

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/271194702>

Metais, isolantes e transições de fase metal–isolante

Article · January 2006

CITATIONS

0

READS

658

2 authors:



Vagner Bernal Barbeta

FEI University

51 PUBLICATIONS 518 CITATIONS

SEE PROFILE



R. F. Jardim

University of São Paulo

228 PUBLICATIONS 2,707 CITATIONS

SEE PROFILE

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Synthesis of (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+y} Superconducting Samples by Spark-Plasma. [View project](#)



Others [View project](#)

METAIS, ISOLANTES E TRANSIÇÕES DE FASE METAL-ISOLANTE

Embora muito progresso tenha ocorrido no entendimento dos fenômenos relacionados ao processo de condução eletrônica, particularmente após o desenvolvimento da mecânica quântica, vários aspectos básicos ainda não são plenamente compreendidos. A principal razão para isso é o fato de os modelos necessários para se descrever estas situações físicas envolverem um problema de muitos corpos interagentes. Um dos assuntos que tem se mostrado bastante complexo para o seu estudo é o de sistemas que apresentam uma transição entre uma fase condutora (metálica) e uma fase isolante ou semicondutora. Estas transições de fase, genericamente chamadas de transições do tipo metal-isolante, têm sido estudadas de forma extensiva, particularmente em óxidos e em sulfetos. Além do interesse científico no estudo desses materiais, existe um grande interesse tecnológico, motivado especialmente pela observação de propriedades supercondutoras em altas temperaturas em algumas famílias de óxidos. Além disso, a possibilidade de se modificar as propriedades de condução elétrica através de variação de parâmetros termodinâmicos como temperatura, pressão e campo magnético, abre grandes perspectivas para o uso destes compostos na construção de sensores. Pretende-se com este artigo realizar uma breve descrição a respeito dos modelos de condução elétrica, discutindo-se ainda em que situações um portador de carga itinerante pode se tornar localizado, ou seja, levando um composto a apresentar uma transição de fase do tipo metal-isolante. Será analisado particularmente o caso de óxidos de metais de transição.

Although much progress has been observed in understanding the electronic conduction mechanisms in crystalline solids, specially after the development of quantum mechanics, many basic issues are, at present, not fully clear. The main reason is that the models needed to describe this phenomenon involve an interacting many-body problem. One of the research fields that has shown an intense activity involves compounds that undergo an electronic phase transition from a metallic to an insulating or semiconducting state. The so-called metal-insulator transitions, observed in a large family of oxides, attracted the attention of many researchers specially after the observation of superconducting properties in some of these compounds. Besides the possibility of finding superconductivity, many other features make these systems technologically interesting. Modification of the electrical conduction properties with thermodynamic parameters like temperature, pressure and magnetic field, makes these compounds also suitable for the development of many types of sensors. This article is intended to briefly review the main electronic conduction models and some of the situations where an itinerant charge carrier become localized, i.e., show a metal-insulator transition. The specific situation of transition metal oxides will be detailed.

VAGNER BERNAL BARBETA - Professor do Departamento de Física do Centro Universitário da FEI
RENATO F. JARDIM - Professor do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica da Universidade de São Paulo

Palavras-chave: teoria de bandas, transição metal-isolante, óxidos de metais de transição.

Keywords: band theory, metal insulator transition, transition metal oxides.

Introdução

Uma das formas de se agrupar os materiais pela observação de sua condutividade elétrica, separando-os em dois grandes grupos: os metais e os isolantes, incluindo-se neste último os semicondutores. Os metais, ou condutores, têm atraído desde há muito tempo o interesse dos cientistas e diversos modelos físicos foram criados para explicar os processos de condução elétrica nesses materiais.

Os compostos metálicos são aqueles que apresentam uma baixa resistividade elétrica, ou seja, alta condutividade elétrica. Tipicamente um metal possui uma resistividade que varia entre 10^{-2} e 10^{-6} Ωcm . Além de possuírem uma boa condutividade elétrica são também bons condutores de calor, já que os portadores de carga (em geral elétrons livres) que promovem a condução elétrica também auxiliam o processo de condução térmica. Por esse motivo, os termos metal e condutor (de eletricidade e de calor) são utilizados como sinônimos em diversos textos, inclusive neste. Além de elementos químicos como alumínio, cobre, estanho e ouro, entre outros, diversos óxidos e sulfetos também podem ser classificados como materiais metálicos. Entre eles pode-se citar o TiO, CrO₂, NbO, RuO₂, ReO₃, TiS, CoS₂ e CuS₂.

Os isolantes e semicondutores são materiais que apresentam uma grande resistividade elétrica, com valores da ordem de 10^3 a 10^{17} Ωcm . A resistividade elétrica desta classe de materiais normalmente decresce com o aumento da temperatura. Além dos elementos como o silício e o germânio, encontram-se neste grupo materiais como o NiO, CoO, MnO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, MnS, FeF₂, MnS₂ e o CuO.

Uma outra categoria de compostos apresenta um comportamento metálico em uma faixa de tempera-

tura e um comportamento isolante em outra, ou seja, apresenta uma transição de fase metal-isolante, podendo-se citar como exemplos o V₂O₃, VO₂, VO, V₆O₁₃, Ti₂O₃, NbO₂, Fe₂O₄, V₃O₅, V₄O₇, Ti₃O₅, NiS, CrS e o FeS.

O primeiro modelo a explicar com relativo sucesso o processo de condução elétrica em metais foi proposto por P. Drude [1], no início do século XX. No modelo de Drude os elétrons de condução são imaginados como constituindo um “gás” de partículas livres e independentes, e a estas partículas foram aplicados conceitos semelhantes àqueles utilizados na teoria cinética dos gases. Um dos grandes sucessos do modelo de Drude foi prever com enorme concordância a lei de Wiedemann-Franz, que estabelece a relação entre as condutividades térmica e elétrica, o que se verificou mais tarde ter sido resultado de um erro de cálculo cometido por Drude. Porém, este modelo é falho, não sendo capaz de explicar diversas observações experimentais [2].

O modelo de Sommerfeld [3], o qual incorporou elementos da mecânica quântica, resolveu parcialmente as falhas do modelo de Drude. A grande diferença entre estes modelos é que o modelo de Sommerfeld considera que os elétrons formam um “gás” de férmions, ou seja, partículas com spin semi-inteiro e que obedecem, portanto, ao princípio de exclusão de Pauli. Com essa modificação Sommerfeld pôde explicar, por exemplo, a contribuição dos elétrons livres ao calor específico, que era erroneamente prevista pelo modelo de Drude, embora outras falhas continuassem a existir, como a não previsão do efeito Hall positivo. É interessante notar que o modelo de Sommerfeld, assim como o de Drude, é considerado como um modelo clássico de condução, já que para a descrição do comportamento dinâmico dos elétrons não se consi-

deram os princípios da mecânica quântica.

A incorporação, de forma definitiva, da mecânica quântica ao estudo dos metais ocorreu com o desenvolvimento de modelos de elétrons quase livres, como no chamado modelo de bandas, introduzido por Wilson em 1931 [4]. No modelo de bandas existem faixas de valores de energia (bandas), dentro das quais a energia do elétron deve se encontrar, existindo regiões de energia proibida (*gaps*) separando essas regiões de energias permitidas. As propriedades de transporte dos materiais estão ligadas às energias dessas bandas e à maneira como elas são preenchidas. A introdução do conceito de bandas de energia, além de melhor explicar o porquê da existência de sistemas metálicos e isolantes, permitiu entender o comportamento de outra classe de materiais, os chamados semicondutores, cuja resistividade diminui muito rapidamente com o aumento da temperatura [2, 5].

Embora tenha apresentado grande sucesso para a explicação das propriedades de transporte eletrônico e seja a base para o entendimento do comportamento de diversos sistemas metálicos, isolantes e semicondutores, a teoria de bandas também apresenta falhas quando aplicada a certos compostos. É interessante notar, por exemplo, que materiais aparentemente semelhantes como o MnO (isolante) e TiO (condutor), ambos como a mesma estrutura cristalina e portanto devendo apresentar o mesmo esquema de bandas de energia, possuem comportamentos bastante distintos, variando a resistividade entre eles por um fator de cerca de 10^{20} .

A explicação para esse tipo de comportamento foi feita, em 1949, por Mott [6]. Segundo Mott, o estado isolante pode ocorrer em um sistema que *a priori* seria metálico, se for

levado em conta o efeito do potencial coulombiano resultante da transposição de um elétron “livre” para um sítio já ocupado por outro elétron “livre”. Nesse caso, existirá uma força de atração coulombiana U entre a carga removida e o respectivo “buraco” criado na região onde este se encontrava, formando uma quase-partícula de nome éxciton. Esta quase-partícula não é livre e o estado metálico pode ser obtido se esse potencial coulombiano for mascarado, através do aumento do número destas quase-partículas acima de um certo valor crítico. Ou, pensando de uma forma distinta, abaixo de um certo valor crítico de elétrons portadores de carga, o efeito do potencial coulombiano deixa de ser mascarado e os elétrons, que seriam livres, ficam ligados a seus buracos, formando um éxciton, que não pode participar do processo de condução elétrica. O que se verifica, na visão proposta por Mott, é que em alguns sistemas não se pode considerar os elétrons como independentes, ou seja, não se pode negligenciar a correlação elétron-elétron, já que nesses casos é ela quem irá determinar as propriedades de transporte eletrônico do sistema. Neste caso, a descrição deixa de ser a de um gás de férmions (partículas independentes) para ser dada por um líquido de férmions (partículas interagentes).

Na formulação de Mott encontra-se embutida a possibilidade de um sistema isolante tornar-se metálico se houver algum parâmetro externo que venha a ser variado e que faça com que o número de éxcitons seja maior do que o valor crítico de mascaramento do potencial. Acima deste valor crítico os portadores de carga tornam-se livres e a sua quantidade deve crescer muito rapidamente, o que deve ocasionar uma transição de fase de primeira ordem.

Ao longo dos anos foram descobertos diversos tipos de sistema que apresentam transições de fase

metal-isolante. Em certos casos o estado isolante ocorre devido a outros efeitos que não aquele proposto originalmente por Mott, como, por exemplo, no caso de isolantes do tipo “transferência de carga”. O estudo das transições de fase metal-isolante é, portanto, bastante profícuo, e as razões pelas quais tais transições ocorrem em alguns tipos de compostos ainda não são plenamente compreendidas. Para o estudo de tais sistemas costuma-se fazer alterações em um ou mais parâmetros termodinâmicos (como pressão e temperatura), realizar a introdução de desordem, ou alterar o grau de interação elétron-elétron ou elétron-rede, como forma de se verificar como estes parâmetros influenciam as propriedades de transporte e a transição entre as duas fases eletrônicas.

Modelos clássicos de condução elétrica

Pouco tempo após a descoberta do elétron por J. J. Thomson em 1887, P. Drude propôs um modelo para o entendimento do comportamento metálico. Em seu modelo, um condutor pode ser entendido como sendo composto de uma série de íons positivos, imóveis, em torno dos quais se encontra uma nuvem de elétrons móveis [1]. Estes elétrons móveis, chamados também de elétrons de condução, são aqueles que se encontram menos ligados ao núcleo dos átomos. Eles formam um gás de partículas onde são negligenciadas as interações elétron-íon e elétron-elétron, ou seja, os elétrons são livres e independentes. O único mecanismo de interação que se considera é o eventual espalhamento dos elétrons de condução pelos núcleos (íons), através de choques semelhantes ao de esferas rígidas. Com isso é possível utilizar as idéias da teoria cinética dos gases, com a

diferença de que num gás o choque ocorre entre as partículas do próprio gás, enquanto neste modelo de condução eletrônica o choque é entre as partículas do gás de elétrons com os íons fixos.

O processo de equilíbrio térmico é estabelecido, portanto, através do choque dos elétrons de condução com os íons da redondeza, fazendo com que após a colisão o elétron tenha uma velocidade que seja compatível com a temperatura na região. A distribuição estatística de velocidades assim obtida deve seguir a mesma de um gás de partículas, isto é, deve seguir a distribuição de Maxwell-Boltzmann.

No modelo de Drude, a densidade de corrente \vec{j} , que se estabelece quando um campo elétrico \vec{E} é aplicado, pode ser escrita como:

$$\vec{j} = \frac{ne^2l}{mv_0} \vec{E}$$

sendo n a densidade de elétrons (quantidade de elétrons por unidade de volume), e a carga do elétron, l o livre caminho médio (distância média percorrida entre colisões sucessivas), m a massa do elétron e v_0 a velocidade média estimada por Drude a partir da distribuição de Maxwell-Boltzmann (dependente da temperatura T) e que é dada por:

$$v_0 = \left(\frac{8k_B T}{m\pi} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Ou seja, a resistividade ρ pode ser escrita como:

$$\rho = \frac{mv_0}{ne^2l}$$

Uma das previsões mais impressionantes da teoria de Drude foi a explicação da lei empírica de Wiedemann-Franz, a qual estabelece que a razão entre a condutividade térmica k e a condutividade elétrica $\sigma_e = 1/\rho$ é diretamente proporcional à temperatura, sendo a constante de proporcionalidade aproximada-

mente a mesma para uma ampla variedade de metais (cerca de $2,45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$). Posteriormente, observou-se que os cálculos realizados por Drude continham um fator dois errado, o que fazia com que seu modelo não apresentasse a concordância que se acreditava possuir [2].

O modelo prevê ainda uma contribuição eletrônica ao calor específico de $(3/2)k_B$ por elétron, o que não é observado experimentalmente. Nas medidas de efeito Hall, realizadas em alguns materiais, é obtido um sinal diferente daquele esperado teoricamente (o chamado efeito Hall positivo). Além disso, a variação da resistividade elétrica com a temperatura, para altas temperaturas, também é erroneamente prevista, pois segundo o modelo ρ deve variar com $T^{1/2}$, enquanto experimentalmente observava-se uma variação linear.

Com o desenvolvimento da mecânica quântica, o modelo de Drude foi superado. Sommerfeld [3] foi o primeiro a propor um outro modelo, que em essência era muito semelhante àquele proposto por Drude. Considerou, porém, que os elétrons livres devem obedecer ao princípio de exclusão de Pauli, ou seja, que duas partículas do gás de elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico. Assim, a distribuição de Maxwell-Boltzmann (MB) para as velocidades após o choque deve ser substituída pela distribuição de Fermi-Dirac (FD) $f_{FD}(\epsilon)$, mostrada abaixo, a qual nos fornece a probabilidade de um estado com energia ϵ se encontrar ocupado.

$$f_{FD}(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/k_B T} + 1}$$

onde μ é o potencial químico do material, que é função da temperatura T . Na temperatura de zero absoluto $\mu = \epsilon_F$, sendo ϵ_F (energia de Fermi) o valor da máxima energia que um elétron livre de um metal pode ter em $T = 0 \text{ K}$.

É interessante notar que na distribuição de Maxwell-Boltzmann $f_{MB}(\epsilon) = Ae^{-\epsilon/k_B T}$, em $T = 0 \text{ K}$, a energia dos elétrons é estritamente nula, aumentando a quantidade de partículas com energia diferente de zero à medida que a temperatura aumenta. No caso da distribuição de FD, a $T = 0 \text{ K}$, todos os valores de energia estarão ocupados até o limite de $\epsilon = \epsilon_F$. Assim, no caso da distribuição de FD, a velocidade média dos elétrons a uma dada temperatura é muito maior do que aquela obtida por Drude usando a distribuição de MB. Deste modo, enquanto que para Drude o livre caminho médio l esperado era da ordem da distância interatômica a , para o modelo de Sommerfeld obtinha-se $l \sim 100 a$.

Deve-se observar que a troca da distribuição de MB pela distribuição de FD faz com que o modelo continue sendo essencialmente clássico, sendo os elétrons livres ainda considerados como partículas que são espalhadas pela rede cristalina e que não interagem entre si. O modelo de Sommerfeld, no entanto, permite a solução de alguns problemas que a teoria de Drude apresenta, como o fato de prever erroneamente um alto valor para a contribuição eletrônica do calor específico.

Embora os chamados modelos clássicos de elétrons livres (Drude e Sommerfeld) tenham sucesso na explicação dos efeitos de condução elétrica e condução térmica de vários sistemas, apresentam também uma série de falhas. Entre os problemas mais notáveis, pode-se destacar:

- não explicam como a resistividade elétrica varia para diferentes tipos de materiais;
- não prevêem corretamente como é a variação das propriedades de transporte elétrico com a temperatura e nem a variação destas com a pressão;

- não explicam porque alguns materiais são isolantes e outros condutores. Por exemplo, o diamante e o grafite são formados de carbono e, no entanto, um deles é isolante e o outro condutor;
- não são capazes de explicar o efeito Hall positivo.

Muitas das dificuldades teóricas impostas pelo modelo de Drude, e posteriormente pelo modelo de Sommerfeld, só foram efetivamente resolvidas com a incorporação, de forma definitiva, das idéias da mecânica quântica. O chamado modelo de bandas [4, 5], baseado na existência de níveis de energia quantizados nos átomos e no fato de os elétrons terem um comportamento ondulatório, levou ao abandono dos modelos clássicos de condução elétrica, embora em muitas situações eles continuem a ser usados, por fornecerem uma boa descrição qualitativa de diversos sistemas metálicos.

O modelo de bandas

O modelo de bandas foi proposto a partir dos desenvolvimentos da mecânica quântica. Neste caso, o estado de uma partícula qualquer deve ser descrito em termos de um conjunto de números quânticos, a partir dos quais as propriedades do estado dessa partícula podem ser obtidas.

Considere-se um sólido cristalino qualquer, formado por uma série de átomos dispostos de forma regular. Para se entender como podem ser dispostos os elétrons que compõem os átomos deste sólido é preciso resolver a equação de Schroedinger para cada um deles. A partir da solução desta equação, é possível obter as funções de onda que descrevem as propriedades dessas partículas, assim como as energias associadas a elas. Este tipo de problema é bastante complexo, até

mesmo para um átomo isolado, tendo sido desenvolvidos diversos métodos para a realização destes cálculos de forma aproximada.

Uma abordagem possível é considerar um conjunto muito grande de átomos do mesmo tipo muito afastados entre si, de modo que cada um não interaja com os outros. Neste tipo de situação os elétrons de cada um dos átomos poderão ser descritos por um mesmo conjunto de números quânticos e cada um deles terá o mesmo diagrama de níveis de energia, que pode ser obtido por métodos numéricos. Ao serem aproximados dois átomos, estes passam a interagir entre si e os níveis de energia do sistema composto por esses dois átomos modificam-se, de forma a atender ao princípio de exclusão de Pauli. Assim, estes átomos isolados, ao serem aproximados uns dos outros para se formar uma rede cristalina, apresentam níveis de energia distintos, fazendo com que um nível de energia do átomo isolado seja dividido em N níveis de energia muito próximos, sendo N o número de átomos da rede. O que era um conjunto de átomos isolados, cada um descrito pelo mesmo diagrama de níveis de energia, passa a ser um sistema de átomos que interagem, que não são mais descritos por níveis e sim por bandas de energia, com valores de energia dentro de uma banda muito próximos uns dos outros, de modo que este diagrama parece ser contínuo. Quanto menor for a distância interatômica, maior será a largura que se observa nas bandas de energia. A figura 1 mostra uma representação da abertura dos níveis e energia quando ocorre a diminuição da distância interatômica, onde se observa a formação de bandas de energia e de um *gap* de energia proibida. Este tipo de abordagem é utilizado em um método de cálculo de estruturas eletrônicas chamado de *Tight Binding* [5].

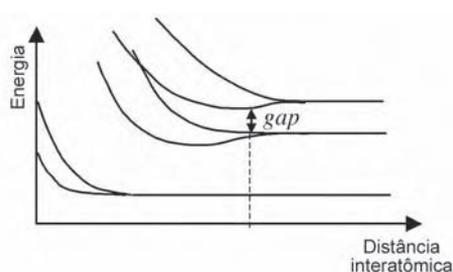


Fig. 1 – Bandas de energia em um cristal com a variação da distância interatômica

A altura da barreira de potencial a ser vencida pelos elétrons mais internos para que estes saiam de um átomo e se desloquem para outro é tão grande quando comparada com a sua energia, que a probabilidade destes elétrons passarem (tunelarem) para um átomo vizinho é extremamente pequena. Por este motivo, os elétrons mais internos podem ser considerados como sendo localizados e suas funções de onda são, basicamente, as mesmas que aquelas obtidas considerando-se os elétrons pertencentes a um átomo isolado. Por outro lado, os elétrons mais externos podem ter energia maior que a barreira de potencial a que estão sujeitos e por isso podem movimentar-se pela rede cristalina. São estes elétrons mais externos os responsáveis pela maioria das propriedades coletivas dos sólidos cristalinos, tais como condutividade térmica, condutividade elétrica, etc.

Quando a banda mais externa está completamente cheia, ela é chamada de “banda de valência”; este é o caso de materiais isolantes (que são também chamados de isolantes de banda). Por outro lado, se a banda mais externa está semipreenchida, ela é chamada de “banda de condução”; este é o caso de materiais condutores. Note que, se por alguma razão, a distância interatômica de um cristal for diminuída, a última banda completamente preenchida de um isolante pode se superpor à banda seguinte, que se encontrava completamente vazia, formando assim uma nova

banda semipreenchida e o material deixará de apresentar um comportamento isolante, passando a apresentar um comportamento condutor.

Uma abordagem alternativa para a descrição quântica de um metal cristalino é resolver a equação de Schrodinger para um determinado elétron da camada mais externa. Se este for considerado livre, a existência de bandas de energia não é observada e os resultados são aqueles obtidos por Sommerfeld. Assim, em um modelo de elétrons livres, a relação de dispersão (relação entre a energia ε e o vetor de onda k) é parabólica e é dada por:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

sendo $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ (h é a constante de

Planck), m a massa do elétron e

$$k = \frac{p}{\hbar}$$

O modelo apresentado anteriormente pode ser melhorado quando considerado o efeito do potencial periódico da rede cristalina ao qual o elétron está sujeito, resultando assim em um elétron quase livre. Um resultado importante que se obtém neste caso é o surgimento natural de regiões de energia proibida, quando o vetor k (definido a seguir) estiver próximo a certos valores, chamados de limites das zonas de Brillouin. Deste modo, bandas de energia são formadas e, conforme proposto por Wilson [4], o esquema de preenchimento destas bandas é quem irá determinar as propriedades de condução do material cristalino.

A função de onda do elétron quase-livre será dada, conforme o teorema de Bloch [7], por uma função de onda de uma partícula livre multiplicada por uma função moduladora $u(x,y,z)$, que possui a mesma periodicidade da rede

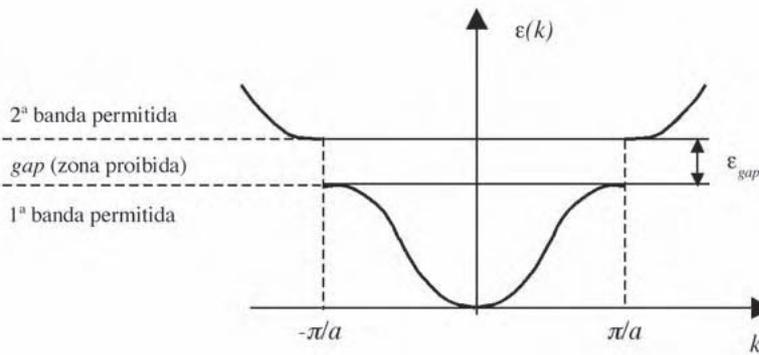


Fig. 2 – Relação de dispersão obtida para um elétron quase livre, sujeito a um potencial periódico.

cristalina. Isto é, a função de onda $\psi_k(x, y, z)$ do elétron será dada por:

$$\psi_k(x, y, z) = u(x, y, z) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

O vetor \vec{k} , embora semelhante ao vetor que define o momento de um elétron no modelo de Sommerfeld (modelo de elétron livre), não possui o mesmo significado. Neste caso k é um número quântico que descreve o estado em que um elétron de Bloch pode se encontrar e não representa o momento do elétron.

A energia total do elétron quase-livre não é apenas cinética, mas possui também um termo potencial, devido à rede, fazendo assim com que a energia $\varepsilon(\vec{k})$ de um elétron no estado \vec{k} dependa do potencial na região onde o elétron se encontra. A expressão da relação de dispersão será, portanto, mais complicada que a obtida para o caso de um elétron livre (relação de dispersão parabólica) e possuirá descontinuidades quando $k = n\pi/a$. No entanto, exceto quando as energias sejam tais que k se aproxime dos valores $k = n\pi/a$, o elétron poderá movimentar-se praticamente livre, sem perceber o efeito da rede cristalina, comportando-se de forma semelhante a um elétron realmente livre (relação de dispersão parabólica). A figura 2 apresenta a relação de dispersão de um elétron quase-livre, para o caso unidimensional, onde se observam os gaps de energia quando $k = n\pi/a$.

Considerando-se apenas uma dimensão, como, por exemplo, a direção x , a velocidade de grupo v_x da onda associada ao portador de carga pode ser dada por:

$$v_x = \frac{df}{d(1/\lambda)}$$

Sendo $f = \varepsilon/h$ e $\lambda = 2\pi/k_x$, é possível escrever v_x como sendo dado por:

$$v_x = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x}$$

Pode-se, portanto, escrever que a aceleração a_x , à qual está sujeito o elétron em uma dada direção, que será dada por:

$$a_x = \frac{dv_x}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 \varepsilon}{dk_x^2} \frac{dk_x}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \varepsilon}{dk_x^2} F_x$$

É possível definir uma massa efetiva m^* para o sistema pela relação:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{a_x}{F_x} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \varepsilon}{dk_x^2}$$

ou seja, pela mudança da concavidade da curva de dispersão (ε versus k), pode-se ter uma massa efetiva m^* , que será positiva ou negativa. Assim, ao ser analisada a curva de dispersão, mostrada na figura 3, observam-se duas regiões de comportamento distinto: na região I tem-se que v cresce à medida que k aumenta; na região II, v decresce quando k aumenta. Portanto, a região II se comporta como se o sistema tivesse uma massa negativa, pois a velocidade diminui

embora classicamente o elétron devesse continuar sendo acelerado à medida que k aumenta. Isso é semelhante a imaginar que a partícula tem massa positiva, porém a carga do elétron tenha um sinal contrário, ou seja, positivo. Neste caso, o sistema se comporta como se o portador de carga fosse uma carga positiva. Isto explica a possibilidade dos portadores de carga serem elétrons ou buracos, dependendo de como a banda se encontra preenchida (pouco ocupada ou muito ocupada).

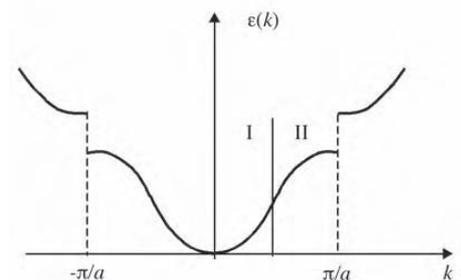


Fig. 3 – Curva de dispersão com as diferentes regiões de comportamento eletrônico.

A densidade de corrente devido a um elétron pode ser obtida a partir da velocidade de grupo da onda associada a ele. Portanto, a densidade de corrente será dada por:

$$\vec{j}_x = -ev_x = -\frac{e}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x}$$

No caso tridimensional, a expressão acima pode ser escrita como:

$$\vec{j} = -\frac{e}{\hbar} \vec{\nabla}_k \varepsilon$$

A densidade de corrente total será então dada pela soma sobre todos os estados ocupados da contribuição de cada elétron. Quando todos os estados estão completamente preenchidos (banda cheia), para cada contribuição ao longo de uma certa direção, existe uma contribuição igual com sinal oposto, o que leva a uma densidade de corrente líquida nula. Ou seja, se uma banda estiver completamente preenchida, a corrente total será

nula, pois para cada elétron viajando em uma dada direção (k_x positivo), existe outro com mesma velocidade viajando na direção oposta (k_x negativo). Por outro lado, se uma banda se encontra parcialmente ocupada, mais elétrons podem estar viajando em uma direção do que na direção oposta, o que irá resultar em uma corrente líquida no sistema. Considerando-se a curva de dispersão, haverá uma assimetria nos valores de k assumidos pelos elétrons, ou seja, mais elétrons terão o valor de $k_x > 0$ do que o contrário (ou vice-versa). É por este motivo que bandas completamente preenchidas não podem contribuir para o processo de condução elétrica, mas apenas aquelas que se encontram parcialmente preenchidas.

Deve-se notar que a condição fundamental para que ocorra condução de corrente para uma banda semipreenchida é que haja um desequilíbrio na população dos estados (para $k_x > 0$ e $k_x < 0$), o que é feito, por exemplo, aplicando-se um campo elétrico externo ao material. O mesmo tipo de desequilíbrio pode ser obtido se for aplicado um gradiente de temperatura no material, resultando, nesse caso, no aparecimento do efeito termoelétrico.

Cada banda que surge ao se constituir o material cristalino pode acomodar até $2N$ estados eletrônicos, sendo N o número de celas primitivas do cristal e o fator 2 é devido às duas possíveis orientações do spin.

É possível concluir, portanto, que um cristal pode ser um isolante somente se o número de elétrons de valência em uma cela primitiva do cristal é um número par. Caso este número seja ímpar, estes deveriam, a princípio, levar a um comportamento condutor, já que não é possível preencher completamente uma banda com um número ímpar de elétrons.

Outra observação interessante é que, devido ao fato de as funções de onda de Bloch descreverem estados que são estacionários quando o potencial é perfeitamente periódico, não ocorre atenuação dessas ondas. Ou seja, em um cristal perfeito não haverá espalhamento dos elétrons e a resistência elétrica deve ser nula em $T = 0$ K. A resistência elétrica irá aparecer devido ao efeito de agitação térmica, defeitos e impurezas, que causam irregularidades no potencial periódico a que os elétrons estão sujeitos.

Embora o entendimento conceitual obtido com o modelo de bandas seja bastante grande, é importante salientar aqui que ele não consegue explicar a contento o comportamento observado para compostos como o MnO, o FeO, o NiO e o CrO. Nestes óxidos, a quantidade de elétrons de valência na cela unitária é ímpar e seria esperado que esses sistemas tivessem um comportamento metálico. No entanto, observa-se experimentalmente que eles possuem um comportamento isolante.

A grande falha do modelo de bandas está no fato de não levar em consideração os efeitos de correlação eletrônica, isto é, os elétrons continuam sendo considerados não interagentes entre si (elétrons independentes). A proposição de que os efeitos de correlação eletrônica poderiam ser os responsáveis pela observação de um comportamento isolante em sistemas que aparentemente seriam metálicos foi levantada por Mott em 1949 [6]. A descrição do estado metálico, visando incorporar os efeitos de correlações eletrônicas, avançou

muito com a aplicação da teoria de líquido de Fermi [8], que foi inicialmente desenvolvida por Landau para explicar o comportamento do ^3He superfluido.

Óxidos de metais de transição com elétrons do tipo d

A forma com que as bandas de energia de um material se configuram, em especial a de valência e a de condução, determina fortemente as suas propriedades. De modo geral, a banda s dos metais se superpõe à banda d . Porém, nos óxidos de metais de transição, a banda s se encontra deslocada alguns elétron-volts acima da energia de Fermi ϵ_F . Por outro lado, a banda $2p$, proveniente do oxigênio que liga dois metais de transição adjacentes, encontra-se completamente preenchida e, no caso geral, ela se encontra alguns elétron-volts deslocada para baixo de ϵ_F . Assim, as únicas bandas na região próxima à energia de Fermi são aquelas provenientes de orbitais do tipo d , associadas ao metal de transição que forma o composto, sendo estas bandas, portanto, as responsáveis pelas propriedades de condução elétrica desses materiais.

Os orbitais d que se encontram na região de ϵ_F são do tipo $3d$, que apresentam uma degenerescência de 10, incluídos aqui os dois possíveis valores de spin, ou seja, existem 5 tipos distintos de orbitais que resultam na mesma energia. Neste caso, obtém-se 3 orbitais do tipo t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) e 2 orbitais do tipo e_g ($d_{x^2-y^2}$ e $d_{3z^2-r^2}$). A figura 4 apresenta uma representação dos orbitais t_{2g} e e_g .

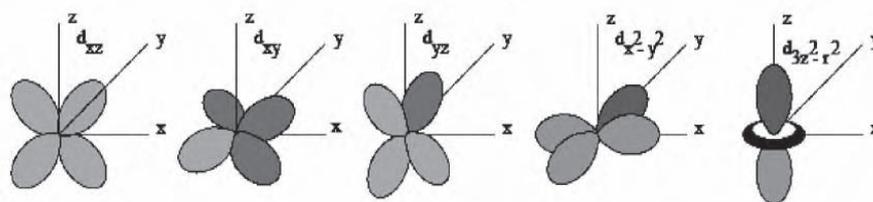


Fig. 4 – Representação dos orbitais possíveis para o nível $3d$.

No caso dos óxidos de metais de transição, esta degenerescência é resolvida pela anisotropia do campo cristalino, que surge devido à presença do átomo ligante, no caso o oxigênio. Quando o sistema apresenta a menor simetria (ortorrômbica), todos os cinco orbitais encontram-se resolvidos (apresentam diferentes energias), conforme pode ser visto na figura 5.

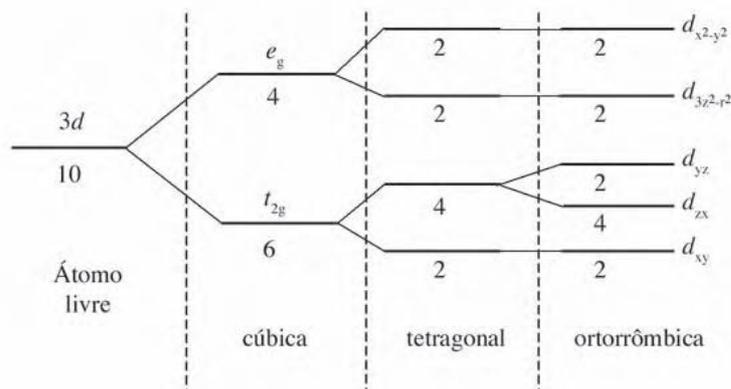


Fig. 5 – Abertura dos orbitais 3d pelo campo cristalino, para diferentes tipos de simetrias do cristal. Os números abaixo dos níveis representam a degenerescência.

Assim, ao serem considerados materiais como o MnO ($3d^5$), FeO ($3d^6$), CoO ($3d^7$) e NiO ($3d^8$), verifica-se que todos possuem a mesma estrutura sal gema (cúbica, com cátions nos sítios octaédricos, semelhante à do NaCl). Nestes compostos a banda 3d, sob ação do campo cristalino, se separa em duas sub-bandas, uma inferior (t_{2g}) com degenerescência 6, e uma superior (e_g) com degenerescência 4, conforme mostrado na figura 5. Existe, neste caso, a possibilidade de abertura de um *gap* de energia entre estas duas sub-bandas. Isso acontecerá caso a largura da banda seja pequena, ou da ordem da abertura das duas subcamadas, o que é esperado acontecer nestes sistemas. Assim, utilizando-se argumentos de teoria de bandas, espera-se que o único composto isolante deste grupo seja o FeO, que apresenta uma banda completamente cheia (t_{2g} , com 6 elétrons). Os outros deveriam ser condutores, já que possuem as

bandas semipreenchidas por apresentarem um número ímpar de elétrons. No entanto, é verificado experimentalmente que todos os quatro compostos são isolantes, isto é, existe um *gap* de energia entre uma banda que se encontra completamente cheia e a banda seguinte que deve se encontrar completamente vazia. Esse *gap* de energia aparece devido a efeitos de correlação

eletrônica, que não são levados em conta em um modelo de elétrons independentes.

Compostos como o MnO e o CoO, que por uma análise de teoria de bandas pura deveriam ser condutores mas que são na realidade isolantes, são conhecidos como isolantes de Mott. Nos isolantes convencionais (isolantes de banda) os elétrons são considerados como fracamente correlacionados, ao contrário dos isolantes de Mott, onde existe forte correlação eletrônica. Este efeito de correlação eletrônica é responsável pelas propriedades isolantes, pois o potencial coulombiano de repulsão entre os elétrons faz com que a movimentação dos mesmos seja energeticamente desfavorável, como discutido a seguir.

Isolantes de Mott

Embora a teoria de bandas tenha sucesso em explicar o comportamento de diversos sistemas, observa-

se que ela falha para o caso de muitos óxidos de metais de transição que possuem uma banda *d* parcialmente preenchida. Um exemplo típico de um sistema desse tipo é o NiO, discutido anteriormente, que deveria ser um condutor por uma análise de teoria de bandas, mas que é na realidade um isolante.

Peierls foi um dos primeiros a observar que a correlação elétron-elétron não poderia ser desprezada em alguns sistemas, já que poderia existir uma forte repulsão coulombiana entre os elétrons e que esta energia de interação *U* poderia ser a razão pela qual alguns sistemas aparentemente metálicos fossem na realidade isolantes [9]. Em 1949, Mott [6] propôs uma forma para entender de que modo essas correlações eletrônicas podem levar materiais como o NiO a serem isolantes. Tais compostos são chamados genericamente de isolantes de Mott.

Distingue-se, entre dois tipos de isolantes de Mott (termo genérico para isolantes que não podem ser entendidos por teoria de bandas), os isolantes de Mott-Hubbard e os isolantes de transferência de carga. Essa distinção ficou clara com o trabalho de Zaanen *et al.* [10], em 1985, e pode ser entendida pelo esquema de níveis de energia mostrado na figura 6.

Nos isolantes de Mott-Hubbard, o *gap* de energia depende de *U*, isto é, está relacionado com a energia necessária para promover um elétron da banda 3d para a banda 3d, já que a banda 3d é separada em duas devido ao efeito da energia potencial *U*, formando um *gap* *d-d*. Por outro lado, nos isolantes do tipo transferência de carga, o *gap* depende de Δ , isto é, está relacionado com a energia necessária para promover um elétron da banda 2p (do oxigênio) para a banda 3d (do metal de transição). Zaanen *et al.* mostraram que se $U > \Delta$, o *gap* é do tipo transferência de carga, enquanto que

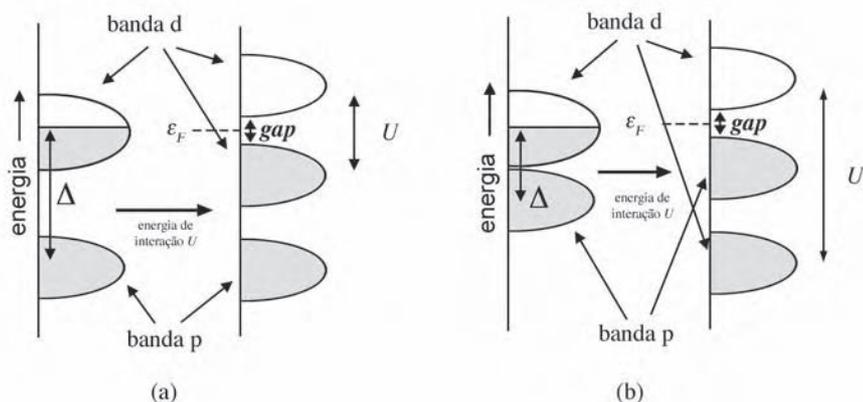


Fig. 6– Diagrama mostrando as energias em isolantes do tipo (a) Mott-Hubbard e (b) transferência de carga, sem a energia de interação U (esquerda) e com a energia U (direita).

se $U < \Delta$, o gap é do tipo Mott-Hubbard (do tipo $d-d$).

Transição de fase metal-isolante

Existem diferentes mecanismos físicos responsáveis pelo estabelecimento do estado isolante em um sistema metálico, que podem ser agrupados em duas grandes categorias: aqueles em que ocorre a diminuição da mobilidade dos portadores de carga, como, por exemplo, quando ocorre o aumento da massa efetiva; e aqueles em que ocorre a redução a zero do número de portadores, como, por exemplo, através da abertura de um gap de energia em torno da energia de Fermi [11]. Na realidade, em transições de fase metal-isolante os dois mecanismos podem estar agindo de forma simultânea, o que às vezes torna o estudo deste tipo de transição bastante complexo.

A teoria de líquido de Fermi, utilizada para explicar o estado metálico quando não há quebra de simetrias, mostra que ao ser introduzida a interação elétron-elétron, não existe alteração do número de portadores de carga, o que significa que a única forma deste modelo ser compatível com uma transição metal-isolante contínua é que ocorra uma divergência na

massa efetiva m^* da quase-partícula formada, ou seja, o estado isolante pode ocorrer neste modelo através da diminuição da mobilidade do portador de carga [12].

Em outras situações como, por exemplo, quando ocorre ordenamento magnético e o surgimento, portanto, de uma superestrutura que diminui o grau de simetria do sistema, pode haver uma abertura dos níveis de energia e conseqüentemente o surgimento de um gap de energia no nível de Fermi, ou seja, o estado isolante é alcançado nesta situação pela diminuição do número de portadores de carga. Note que, neste caso, a teoria de líquido de Fermi não mais se aplica (já que existe quebra de simetria no sistema).

No caso de óxidos de metais de transição, devido às interações de supertroca, o estado isolante mais comum é aquele que se estabelece devido à quebra de simetria, como no caso de ordenamento antiferromagnético do sistema de spins. Outra possível situação de quebra de simetria é o ordenamento orbital. Como o orbital t_{2g} é triplamente degenerado em uma simetria cúbica, o isolante de Mott pode se estabelecer devido a um ordenamento orbital alternado (similar ao ordenamento antiferromagnético de spins), ou uniforme (similar ao ordenamento ferromagnético de spins),

ou outros mais complicados. O ordenamento de carga também pode levar ao surgimento de $gaps$ de energia, o mesmo acontecendo no caso das distorções Jahn-Teller.

Diversas outras situações podem levar a uma transição M-I. No caso da chamada transição de Anderson, por exemplo, a introdução de desordem acima de uma concentração crítica faz com que o portador de carga fique localizado, isto é, mesmo a densidade de estados não apresentando um gap em torno da energia de Fermi o estado isolante se estabelece, pois os portadores possuem uma mobilidade extremamente reduzida.

Segundo Ioff e Regel [13], quando um sistema metálico passa a ter um grau de desordem cada vez maior, existirá um limite de desordem a partir do qual este comportamento metálico não mais será possível. Isto é, quando se aumenta o grau de desordem, diminui-se o livre caminho médio, até que em um certo limite este será comparável à distância interatômica, ou seja, $l \sim a$. Nesse caso, o livre caminho médio será dado aproximadamente por: $l \sim 1/2\pi k_F$.

Baseado neste critério, Mott propôs que uma transição M-I deveria ocorrer quando esse limite fosse ultrapassado [6]. Assim, para pequenos graus de desordem, o elétron pode difundir de um sítio para outro, mas não para grandes graus de desordem, pois estão localizados e formam, neste caso, o que se chama de um “vidro de Fermi” (*Fermi glass*). Nesta descrição, na qual não se leva em conta a interação elétron-elétron, pode modificar significativamente o comportamento do sistema (no caso em que a interação coulombiana entre os elétrons localizados apresenta um papel dominante, tem-se os chamados “vidros de Coulomb”). Deve haver, portanto, um ponto de desordem crítica, onde um sistema condutor

passa a ter um comportamento isolante; a esse tipo de transição é dado o nome de “transição de Anderson” [14].

Diversas questões sobre o estado metálico e a transição para o estado isolante necessitam ainda ser esclarecidas, já que em alguns sistemas observa-se um aumento da massa efetiva, mas não obrigatoriamente uma transição para um estado isolante. Em um cristal iônico, por exemplo, a alteração de parâmetros termodinâmicos externos pode fazer com que o portador de carga altere seu estado de fracamente acoplado aos fônons para fortemente acoplado. Esta alteração pode ocorrer quando o portador de carga polariza uma pequena região ao seu redor, ficando preso ao poço de potencial resultante da deformação criada, formando uma quase-partícula chamada de polaron pequeno. Embora haja um grande aumento da massa efetiva do portador e um auto-aprisionamento do mesmo, isso não significa necessariamente que este ficará localizado, já que o tunelamento entre diferentes sítios pode ainda ser expressivo, embora seja sugerido que em materiais reais estes polarons (pequenos) sejam sempre localizados devido à presença de impurezas e discordâncias [15].

No caso de polarons pequenos, quando a temperatura é alta, ou seja, $T > \theta_D/2$ (θ_D é a temperatura de Debye, característica do material), um elétron pode saltar para um íon vizinho através de *hopping* ativado por efeito térmico, ou seja, através da interação do polaron com as vibrações da rede (fônons). Quando a temperatura é baixa ($T < \theta_D/2$), a passagem do elétron associado ao polaron de um íon para outro pode se dar também através de *hopping*, porém com a energia de ponto zero fazendo o papel da agitação térmica.

Assim, além das situações em que existe uma abertura previsível das bandas de energia devido à

ocorrência de quebras de simetria (como no caso de uma transição de fase estrutural do cristal), o efeito de localização eletrônica em um metal pode ser iniciado por três diferentes mecanismos [16]: desordem estática (transição de Anderson), forte interação elétron-elétron (transição de Mott-Hubbard) e forte acoplamento elétron-rede (polarons pequenos localizados).

Conclusões

Um grande progresso tem sido verificado no entendimento das propriedades de transporte elétrico nos materiais, desde as proposições originais de Drude. A incorporação da mecânica quântica, com o abandono da idéia de elétrons livres e independentes, tem permitido uma melhor compreensão dos fenômenos de transporte de diversos sistemas, sejam eles elementos simples como o cobre ou silício, sejam eles complexos como os sulfetos e os óxidos. Em particular, os óxidos de metais de transição, por apresentarem propriedades como, por exemplo, ordenamento antiferromagnético, ordenamento de cargas e ordenamento orbital, entre outras, têm criado um grande desafio para o seu entendimento, e por isso mesmo um campo muito fértil para a busca e o teste de novos modelos. O melhor entendimento do comportamento destes sistemas poderá no futuro auxiliar o desenvolvimento de novos materiais com propriedades de interesse tecnológico, como isolantes com constantes dielétricas extremamente altas, ou condutores com propriedades de transporte térmico e elétrico ajustadas para o atendimento de uma determinada necessidade. Além disso, um melhor entendimento do estado metálico e isolante poderá auxiliar muito no entendimento de fenômenos como a supercondutividade, que possui um inegável interesse tecnológico. □

Referências

- [1] DRUDE, P. Zur Elektronentheorie der Metalle. Annalen der Physik, v. 1, p. 566, 1900.
- [2] ASCHROFT, N. W. e MERMIN, N. D. Solid State Physics. New York: Thomson Learning, 1976.
- [3] SOMMERFELD, A. The Statistical theory of thermoelectric, galvano- and thermomagnetic phenomena in metals. Rev. Mod. Phys., v. 3, p. 1, 1931.
- [4] WILSON, A. H. The Theory of Electronic Semiconductors I. Proceedings of the Physical Society of London A, v. 133, p. 458-491, 1931; WILSON, A. H. The Theory of Electronic Semiconductors II. Proceedings of the Physical Society of London A, v. 134, p. 277-287, 1931.
- [5] SINGLETON, J. Band theory and electronic properties of solids. Oxford: Oxford University Press, p. 32, 2001.
- [6] MOTT, N. F. The Basis Of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals. Proceedings of the Physical Society of London A, v. 62, p. 416, 1949.
- [7] BLOCH, F. Über die quantenmechanik der electronen in kristallgittern. Z. Phys., v. 52, p. 555-600, 1928.
- [8] LANDAU, L. D. Sov. Phys. JETP, v. 3, p. 920, 1957; LANDAU, L. D. Sov. Phys. JETP, v. 5, p. 101, 1957; LANDAU, L. D. Sov. Phys. JETP, v. 8, p. 70, 1957.
- [9] PEIERLS, R. Zur Theorie der galvanomagnetischen Effekte. Z. Phys., v. 53, p. 255-266, 1929.
- [10] ZANEN, J.; SAWATZKY, G. A.; ALLEN, J. W. Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds. Physical Review Letters, v. 55, p. 418-421, 1985.
- [11] RAYCHAUDHURI, A. K. Metal-insulator transition in perovskite oxides: a low-temperature perspective. Advances in Physics, n. 1, p. 21-46, 1995.
- [12] IMADA, M.; FUJIMORI, A. e TOKURA, Y. Metal Insulator Transitions. Rev. of Mod. Physics, v. 70, p. 1039, 1998.
- [13] IOFFE, A. F. e REGEL, A. R. Non-crystalline, amorphous and liquid electronic semiconductors. Proc. Semiconduct., v. 4, p. 239-291, 1960.
- [14] ANDERSON, P. W. Absence of diffusion in certain random lattices. Physical Review, v. 109, p. 1492-1505, 1958.
- [15] BRONOLD, F. X. e HOLGER, F. Anderson localization of polaron states, Physical Review B, v. 66, p. 073102(1)-07310(4), 2002; DERAEDT, H. e LAGENDIJK, A. Phys. Rev. B, v. 27, p. 6097, 1983; LÖWEN, H. Phys. Rev. B, v. 37, p. 8661, 1988; RANNINGER, J. e THIBBLIN, U. Phys. Rev. B, v. 45, p. 7730, 1992; ALEXANDROV, A. S. et al. Phys. Rev. B, v. 49, p. 9915, 1994.
- [16] MOTT, N. F. Metal-insulator transition. Rev. of Mod. Physics, v. 40, p. 677-683, 1968; EDWARDS, P. P. et al. The metal insulator transition: a perspective. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, v. 356, p. 5-22, 1998.