

7.3 Metais¹

O modelo de elétrons livres para metais foi proposto por Paul Drude em 1900. O modelo provê uma explicação básica do motivo pelo qual os metais são bons condutores de calor e eletricidade, e é o ponto de partida para teorias mais sofisticadas. Como veremos, o modelo também é bem sucedido em explicar por que os metais são bons refletores. Por outro lado, a teoria de bandas é necessária para explicar em maior detalhe as formas dos espectros de refletância, e porque alguns metais (por ex. cobre e ouro) são coloridos.

7.3.1 Modelo de Drude

O modelo de elétrons livres para os metais considera livres os elétrons de valência dos metais. Quando um campo elétrico é aplicado os elétrons livres aceleram e então sofrem colisões com tempo de espalhamento característico τ . A condutividade elétrica é portanto limitada pelo espalhamento, e as medidas de σ possibilitam o valor de τ ser determinado através da Eq. 7.14.

A densidade de elétrons livres, N , no modelo de Drude é igual à densidade de átomos do metal multiplicados pela sua valência. A Tab.7.1 lista a densidade de elétrons livres para um conjunto de metais comuns. Os valores de N estão na faixa entre 10^{28} - 10^{29} m^{-3} . Essas enormes densidades de elétrons explicam porque os metais têm condutividades térmica e elétrica altas. As frequências de plasma calculadas usando a Eq.7.6 são também listadas na tabela, juntamente com os comprimentos de onda λ_p correspondentes à frequência angular de plasma ω_p . Pode-se perceber que os valores grandes de N levam a frequências de plasma na região do ultravioleta.

Tabela 7.1 Densidade de elétrons livres e propriedades de plasma para alguns metais. Os valores são para temperatura ambiente, a menos que a temperatura de medida seja indicada. As frequências de plasma são calculadas da Eq.7.6 e os λ_p são os comprimentos de onda correspondentes a essa frequência.

Metal	Valency	N (10^{28} m^{-3})	$\omega_p/2\pi$ (10^{15} Hz)	λ_p (nm)
Li (77 K)	1	4.70	1.95	154
Na (5 K)	1	2.65	1.46	205
K (5 K)	1	1.40	1.06	282
Rb (5 K)	1	1.15	0.96	312
Cs (5 K)	1	0.91	0.86	350
Cu	1	8.47	2.61	115
Ag	1	5.86	2.17	138
Au	1	5.90	2.18	138
Be	2	24.7	4.46	67
Mg	2	8.61	2.63	114
Ca	2	4.61	1.93	156
Al	3	18.1	3.82	79

¹ Traduzido e adaptado de M. Fox para a disciplina Propriedades Ópticas de Materiais.

Na região espectral do visível, na qual $\frac{\omega}{2\pi} \sim 10^{15} \text{ Hz}$, geralmente temos a situação onde $\omega \gg \gamma$. Isso ocorre por que $\tau = \gamma^{-1}$ é tipicamente da ordem de 10^{-14} s . Com ω_p no ultravioleta, os fótons do visível têm frequências abaixo de ω_p e portanto ϵ_r é negativa. Conforme discutido anteriormente (seção 7.1) isso significa que a refletividade deve ser 100% até a frequência de plasma. Isso explica a primeira e mais direta propriedade dos metais, que todos tendem a ser bons refletores nas frequências visíveis.

Uma consequência marcante do modelo de portadores livres é que a constante dielétrica muda de positiva para negativa quando se atravessa a frequência de plasma. Isso significa que a refletividade deixa de ser 100% para frequências maiores que ω_p (Fig.7.1), e alguma luz pode ser transmitida através do metal. Portanto esperamos que todos os metais se tornem transparentes se formos longe o suficiente no ultravioleta de maneira que $\omega > \omega_p$. Esse fenômeno é conhecido como **transparência ultravioleta dos metais**.

Para observar o limiar de transmissão de radiação no ultravioleta na frequência de plasma é necessário que não haja outros processos de absorção ocorrendo em ω_p . Essa condição é melhor satisfeita nos metais alcalinos. A Tab.7.2 lista os comprimentos de onda das bordas de transmissão experimentais obtidos no ultravioleta dos metais alcalinos. Esses valores experimentais podem ser comparados com aqueles preditos pelo modelo clássico a partir da frequência de plasma da Tab.7.1. Os valores experimentais estão em concordância razoável com as previsões, as quais mostram o comportamento correto quando se desloca para baixo na tabela periódica. As discrepâncias podem ser explicadas em bom grau trocando-se a massa dos elétrons pela massa efetiva derivada da estrutura de bandas dos metais.

Tab.7.2 Limiar de transmissão no ultravioleta de metais alcalinos.

Metal	$\lambda_{UV} \text{ (nm)}$
Li	205
Na	210
K	315
Rb	360
Cs	440

A Fig.7.2 mostra a refletividade medida do alumínio como função da energia do fóton, da região do infravermelho ao ultravioleta. A frequência de plasma ocorre no ultravioleta, portanto espera-se que a refletividade seja alta para todas as frequências correspondentes ao visível. A figura mostra que a refletividade é maior que 80% para todas as energias de fóton até $\sim 15 \text{ eV}$, e depois cai para zero em energias maiores. O alumínio mostra a transparência ultravioleta característica predita pelo modelo de Drude. A refletividade praticamente sem detalhes do Al na faixa do visível é explorada pelos espelhos comerciais.

A frequência de plasma listado para o Al na Tab.7.1 corresponde à energia de fóton 15.8 eV . A linha pontilhada na Fig.7.2 dá a refletividade prevista da Eq.7.7 com $\hbar\omega_p = 15.8 \text{ eV}$. Comparando-se os resultados experimentais com a previsão teórica,

vemos que o modelo dá conta da forma geral do espectro, mas há alguns detalhes importantes que não são explicados.

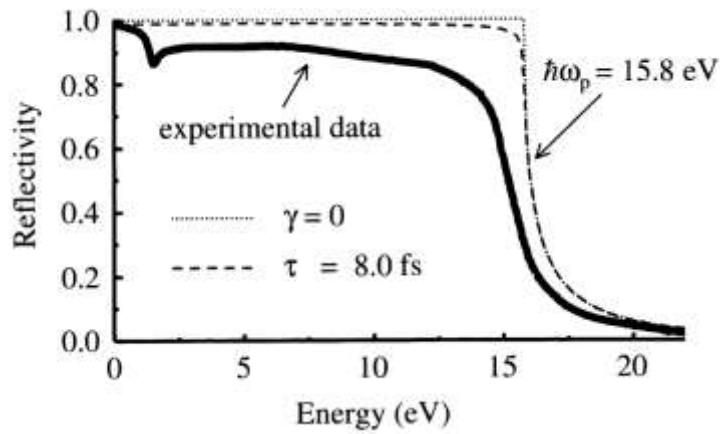


Fig. 7.2 Refletividade do Al em função da energia do fóton. Os dados experimentais (linha cheia) são comparados com o modelo de elétrons livres com $\hbar\omega_p = 15.8$ eV. A curva pontilhada foi calculada sem atenuação. A curva tracejada foi calculada com $\tau = 8 \times 10^{-15}$ s, o qual é deduzido da condutividade elétrica DC.

Uma tentativa de melhorar a concordância entre o modelo experimental e a teoria pode ser feita incluindo o termo de atenuação na constante dielétrica. A refletividade calculada da Eq.7.5 para τ deduzido da condutividade DC, $\tau = 8 \times 10^{-15}$ s, é plotado na linha tracejada da Fig.7.2. A principal diferença entre as duas curvas calculadas é que a atenuação causa refletividades menores que 1 abaixo de ω_p , e a borda de transmissão no ultravioleta é levemente alargada. Entretanto, esse efeito é relativamente pequeno porque $\omega_p \gg \tau^{-1}$.

A inclusão da atenuação causa uma pequena melhora no ajuste dos dados, mas ainda há duas importantes características que ainda não foram explicadas. Primeiramente, a refletividade é significativamente mais baixa que a prevista, e por outro lado existe um vale em 1,5 eV, onde esperávamos uma curva sem detalhes. Esses dois pontos podem ser explicados considerando as taxas de absorção interbandas. Esses serão discutidos na próxima seção.

7.3 Transições Interbandas em Metais

A absorção de luz por transições interbandas diretas foi discutida em detalhe no Cap.3. Transições diretas envolvem a promoção de elétrons para uma banda mais alta pela absorção de um fóton com energia adequada. O elétron não muda seu vetor k significativamente por causa do valor muito pequeno do momento do fóton. Portanto as transições aparecem como setas verticais no diagrama de bandas $E-k$ do sólido.

A absorção interbandas é importante em metais por que as ondas eletromagnéticas penetram uma distância curta dentro da superfície, e se houver uma probabilidade significativa para absorção interbandas, a refletividade será diminuída em relação ao valor que apresenta quando há apenas portadores livres. Portanto os espectros de absorção interbandas dos metais são determinados pelas características de suas estruturas de bandas e superfícies de Fermi. Consideraremos os espectros do alumínio e do cobre para ilustrar os princípios gerais, e então faremos alguns comentários a respeito de outros metais tais como prata e ouro.

Alumínio

O diagrama de bandas do alumínio é mostrado na Fig.7.3. O alumínio tem a configuração eletrônica $[Ne]3s^23p^1$ com três elétrons de valência. A estrutura cristalina é cúbica de face centrada (FCC), a qual tem uma rede recíproca cúbica de corpo centrado (BCC). A primeira zona de Brillouin é completamente cheia, e os elétrons de valência alastram-se pela segunda e terceira zonas e chegam a atingir levemente a quarta zona. A estrutura de bandas parece bem complexa devido ao formato irregular da zona de Brillouin BCC (no espaço recíproco). Entretanto, as bandas são na verdade bem parecidas com as bandas do modelo de elétrons livres, com modificações significativas apenas nas vizinhanças das fronteiras da zona de Brillouin. As bandas são preenchidas até a energia de Fermi E_F , a qual está marcada no diagrama. As transições diretas podem ocorrer a partir de qualquer dos estados abaixo do nível de Fermi até bandas não ocupadas diretamente acima deles no diagrama $E-k$.

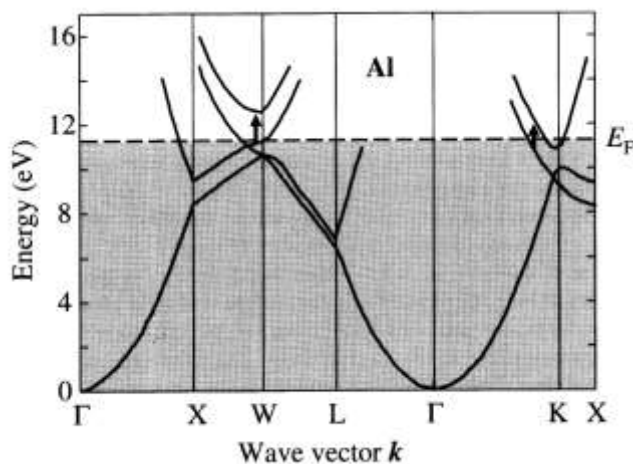


Fig. 7.3 Diagrama de bandas do alumínio. As transições nos pontos W e K são responsáveis pelo vale em 1,5 eV são indicadas por setas verticais.

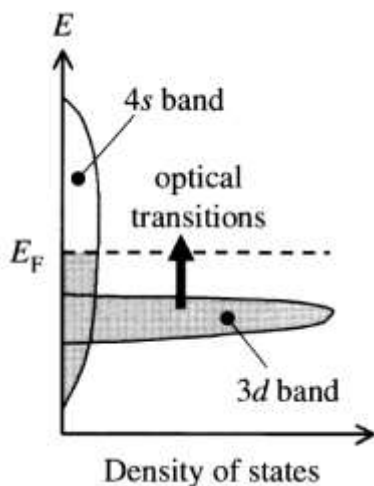
A regra de ouro de Fermi, dada na Eq.3.2, nos diz que a taxa de absorção é proporcional à densidade de estados para a transição. O vale na refletividade, em 1,5 eV, que é aparente na Fig.7.2 é uma consequência do efeito de “bandas paralelas”. Isso ocorre

quando houver uma banda acima do nível de Fermi que seja aproximadamente paralela a outra banda abaixo de E_F . Nesse caso, as transições interbandas a partir de um grande número de estados k ocupados abaixo do nível de Fermi irá ocorrer na mesma energia. Portanto a densidade de estados na energia correspondente à diferença de energia entre as duas bandas paralelas será muito alta, e resultará em absorção particularmente forte nessa energia de fóton.

A inspeção do diagrama de bandas do alumínio mostra que o efeito de bandas paralelas ocorre nos pontos W e K da zona de Brillouin. Essas transições foram indicadas por setas verticais na Fig.7.3. A separação das bandas paralelas é aproximadamente 1,5 eV nos dois casos. A taxa de transição aumentada nessa energia de fóton explica portanto a banda na refletividade observada na refletividade experimental em 1,5 eV. Além disso, podemos ver pela estrutura de bandas que podem haver outras transições entre bandas abaixo do nível de Fermi para bandas ocupadas acima de E_F em uma faixa ampla de energias acima de 1,5 eV. A densidade de estados para essas transições será menor que aquela situada em 1,5 eV, por que as bandas não são paralelas. Entretanto, a taxa de transição ainda é significativa e pode explicar a redução da refletividade no visível e ultravioleta para um valor menor que aquele previsto pelo modelo de Drude.

Cobre

O cobre tem uma configuração eletrônica $[Ar]3d^{10}4s^1$. As bandas mais externas 4s aproximam-se razoavelmente dos estados de elétrons livres com dispersão dada por $E = \hbar^2 k^2 / 2m_o$. Elas portanto formam uma banda larga, a qual cobre uma faixa larga de energias. Em contrapartida, as bandas 3d são mais fortemente ligadas e com baixa dispersão, ocupando uma faixa estreita de energias. A densidade de estados das duas bandas é ilustrada esquematicamente na Fig. 7.4. As estreitas bandas 3d podem abrigar dez elétrons, portanto sua densidade de estados apresenta um pico abrupto. As bandas 4s, que podem abrigar dois elétrons, é muito mais larga e apresenta um máximo de menor intensidade na densidade de estados. Os 11 elétrons de valência do cobre preenchem completamente a banda 3d e metade da banda 4s. A energia de Fermi repousa portanto



dentro da banda 4s e acima da banda 3d. Transições interbandas são possíveis entre os estados preenchidos das bandas 3d e os estados desocupados na banda 4s, localizados acima de E_F , conforme mostrado na Fig.7.4. Isso implica que haverá um valor limite bem estabelecido para transições interbandas das bandas 3d para as bandas 4s.

Fig.7.4 Densidade de estados esquemática para os estados 3d e 4s de um metal de transição como o cobre.

A Fig.7.5 mostra a estrutura de bandas real e a densidade de estados do cobre. No geral as características indicadas na Fig. 7.4 são claramente mostradas nas curvas calculadas.

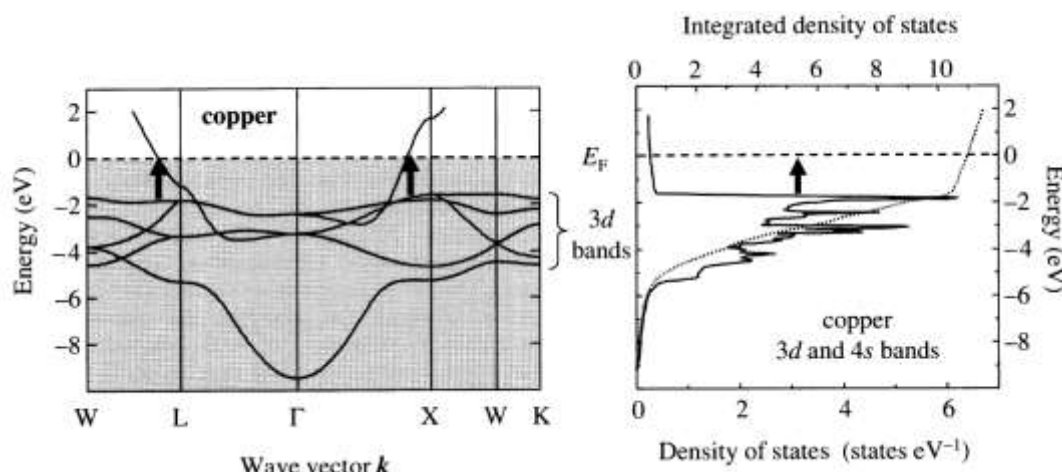


Fig.7.5 Estrutura de bandas calculada para o cobre. As transições das bandas 3d responsáveis pelas transições interbandas próximas de 2 eV foram identificadas. O lado direito da figura mostra a densidade de estados calculada a partir da estrutura de bandas. A estrutura com picos fortes entre -5 e -2 eV é devida às bandas 3d. A linha tracejada é a densidade de estados integrada. O nível de Fermi (definido aqui como $E=0$) corresponde à energia na qual a densidade integrada de estados é igual a 11.

A banda 4s é a parábola que começa no ponto Γ em -9 eV, enquanto as bandas 3d são 5 curvas entrelaçadas entre si na faixa de energias entre -5 e -2 eV. A banda 4s atravessa as bandas 3d e então re-emerge como uma banda única com energia > 2 eV. Torna-se aparente que os elétrons 3d repousam em bandas relativamente estreitas e com densidades de estados bem altas, enquanto as bandas 4s são muito mais largas e com densidades de estados mais baixas. A energia de Fermi situa-se na metade da banda 4s acima da banda 3d. Transições interbandas são possíveis das bands 3d abaixo de E_F para níveis desocupados 4s acima de E_F . As transições de energias mais baixas foram assinaladas por setas verticais na Fig.7.5. A energia de transição corresponde a 2,2 eV a qual corresponde a um comprimento de onda de 560 nm.

A Fig.7.6 mostra a refletividade medida do cobre, do infravermelho ao ultravioleta. Com base na energia de plasma dada na Tab.7.1, poderíamos esperar refletividades próximas de 100% para energias de fóton abaixo de 10.8 eV, o qual corresponde a um comprimento de onda do ultravioleta de 115 nm. Entretanto, a refletividade experimental cai abruptamente acima de 2 eV devido à borda de absorção discutida acima. Isso explica por que o cobre tem coloração avermelhada.

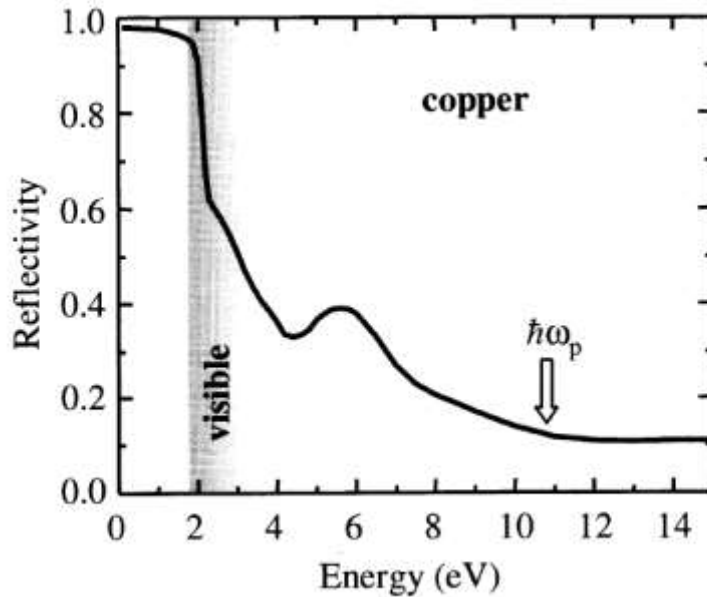


Fig. 7.6 Refletividade do cobre do infravermelho ao ultravioleta. A refletividade cai rapidamente acima de 2 eV devido a transições interbandas.

Prata e Ouro

Os argumentos usados para o cobre podem ser usados para outros metais nobres. O parâmetro importante é o gap de energia entre as bandas d e a energia de Fermi, como mostra a Fig.7.4. No ouro o limiar da absorção interbandas ocorre em energia levemente superior à do cobre, o que explica por que o ouro tem coloração amarelada. Na prata, em contraste, a borda de absorção interbandas é de cerca de 4 eV. Esta frequência é no ultravioleta, de maneira que a refletividade permanece alta por todo espectro visível. Isso explica por que a prata não tem nenhuma cor particular, e também por que ela é largamente utilizada para fazer espelhos. O ouro também é usado para fazer espelhos mas funciona bem apenas no infravermelho.

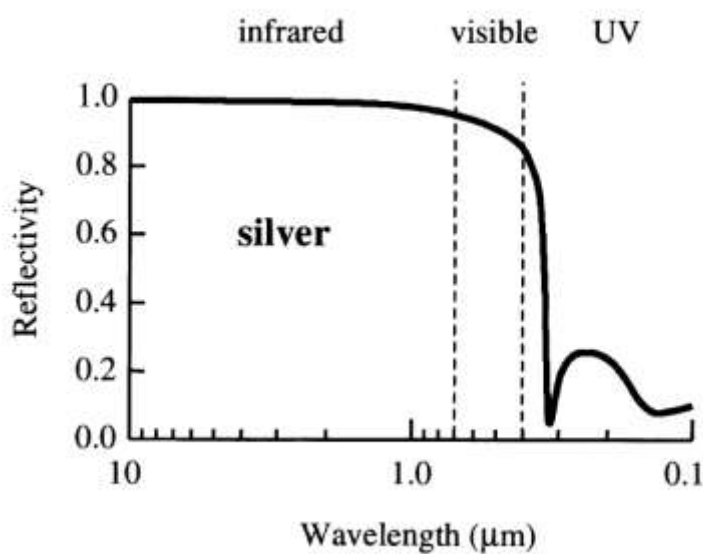


Fig.1.5 Refletividade da prata, do infravermelho ao ultravioleta.

Exercícios

1. O alumínio é um metal trivalente com $6,0 \times 10^{28}$ átomos/ m^3 . Explique a aparência lustrosa e reluzente do alumínio.
2. A condutividade elétrica contínua do cobre é $6,5 \times 10^7 \Omega^{-1}m^{-1}$ a temperatura ambiente. Calcule a profundidade de penetração a 50 Hz e a 100 MHz.
3. A condutividade do Al a temperatura ambiente é $4,1 \times 10^7 \Omega^{-1}m^{-1}$. Calcule a refletividade em 500 nm de acordo com o modelo de Drude-Lorentz.