia a Max von Laue, Ewald conjecturou que efeitos de interferência poderiam ser produzidos se ondas eletromagnéticas de comprimento de onda extremamente curto fossem espalhadas por um cristal. Com essa idéia em mente, e auxiliado por Walther Friedrich e Paul Knipping, von Laue realizou, em 21 de abril de 1912, a célebre experiência sobre difração de raios-X por cristais, na qual chegou a calcular o espaçamento entre sítios da rede cristalina como sendo da ordem de um angstrom. É interessante ressaltar

que em 1900, Sommerfeld encontrou o valor de 10^{-8} cm para o comprimento de onda dos raios-X. Em 1912, ele corrigiu esse valor para 4×10^{-9} cm. A experiência de von Laue e colaboradores permitiu que Sir William Henry Bragg e seu filho Sir William Lawrence Bragg, ao estudarem a estrutura dos cristais através da difração de raios-X, descobrissem a famosa *lei de Bragg*, $2d \sin \theta = m\lambda$. É oportuno dizer que Ewald desenvolveu um método gráfico para resolver essa equação, as conhecidas *esferas de Ewald*, bem como estudou teoricamente os efeitos de difração observados por von Laue. (HERMANN, A. *La Nueva Física*, Inter Naciones Bonn-Bad Godesburg (1979); MEHRA & RECHENBERG, op. cit.; ENCYCOPAEDIA BRITANNICA, Micropaedia, Volume 4, The University of Chicago, 1988).

[82] PEIERS R.E. *Z. Phys.*, **53**, 255 (1929); *Phys. Z.*, **30**, 273 (1929); *Ann. Phys.*, **3**, 1055 (1929); *Ann. Phys.*, **4**, 121 (1930); *Ergeb. Exakten Naturwiss.*, **11**, 264 (1932).

[83] BRILLOUIN, L.N. *Comp. Rend. Acad. Sci.*, **191**, 198 (1930); *Comp. Rend. Acad. Sci.*, **191**, 292 (1930); *J. Phys. Radium.*, **1**, 377 (1930).

[84] WILSON, A.H. *Proc. Royal Soc. London* **133A** (1931) 458; **134A** (1931) 277.

[85] A idéia de valência foi introduzida em 1868, com o objetivo de explicar a capacidade de combinação dos elementos químicos, através de regras empíricas. Por essa razão, a valência de muitos elementos variava em diferentes compostos. A primeira explicação satisfatória para esse conceito foi apresentada pelo químico norte-americano Gilbert Newton Lewis, em 1916, ao apresentar a idéia de que a ligação (combinação) química entre átomos se devia a um par de elétrons que era compartilhado pelos mesmos. Um pouco antes de Lewis, mas ainda nesse mesmo ano de 1916, o físico alemão Walther Kossel formulou a idéia de que os elétrons das camadas externas do modelo atômico proposto por Bohr, em 1913, eram os responsáveis pela valência: os chamados *elétrons de valência*. Segundo Kossel, os átomos podem perder ou receber elétrons dessa *camada de valência*, e os íons resultantes - *cation* (+) e *anion* (-) - se unem na ligação química através da força de atração eletrostática coulombiana. Essas idéias Kossel e de Lewis foram sistematizadas graças aos trabalhos de Irving Langmuir, realizados entre 1919 e 1921. Desse modo, ficou estabelecido que a ligação química pode ser feita por: *eletrovalência*, isto é, pelo compartilhamento de pares de elétrons entre átomos combinados; ou por *covalência*, através da atração eletrostática entre íons, isto é, átomos que perderam (cations) ou receberam (anions) elétrons. O completo entendimento da ligação química só ocorreu após o desenvolvimento da mecânica quântica, com a teoria dos *orbitais moleculares* de Linus Pauling, na década de 1930 [ASIMOV, I. *The History of Physics*. Walker and Company (1984); KAUFMAN, G.B., KOHLER, R.E. In: *Dictionary of Scientific Biography*. Charles Scribner's Sons (1981); ENCYCOPAEDIA BRITANNICA, Micropaedia, Volumes 7 e 12. The University of Chicago (1988)].

[86] Em 1925, Pauli apresentou seu princípio de exclusão, segundo o qual dois elétrons em um mesmo nível de energia não podem ter os mesmos números quânticos ou, equivalentemente, dois elétrons nunca podem se mover na mesma trajetória com velocidades iguais. Assim, esse princípio aplicado aos sólidos (metais e isolantes) significa dizer que seus elétrons livres têm velocidades situadas entre zero e uma velocidade máxima, velocidades que são relacionadas ao comprimento de onda de de Broglie associada: $\lambda = h/mv$. Sob esse ponto de vista

quântico, em um isolante as ondas associadas aos elétrons livres formam *ondas estacionárias*, significando dizer que não há uma direção particular de movimento para o elétron; nos metais, a onda associada aos movimentos dos elétrons é *progressiva* [MOTT, N. *Sci. Am.* **217** (1967) 80].

[87] HODDESON, BAYM & ECKERT, op. cit.

[88] BLOCH, F. *Phys. Z.* **32** (1931) 881.

[89] O conceito de lacuna utilizado por Heisenberg [*Ann. Phys.* **10** (1931) 888] não era novo em física. Em 1930 Dirac [*Proc. Royal Soc. London* **133A** (1930) 360] formulou o conceito de lacuna ao desenvolver a eletrodinâmica quântica. Tal conceito representava uma vacância no *mar de elétrons* com energia negativa [BASSALO, op. cit. Tomo 2; HODDESON, BAYM & ECKERT, op. cit.].

[90] WILSON, op. cit.; PEIERLS, R.E. *Ergeb. Exakten Naturwiss.* **11** (1932) 264; SCHOTTKY, W. & WAIBEL, F. *Phys. Z.* **34** (1933) 858.

[91] WEBER, R.L. *Pioneers of Science: Nobel Prize Winners in Physics*. Bristol: The Institute of Physics (1980); *Os Cientistas*, volume 3. Abril Cultural (1972); ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. Micropaedia, volume 10. The University of Chicago (1988).

[92] A palavra *transistor* deriva da franse inglesa: *TRANSfer-ResISTOR* [ASIMOV, op. cit.].

[93] KAPLAN, I. *Nuclear Physics*. New York: Addison-Wesley Publishing Company, Inc.; BASSALO, op. cit. Tomo 4).

[Intrdução](#) [Personalidades](#) [Metais](#) [de Broglie](#) [Becquerel](#)
[Bohr](#) [Efeito Fotoelétrico](#) [Microeletrônica](#)