



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS



Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

ELETRÔNICA DE MATERIAIS DESORDENADOS

Gabriella Siqueira de Oliveira

Prof(a). Dr(a). Giovani Fornereto Gozzi

Rio Claro (SP)

2024

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

GABRIELLA SIQUEIRA DE OLIVEIRA

ELETRÔNICA DE MATERIAIS DESORDENADOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Bacharel em Física.

Rio Claro (SP)

2024

O48e Oliveira, Gabriella Siqueira de
Eletrônica de materiais desordenados / Gabriella
Siqueira de Oliveira. -- Rio Claro, 2024
62 p.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Física) -
Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de
Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientador: Giovani Fornereto Gozzi

1. Materiais Desordenados. 2. Física do estado sólido. 3.
Teoria do Transporte eletrônico. 4. Hopping eletrônico. 5.
Condutividade em sólidos desordenados. I. Título.

GABRIELLA SIQUEIRA DE OLIVEIRA

ELETRÔNICA DE MATERIAIS DESORDENADOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Bacharel em Física.

Comissão Examinadora

Prof(a). Dr(a). Giovani Fornereto Gozzi

Prof(a). Dr(a). Francisco Carlos Barbosa Maia

Prof(a). Dr(a). Jeanne Moreira de Sousa

Rio Claro, 13 de Novembro de 2024.

Assinatura da(o) aluna(o)

Assinatura da(o) orientadora(o)

Dedico à minha querida mãe e à minha gatinha Cat. E ao meu avô Antonio, que sempre torce por mim, no céu. Com todo o meu amor.

AGRADECIMENTOS

Ao longo da minha vida, enfrentei diversos obstáculos, mas também tive a sorte de encontrar pessoas que acreditaram em mim e tornaram essa jornada mais leve.

Primeiramente, agradeço ao meu orientador, Giovani Gozzi, pela oportunidade de ser sua aluna. Com você, aprendi a enxergar o mundo com novos olhos e a perseguir os meus desejos com determinação. Sua confiança e incentivo foram fundamentais para mim.

Ao professor, Antonio Roveda, sou extremamente grata pelos aprendizados que levarei para a vida. Você me mostrou que não devemos ter medo de tentar e que errar faz parte do processo. Sempre atencioso e paciente, seu bom humor tornou tudo mais fácil.

Aos meus colegas de laboratório, agradeço a cada um de vocês pela companhia e apoio. Em especial, ao Danilo, que se tornou quase um irmão. Sempre atencioso, você me ensinou muito e sempre me incentivou a acreditar em mim mesma.

Meus sinceros agradecimentos também aos meus amigos: Larissa, por sempre me apoiar, deixando os dias da graduação mais divertidos através da sua companhia em todos os momentos; Patricia, por estar ao meu lado e me ajudar a enfrentar meus medos com coragem, sua experiência e seu cuidado comigo, me ajudaram a continuar; e ao Pedro, pela sua amizade incrível, onde sempre está disposto a me ajudar a encontrar livros, e principalmente por me ouvir em momento aleatórios. Vocês iluminaram meu caminho e deixaram marcas profundas no meu coração.

Não posso deixar de mencionar minha mãe, Marlete, que mesmo diante das dificuldades financeiras, nunca deixou de acreditar em mim. Seu apoio e amor, foi o que me permitiu e me motivou a seguir meus sonhos.

Sou profundamente grata também, ao universo de Naruto, que me ensinou que "o fracasso não é motivo para desistir, desde que você continue acreditando." Essa mensagem me inspirou a valorizar a perseverança e a importância de persistir na busca pelos meus objetivos.

Por fim, agradeço à UNESP, à Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao laboratório E-imp por me proporcionarem a oportunidade de conhecer a ciência, que a cada dia mais me apaixona, e por tornarem possível essa trajetória acadêmica.

A todos que contribuíram para que eu me tornasse a pessoa que sou hoje, meu mais sincero agradecimento. Sem vocês, eu não teria alcançado mais este degrau na minha jornada.

“ 合抱之木，生于毫末。千里之行，始于足下 ”
Grandes árvores nascem de pequenos retornos; Longas
jornadas começam.
- 老子 (Laozi)

RESUMO

Nos últimos anos, a pesquisa em materiais vem ganhando destaque, revelando compostos complexos com qualidades inusitadas e usos diversificados. Entre esses materiais, os desordenados se sobressaíram, especialmente devido à capacidade de apresentarem características eletrônicas e estruturais que quebram padrões dos materiais ordenados. A curiosidade crescente a respeito desses materiais se deve, em parte, às suas promissoras aplicações em tecnologias emergentes, como aparelhos eletrônicos flexíveis, sensores e sistemas de armazenamento de energia. Além disso, a condução em materiais desordenados é muito mais complexa. É difícil modelar teoricamente esses materiais devido à sua estrutura irregular. Afinal os parâmetros energéticos não são os únicos que influenciam a condutividade desses sistemas; também de elementos espaciais intrincados. A presença de impurezas e a irregularidade na distribuição de átomos criam um campo de potencial heterogêneo, o que significa que os elétrons precisam percorrer distâncias muito maiores para realizar transições entre estados energéticos. Nos últimos anos, pesquisas vêm sendo realizada na área, a fim de compreender o transporte de carga em tais sistemas, com o intuito de desenvolver tecnologia para diversas aplicações. A fim de compreender esses aspectos, esse trabalho tem como objetivo entender a condução em materiais desordenados, onde o tunelamento quântico, torna um forte aliado. Além do mais, visamos revisar o transporte de carga em materiais desordenados, analisamos como os estados quânticos variam no tempo, utilizando o operador de evolução temporal, pois ele descreve a dinâmica de sistemas quânticos. Desta forma, este estudo proporciona uma compreensão abrangente dos mecanismos de transporte de carga em materiais desordenados de propriedades eletrônicas.

Palavras Chave: Materiais Desordenados; Física do estado sólido; Teoria do Transporte eletrônico.

ABSTRACT

In recent years, research in materials has been gaining prominence, revealing compounds complexes with unusual qualities and diverse uses. Among these materials, the disordered ones stood out, especially due to their ability to exhibit characteristics electronic and structural characteristics that break the patterns of ordered materials. The curiosity growing curiosity about these materials is partly due to their promising applications in emerging technologies, such as flexible electronic devices, sensors, and energy storage systems. energy storage. Moreover, conduction in disordered materials is much more complex. It is difficult to theoretically model these materials due to their irregular structure. After all, the energetic parameters are not the only ones that influence conductivity. of these systems; also of intricate spatial elements. The presence of impurities and the irregularity in the distribution of atoms creates a heterogeneous potential field, which which means that electrons need to travel much greater distances to perform transitions between energy states. In recent years, research has been conducted in the field, in order to understand the transportation of cargo in such systems, with the aim of develop technology for various applications. In order to understand these aspects, this work aims to understand conduction in disordered materials, where quantum tunneling, becomes a strong ally. Moreover, we aim to review the transportof charge in disordered materials, we analyze how quantum states vary in time, using the time evolution operator, as it describes the dynamics of quantum systems. In this way, this study provides a comprehensive understanding of mechanisms of charge transport in disordered materials with electronic properties.

Keywords: Disordered Materials; Solid State Physics; Theory of Electronic Transport.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – No Egito dos faraós, a arte de soprar vidro era dominada, representando um marco significativo na história da civilização egípcia.	13
Figura 2 – Um sólido cristalino (a) e um amorfo (b). Note a falta de ordem de longo alcance no amorfo, mas a existência de ordem de curto alcance que se manifesta no tamanho aproximadamente igual de todas as ligações químicas e no arranjo ordenado dos vizinhos de cada [1]	15
Figura 3 – Representação esquemática da entalpia ou do volume de um líquido do qual gera vidro em função da temperatura. [2].	16
Figura 4 – Diagrama da estrutura da Sílica cristalina e Vítrea. [3]	17
Figura 5 – Representação das bandas de energia: (a) Banda de valência (BV) parcialmente preenchida, comum em metais como o cobre, que possui um único elétron no subnível s; (b) BV totalmente preenchida e sobreposta à banda de condução (BC), característica de metais como o magnésio; (c) BV totalmente preenchida separada da BC por uma ampla banda proibida, típica dos isolantes; (d) BV totalmente preenchida com uma banda proibida estreita, característica dos semicondutores [4].	19
Figura 6 – Estrutura química de algumas moléculas orgânicas semicondutoras . . .	20
Figura 7 – Diagrama simplificado de energias para (a) um semicondutor tipo-n e (b) um semicondutor tipo-p. No semicondutor tipo-n, a posição do nível de Fermi é deslocada em direção à banda de condução, enquanto, no semicondutor tipo-p, o nível de Fermi se desloca em direção à banda de valência, refletindo a dopagem e a concentração de portadores de carga em cada tipo de material. Adaptado [5].	21
Figura 8 – (a) Gráfico da energia em função do vetor de onda k para um elétron livre. (b) Gráfico da energia em função do vetor de onda para um elétron em uma rede linear monatômica com constante de rede a . A lacuna de energia E_g está associada à primeira reflexão de Bragg em $k = \pi/a$ [1].	22
Figura 9 – Variação da energia de atração coulombiana para um elétron de condução em uma rede cristalina unidimensional. [1]	23
Figura 10 – Representação da densidade de probabilidade de encontrar um elétron em uma rede unidimensional. Contudo, essa representação se limita ao caso em que a periodicidade da função de onda e da densidade de probabilidade tem a mesma periodicidade da rede cristalina [1].	24
Figura 11 – Três bandas de energia de uma rede linear plotadas em (a) o esquema de zona estendida (Brillouin), (b) o esquema de zona reduzida e (c) o esquema de zona periódica, [1].	27

Figura 12 – Os estados de base para um elétron em um cristal unidimensional [6]. .	31
Figura 13 – A distribuição de Fermi-Dirac para $T = 0$ e para $T > 0$, adaptada de [1].	34
Figura 14 – Classicamente, a partícula está limitada à região em que $E > v(x)$, elaborada pelo autor.	37
Figura 15 – Representação de potenciais escalonados e ondas: (a) Onda incidente (azul) encontra um degrau de potencial em $x = 0$, resultando em ondas refletidas e propagadas com constantes $\pm k_2$ e $\pm k_3$. (b) Comportamento em um poço de potencial de largura L , com propagação na entrada ($\pm k_1$), dentro ($-k_2$), e saída (k_3), elaborada pelo autor.	40
Figura 16 – Classicamente, a partícula está limitada à região em que $E > v(x)$. . .	45
Figura 17 – Região efetiva nas proximidades do nível de Fermi onde o transporte de carga ocorre em baixas temperaturas, [7].	47
Figura 18 – Mecanismo de transporte de carga em sólidos. a) descreve o transporte de banda. Em um cristal perfeito, representado como uma linha reta, portadores livres são deslocalizados. b) descreve o transporte de salto. Se um portador é localizado devido a defeitos, desordem ou auto-localização, as vibrações de rede são essenciais para que um portador se mova de um local para outro, elaborada pelo autor.	49
Figura 19 – Transição de salto entre dois estados localizados i e j com energias ϵ_i e ϵ_j , respectivamente. As linhas sólidas e tracejadas representam as funções de onda dos portadores nos sítios i e j , respectivamente; α é o raio de localização, [7].	51

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.0.1	Descoberta dos Vidros e Materiais Amorfos:	13
1.0.2	Ordem e Desordem:	14
1.0.3	Propriedades Físicas dos Materiais Amorfos	15
1.0.4	Estrutura Atômica dos Sólidos Amorfos	16
2	ESTRUTURA ELETRÔNICA DE CRISTAIS UNIDIMENSI- ONAIIS	18
2.1	Polímeros com Ligações Conjugadas	18
2.1.1	Propriedades Semicondutoras	19
2.1.2	Modelo do elétron quase-livre	21
2.2	Teorema de Bloch	23
2.2.1	Condições de contorno de Born-Van Karman	25
2.3	Modelo da Ligação Forte (Tight Binding)	27
2.4	Propriedades de Bandas em Cristais Unidimensionais	31
3	ATIVAÇÃO TÉRMICA E TUNELAMENTO	33
3.1	Distribuição de Fermi-Dirac	33
3.2	Tunelamento Quântico em Barreiras de Potencial	36
3.3	Aproximação de WKB	41
4	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM MATERIAIS DESOR- DENADOS	46
4.1	Modelo de Millers-Abrahams	48
4.2	Condução por Salto de Alcance Variável	50
5	CONCLUSÃO	53
6	APÊNDICE	54
6.1	Operador Evolução Temporal	54
6.2	Sistema com dois estados, evolução temporal	57
	Referências Bibliográficas	60

1 INTRODUÇÃO

O impacto da revolução eletrônica, está ligada diretamente a física de matéria condensada [8]. A qual abrange diversos sistemas de átomos. Para se obter uma ordem perfeita de materiais, deve-se ser capaz de aplicar a mesma regra repetidamente, passando de um membro do conjunto para outro [1]. Esta regra pode ser repetida infinitamente, resultando na posição correta dos objetos adicionados progressivamente ao conjunto.

A ordenação de um conjunto de objetos se estabelece em relação a características específicas desses objetos. Um objeto pode possuir diversas propriedades, e o conjunto pode ser ordenado simultaneamente em relação a um subconjunto dessas propriedades. Porém, os materiais desordenados, como vidros e polímeros, desempenham um papel importante nessa história. Eles não possuem uma estrutura cristalina ordenada e podem exibir propriedades únicas e interessantes.

A influência da desordem em materiais eletrônicos é um campo de estudo essencial para se compreender como as propriedades físicas e eletrônicas desses materiais são impactadas. Desta forma, para aprofundarmos o nosso entendimento sobre essa área, abordaremos uma variedade de tópicos fundamentais, que vão desde a evolução temporal dos estados quânticos até a teoria do transporte eletrônico e a condutividade elétrica em materiais desordenados.

Para compreender a condutividade em materiais desordenados, é necessário explorar conceitos adicionais e revisar fundamentos históricos relevantes. Portanto, este trabalho começará com a análise de como os estados quânticos variam ao longo do tempo, utilizando o operador de evolução temporal para descrever a dinâmica dos sistemas quânticos.

Bem como, abordaremos o teorema de Bloch, que descreve as soluções da equação de Schrödinger para elétrons em potenciais periódicos, facilitando a análise de estruturas cristalinas e a compreensão das bandas de energia. E para modelar cristais infinitos, utilizamos as condições de contorno de Born-Van Karman, que impõem periodicidade à função de onda e simplificam a solução de problemas complexos em cristais.

Já na teoria do transporte eletrônico, exploraremos o modelo da ligação forte, que descreve a estrutura eletrônica de sólidos onde os elétrons podem saltar entre átomos vizinhos. E consequentemente a distribuição de Fermi-Dirac é fundamental para entender o comportamento dos elétrons em metais e semicondutores. Como também, a aproximação de WKB, da qual ela é usada para resolver a equação de Schrödinger em potenciais que variam lentamente, sendo útil para analisar o tunelamento quântico.

1.0.1 Descoberta dos Vidros e Materiais Amorfos:

Os vidros foram provavelmente os primeiros materiais desordenados a serem descobertos e utilizados pela humanidade [9]. Não se tem dados precisos sobre o local e a época em que o vidro foi produzido pela primeira vez; é provável que tenha sido descoberto por acaso, em diferentes locais do Médio Oriente. Os achados arqueológicos mais antigos da Mesopotâmia e do Egito datam de cerca de 3.000 aC. Podemos observar esses registros nas artes dos povos egípcios.

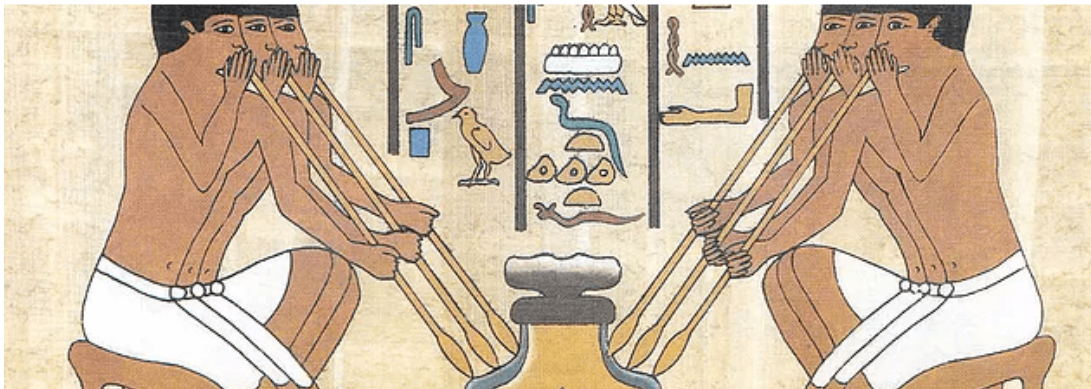


Figura 1 – No Egito dos faraós, a arte de soprar vidro era dominada, representando um marco significativo na história da civilização egípcia.

Um exemplo, na figura 1, é a arte em que utilizavam o mecanismo de sopro para criar obras como vasos e decorações. Essa técnica não apenas demonstra a habilidade e a criatividade dos artesãos, mas também reflete a importância do vidro na cultura egípcia.

Eles têm sido produzidos e usados desde a antiguidade, mas apenas no século XX é que começaram a ser compreendidos cientificamente [10]. Com a evolução da ciência dos materiais e técnicas de análise, os cientistas começaram a reconhecer os materiais amorfos como uma classe distinta de materiais com estrutura desordenada.

O avanço da eletrônica de estado sólido nas décadas de 1950 e 1960 trouxe uma nova ênfase no estudo e desenvolvimento de semicondutores. Isso incluiu não apenas semicondutores cristalinos tradicionais, como o silício e o germânio, mas também semicondutores amorfos [10]. Os filmes finos amorfos começaram a ser explorados para aplicações em dispositivos eletrônicos como células solares e transistores de película fina.

Mesmo sendo iniciados os estudos dos materiais amorfos no século XX, até meados da década de 1950, esses materiais eram amplamente ignorados e considerados de pouco significado científico ou tecnológico.

Desta forma na década de 1950, os pesquisadores começaram a investigar com mais afinco os materiais amorfos, que não possuíam uma estrutura cristalina definida. Inicialmente, esses materiais eram tão enigmáticos. No entanto, alguns pesquisadores reconheceram que este era um campo rico, inexplorado e importante da ciência.

A compreensão desses materiais se desenvolveu, quando cientistas como **Stanley Ovshinsky** [11] começaram a desvendar sua natureza e propriedades físicas. Ovshinsky, junto com outros pesquisadores, perceberam que os materiais desordenados não eram simplesmente estruturas amorfas sem ordem, mas sim sistemas complexos com uma riqueza de propriedades emergentes.

No início, a maioria dos estudos focava na fabricação de vidro, com discussões prolongadas sobre "**O que é vidro?**". No entanto, à medida que a pesquisa avançava, os cientistas começaram a reconhecer que a desordem estrutural não era apenas um fenômeno de interesse artesanal, mas sim um campo científico em rápido crescimento com implicações importantes tanto na ciência básica quanto na aplicada.

A partir da década de 1980, houve um aumento significativo na pesquisa estrutural de sistemas desordenados, como líquidos e sólidos amorfos, utilizando técnicas como difração de raios X e de nêutrons [8]. Esses estudos revelaram uma compreensão mais profunda da estrutura e das propriedades desses materiais, lançando as bases para avanços subsequentes em uma ampla gama de aplicações tecnológicas.

1.0.2 Ordem e Desordem:

O dicionário Houaiss define ordem como:

“Relação inteligível estabelecida entre uma pluralidade de elementos; organização, estrutura” [12].

Podemos compreender o significado de "ordem" com uma rápida pesquisa em um dicionário ou em outras fontes. No entanto, qual é a relação desse conceito com a física do estado sólido?

As estruturas podem ser ordenadas, mas não necessariamente regulares, justamente a partir disso, o significado de ordem e desordem podem ser subjetivos e complexos. O conceito de desordem é intuitivo. Geralmente, é definido como um estado de ausência ou afastamento da condição de ordem [13]. Porém, é necessário uma melhor compreensão, é necessário também uma definição mais precisa de ordem perfeita.

Sendo assim, a ordem de um conjunto de objetos é definida em relação a uma propriedade específica dos objetos [14]. Por exemplo, um conjunto de átomos pode ser ordenado em relação a suas posições ou orientações. A regra de ordem é essencial para garantir uma disposição espacial única quando aplicada sequencialmente ao conjunto.

No estudo da matéria condensada, é importante discutir sistemas que incluem muitos átomos ou conjuntos de átomos [15]. Os cristais são exemplos de estruturas ordenadas e regulares, enquanto os líquidos apresentam ordem local entre seus átomos.

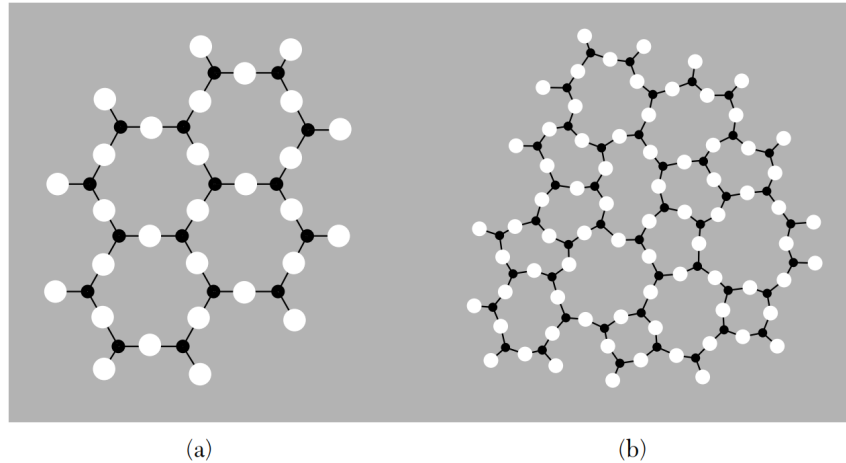


Figura 2 – Um sólido cristalino (a) e um amorfo (b). Note a falta de ordem de longo alcance no amorfo, mas a existência de ordem de curto alcance que se manifesta no tamanho aproximadamente igual de todas as ligações químicas e no arranjo ordenado dos vizinhos de cada [1]

A maioria dos sistemas físicos não apresenta uma ordem perfeita (figura 2), nem uma desordem completa [1], [16]. Em vez disso, há uma variação considerável no grau de conformidade com a regra de ordem e em outras propriedades relacionadas. A ordem múltipla ocorre quando um conjunto de objetos é ordenado em relação a duas ou mais propriedades simultaneamente, como no caso de átomos com alinhamentos magnéticos específicos dispostos em uma rede cristalina.

1.0.3 Propriedades Físicas dos Materiais Amorfos

Desde os primórdios da civilização a curiosidade do homem é ligada a estudos na área de materiais [9]. Partindo de coisas simples do cotidiano, através de ferramentas, a avanços na área de tecnologia [10] .

Os materiais possuem características que vão além do que percebemos ao olhar, possuindo diversas características microscópicas [16]. Quando definido como cristalino perfeito, possui simetria translacional e uma célula unitária, e quando estendido em três dimensões não possuem periodicidade de longo alcance [1]. Isso está em contraste com os materiais amorfs, por fugirem desse padrão de ordem de longo alcance, não apresentam verdadeiros estados de Bloch. Como resultado, a mobilidade e a condutividade dos elétrons nesses materiais são reduzidas. [17].

Um fato curioso desses materiais, é que devido à natureza desordenada dos materiais amorfs, acreditava-se que eles não encontrariam aplicações tecnológicas. No entanto, dentro da comunidade científica, isso mudou. Em 1955, Kolomiets e sua equipe [18] descobriram que os vidros de calcogeneto amorfs funcionam como semicondutores. Naquele período, era um mistério porque esses materiais, sem uma estrutura de rede

periódica, apresentavam um gap de energia.

Pouco tempo depois, em 1960, Loffe e Regel [19] sugeriram que o gap de energia é determinado pela ordem local dos átomos, e não pela periodicidade global da rede. Essas descobertas revolucionaram o campo e atraíram a atenção de cientistas e engenheiros ao redor do mundo para o estudo dos materiais amorfos. Através disso, houve um aumento no interesse, que por sua vez resultaram em mais desenvolvimento tecnológicos e consequentemente mais estudos na área.

1.0.4 Estrutura Atômica dos Sólidos Amorfos

Estruturas vítreas, também conhecidas como materiais amorfos, podem ser encontradas em fases líquidas entre alguns sólidos [2]. Um material é classificado como amorfo quando, ao ser resfriado a partir do estado líquido, sua viscosidade aumenta continuamente [16].

Ao atingir uma temperatura específica, (fig. 3), conhecida como temperatura vítrea (T_v), a viscosidade do material alcança valores da ordem de 10^{11} a 10^{12} P.s. Esses valores são semelhantes aos encontrados em materiais sólidos. Nesta condição, devido à restrição no movimento atômico, o rearranjo dos átomos é impossível e a cristalização não ocorre. Em contraste, se a cristalização acontecer durante o resfriamento, a viscosidade do material muda abruptamente [16], aproximando-se de 10^{11} P.s.

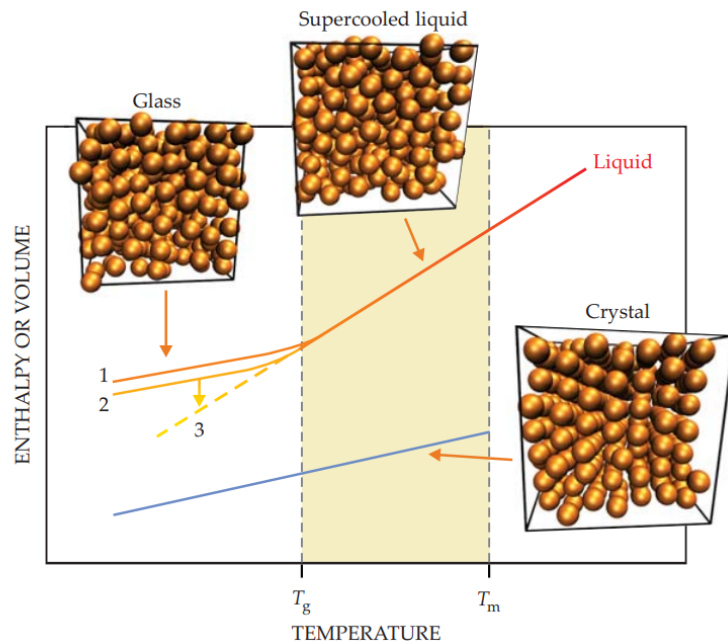


Figura 3 – Representação esquemática da entalpia ou do volume de um líquido do qual gera vidro em função da temperatura. [2].

Outra maneira de distinguir o processo de formação da estrutura cristalina da amorfa é observar a variação de volume durante o resfriamento do líquido [16]. Quando o

material se cristaliza, há uma rápida alteração no volume em uma temperatura específica, chamada de temperatura de fusão (T_f), devido à reorganização dos átomos para formar um cristal (figura 3). Em resumo, o vidro pode ser considerado um líquido “congelado”, onde esse “congelamento” ocorre a uma temperatura de vitrificação, que é inferior à temperatura de cristalização.

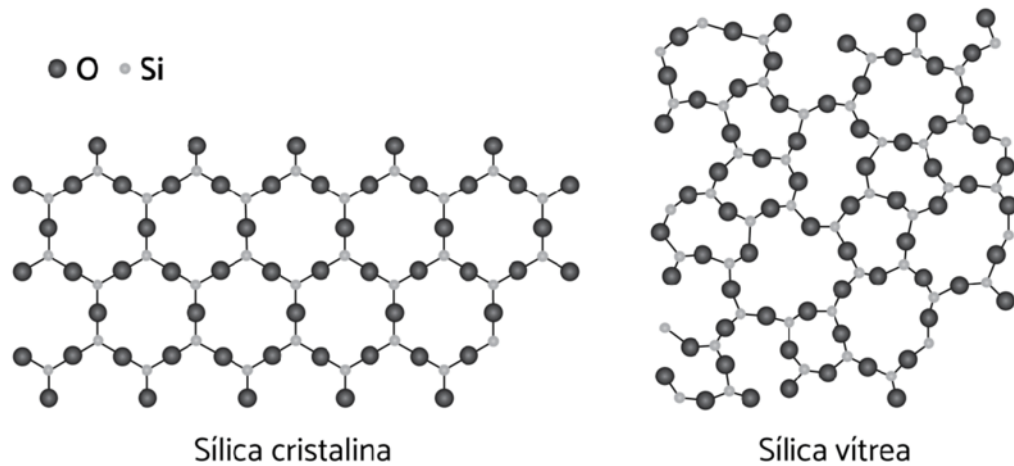


Figura 4 – Diagrama da estrutura da Sílica cristalina e Vítrea. [3]

Um exemplo clássico desse fenômeno é a sílica (SiO_2), que pode formar quartzo sob condições específicas de resfriamento (figura 4), mas resulta em uma estrutura amorfa quando resfriada normalmente [3].

2 ESTRUTURA ELETRÔNICA DE CRISTAIS UNIDIMENSIONAIS

2.1 POLÍMEROS COM LIGAÇÕES CONJUGADAS

Polímeros são macromoléculas formadas por longas cadeias, originadas pelo processo de polimerização, no qual pequenos blocos estruturais, os monômeros, se combinam em sequências repetitivas [20]. A palavra ‘polímero’ vem do grego, unindo ‘poli’ (muitos) e ‘mero’ (parte), e sugere a ideia de múltiplas partes interligadas. Em geral, esses materiais são compostos predominantemente por carbono e hidrogênio, embora outros elementos, como oxigênio, nitrogênio e halogênios, possam estar presentes nas cadeias principais e laterais.

Entre os polímeros, aqueles com ligações conjugadas destacam-se por suas propriedades eletrônicas peculiares, conferindo-lhes características semicondutoras [4]. Essas cadeias possuem átomos de carbono com ligações alternadas entre simples e duplas, permitindo a deslocalização de elétrons ao longo de toda a cadeia. Esse comportamento facilita a condução de corrente elétrica sob condições específicas, o que torna esses polímeros muito atrativos para aplicações tecnológicas.

Além disso, a configuração de ligações conjugadas gera faixas de energia semelhantes às dos semicondutores inorgânicos [21], como o silício (figura 4). Essa semelhança permite o estudo desses polímeros à luz de modelos de banda e princípios da mecânica quântica, possibilitando investigações sobre como a estrutura química e o ambiente circundante influenciam suas propriedades eletrônicas e ópticas.

Todo sólido contém elétrons; no entanto, a capacidade de conduzir eletricidade depende de como esses elétrons respondem a um campo elétrico. Nos cristais, os elétrons organizam-se em bandas de energia (figura 5) separadas por regiões de energia onde não existem estados permitidos para os elétrons, chamadas de bandas proibidas ou lacunas de energia. Essas lacunas surgem da interação entre os elétrons de condução e os núcleos iônicos do cristal.

O comportamento do cristal é isolante se todas as bandas permitidas estiverem preenchidas ou vazias [22], pois, assim, os elétrons não se movem sob um campo elétrico (figura 8). No caso de bandas parcialmente preenchidas, o cristal age como um metal, enquanto uma ocupação ligeiramente acima ou abaixo dos limites das bandas caracteriza um semicondutor ou semimetal [22].

Historicamente, polímeros eram considerados isolantes, o que restringia suas aplicações a revestimentos protetores em condutores metálicos. Entretanto, a descoberta da condutividade elétrica no poliacetileno ($(\text{CH})_n$) em 1977 revolucionou esse campo. Esse

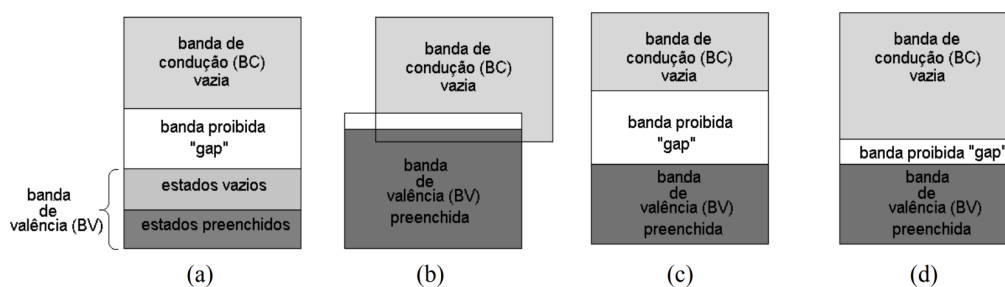


Figura 5 – Representação das bandas de energia: (a) Banda de valência (BV) parcialmente preenchida, comum em metais como o cobre, que possui um único elétron no subnível s; (b) BV totalmente preenchida e sobreposta à banda de condução (BC), característica de metais como o magnésio; (c) BV totalmente preenchida separada da BC por uma ampla banda proibida, típica dos isolantes; (d) BV totalmente preenchida com uma banda proibida estreita, característica dos semicondutores [4].

avanço, que rendeu o Prêmio Nobel de Química em 2000 a Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa, abriu novas fronteiras para os polímeros condutores [23].

A condutividade elétrica observada no poliacetileno é intimamente relacionada à presença de ligações conjugadas em sua estrutura [23], o que permite a deslocalização dos elétrons. Essa característica é fundamental para entender as propriedades semicondutoras desses materiais, especialmente no que diz respeito aos orbitais moleculares, como: nível de energia HOMO ou banda de valência, Highest Occupied Molecular Orbital, e o primeiro estado excitado nível de energia LUMO ou banda de condução, Lowest Unoccupied Molecular Orbital, que desempenham papéis cruciais na condução elétrica e nas interações com a luz [21].

2.1.1 Propriedades Semicondutoras

Os semicondutores orgânicos começaram a ganhar destaque no final da década de 1990 [23]. Esses materiais são constituídos, em sua maioria, de moléculas orgânicas conjugadas compostas por cadeias de carbono, e suas propriedades elétricas diferem das dos semicondutores inorgânicos (SI) (exemplo de estruturas SO, figura 6).

As propriedades dos semicondutores orgânicos aplicações em dispositivos eletrônicos, como células solares orgânicas, transistores e LEDs orgânicos (OLEDs). Teoricamente, suas características, como mobilidade de carga, a largura da banda e a estrutura eletrônica, determinam a eficiência na conversão de energia e a resposta elétrica. Na prática, a capacidade de sintonizar essas propriedades por meio de modificações químicas permite o desenvolvimento de materiais que podem absorver diferentes comprimentos de onda de luz, otimizando a eficiência das células solares e a performance dos transistores. Além do mais, a flexibilidade e a leveza dos semicondutores orgânicos favorecem a criação de

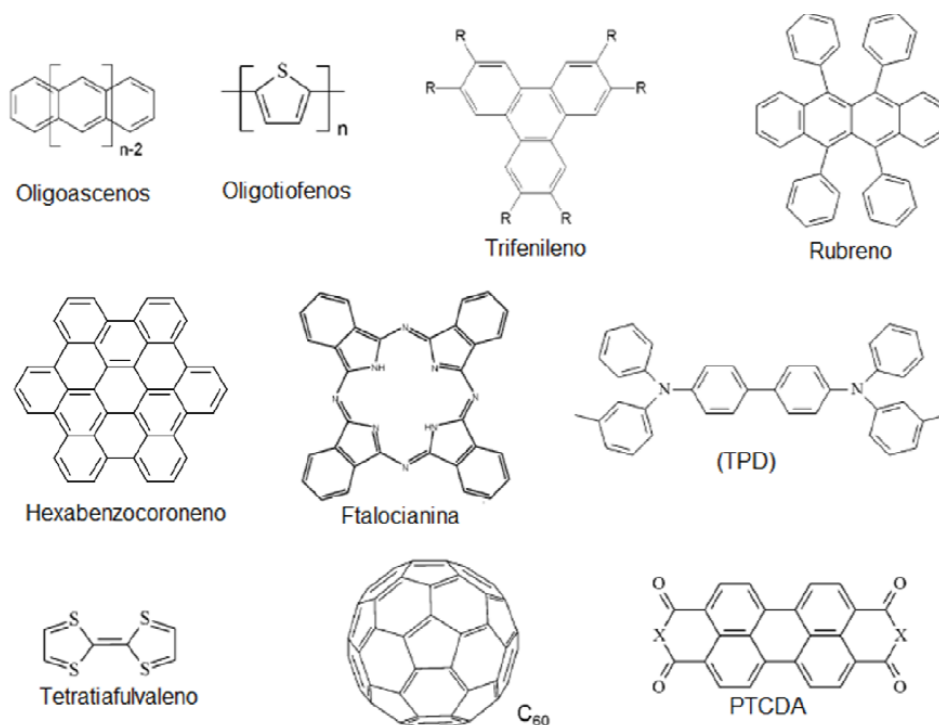


Figura 6 – Estrutura química de algumas moléculas orgânicas semicondutoras

dispositivos inovadores e versáteis, como telas finas e leves, que se adaptam a diversas aplicações tecnológicas.

Dos quais, os semicondutores orgânicos, podem ser divididos em duas categorias principais:

- **Polímeros:** macromoléculas compostas por unidades orgânicas repetitivas (monômeros) conjugadas, podendo ocorrer naturalmente ou ser sintetizadas;
- **Moléculas pequenas:** compostos orgânicos de baixo peso molecular, em comparação aos polímeros, e geralmente contêm ligações conjugadas do tipo π .

As propriedades dos semicondutores orgânicos permitem sua aplicação em diversos dispositivos eletrônicos, como células solares orgânicas, transistores e LEDs orgânicos (OLEDs) [24]. O processo de condução é intermolecular, onde elétrons π saltam entre átomos de carbono com uma barreira de energia relativamente baixa em comparação ao potencial de ionização. Esses semicondutores orgânicos são classificados conforme o tipo de portador de carga predominante [6]. Onde as principais diferenças são:

- Tipo-p: Com baixo potencial de ionização, esses semicondutores doam elétrons com facilidade, sendo denominados doadores de elétrons, (figura 7-a) [21];
- Tipo-n: Com alta afinidade eletrônica, eles aceitam elétrons facilmente e são denominados aceitadores de elétrons, (figura 7-b) [21].

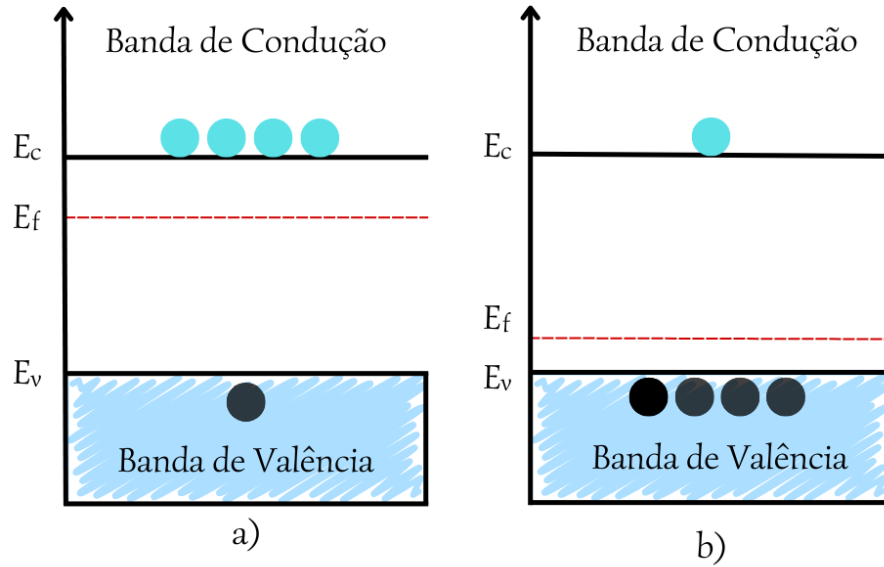


Figura 7 – Diagrama simplificado de energias para (a) um semicondutor tipo-n e (b) um semicondutor tipo-p. No semicondutor tipo-n, a posição do nível de Fermi é deslocada em direção à banda de condução, enquanto, no semicondutor tipo-p, o nível de Fermi se desloca em direção à banda de valência, refletindo a dopagem e a concentração de portadores de carga em cada tipo de material. Adaptado [5].

Por isso, o transporte ocorre através de um mecanismo conhecido como hopping, no qual o portador de carga se desloca (saltando) pelos estados de energia bem definidos como transporte de portadores de carga [25]. Esse processo envolve interações $\pi \pi$ entre os sítios, que podem ser estados de armadilhas, moléculas individuais ou segmentos deslocalizados de cadeias poliméricas.

A probabilidade de um portador mover-se de um sítio para outro é determinada pela taxa de hopping, conforme o modelo de Miller-Abrahams [26], que varia com a temperatura e depende da força de acoplamento eletrônico entre os orbitais HOMO e LUMO. Essa relação é fundamental para a compreensão do modelo de hopping, que será explorado mais detalhadamente nos capítulos seguintes.

Para distinguir isolantes de condutores, o modelo do elétron livre deve ser ampliado, considerando a rede periódica do sólido, onde a presença de uma lacuna de energia emerge como uma das propriedades mais significativas.

2.1.2 Modelo do elétron quase-livre

Os valores de energia permitidos distribuem-se de maneira contínua, de zero ao infinito. A expressão para a energia é dada por:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \quad (2.1)$$

onde, para condições de contorno periódicas em um cubo de lado L ,

$$k_x, k_y, k_z = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots \quad (2.2)$$

As funções de onda do elétron livre são:

$$\psi_k(r) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (2.3)$$

representando ondas progressivas que carregam momento $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$.

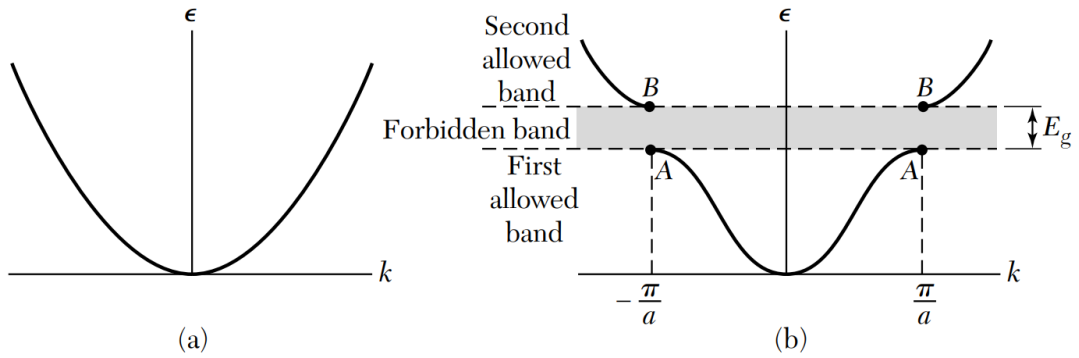


Figura 8 – (a) Gráfico da energia em função do vetor de onda k para um elétron livre. (b) Gráfico da energia em função do vetor de onda para um elétron em uma rede linear monatômica com constante de rede a . A lacuna de energia E_g está associada à primeira reflexão de Bragg em $k = \pi/a$ [1].

A reflexão de Bragg, característica da propagação de ondas em cristais, é a origem das lacunas de energia, que determinam se um sólido é isolante ou condutor [22]. Para explicar a origem dessas lacunas, podemos considerar um sólido linear com constante de rede a . A condição de Bragg para a difração é:

$$k = \pm \frac{1}{2}G = \pm \frac{n\pi}{a}, \quad (2.4)$$

onde $G = \frac{2\pi n}{a}$ é um vetor da rede recíproca e n é um inteiro. A primeira lacuna ocorre em $k = \pm \pi/a$, definindo a primeira zona de Brillouin. Outras lacunas ocorrem para outros valores de n .

Em $k = \pm \pi/a$, as ondas de elétron formam estados estacionários compostos por ondas que viajam para a direita e para a esquerda:

$$\psi_{(+)} = \exp\left(\frac{ikx}{a}\right) + \exp\left(\frac{-ikx}{a}\right) = 2 \cos\left(\frac{kx}{a}\right), \quad (2.5)$$

$$\psi_{(-)} = \exp\left(\frac{ikx}{a}\right) - \exp\left(\frac{-ikx}{a}\right) = 2i \sin\left(\frac{kx}{a}\right). \quad (2.6)$$

Essas ondas estacionárias são essenciais em redes cristalinas, onde descrevem estados de energia e formam lacunas devido à periodicidade da estrutura do material.

O modelo de Drude, introduzido em 1900, veio para aprimorar o modelo de elétrons livres ao tratar os elétrons de valência como partículas livres [27], explicando parcialmente a condutividade elétrica e térmica de metais [28]. Porém, ele falha ao prever fenômenos como a capacidade calorífica dos metais, as variações de condutividade com a temperatura e a distinção entre metais, semimetais, semicondutores e isolantes [28]. Esses problemas surgem porque o modelo de Drude ignora o potencial periódico do cristal, resultando em previsões imprecisas, como capacidades caloríficas excessivas e uma relação incorreta entre elétrons de condução e valência.

Pensando nessas limitações, o modelo de Bloch trouxe uma nova perspectiva para compreender a condutividade elétrica nos sólidos. Ele postulou que os elétrons nos cristais se comportam não como partículas autônomas, mas sim como ondas enredadas na estrutura periódica do material [29]. Essa visão inovadora permitiu finalmente explicar fenômenos observados experimentalmente, como a formação de bandas energéticas e a distinção entre metais, semicondutores e isolantes.

2.2 TEOREMA DE BLOCH

Para determinar as funções de onda que descrevem os elétrons em um cristal unidimensional, considera-se um potencial periódico associado à rede cristalina [22]. Esse potencial representa a atração coulombiana repetida periodicamente em intervalos regulares ao longo da estrutura (figura 9). Félix Bloch, propôs, que cada elétron independente do sistema pode ser representado por uma função de onda que obedece equação de Schrödinger para um potencial periódico (figura 10) [29].

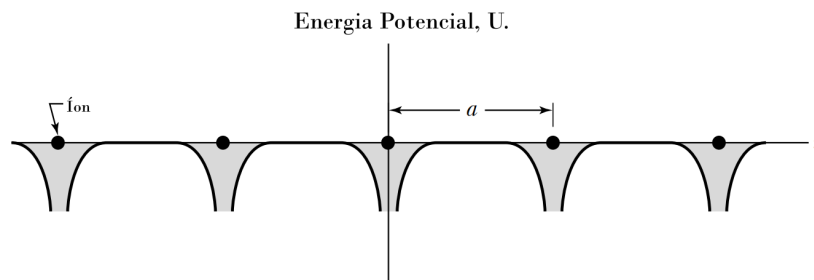


Figura 9 – Variação da energia de atração coulombiana para um elétron de condução em uma rede cristalina unidimensional. [1]

Todavia, de maneira mais geral, as funções de onda com periodicidade igual à rede de Bravais podem ser moduladas por funções periódicas conforme apresentado na equação (2.7):

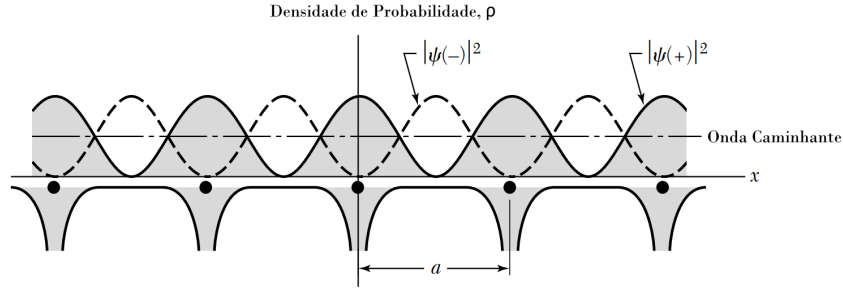


Figura 10 – Representação da densidade de probabilidade de encontrar um elétron em uma rede unidimensional. Contudo, essa representação se limita ao caso em que a periodicidade da função de onda e da densidade de probabilidade tem a mesma periodicidade da rede cristalina [1].

$$\psi_{nk}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{nk}(\vec{r}) \quad (2.7)$$

em que,

$$u_{nk}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{nk}(\vec{r}) \quad (2.8)$$

para todo $\vec{R}$. Note que isso,

$$\psi_{nk}(\vec{r} + \vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_{nk}(\vec{r}). \quad (2.9)$$

Das equações (2.7) e (2.8), se obtém:

$$\psi_{nk}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{(i\vec{r}\cdot\vec{R})} V(\vec{r} + t\vec{R}) = e^{(i\vec{k}\cdot\vec{R})} e^{(i\vec{r}\cdot\vec{R})} V(\vec{r} + t\vec{R}) \quad (2.10)$$

$$e^{(i\vec{k}\cdot\vec{R})} e^{(i\vec{r}\cdot\vec{R})} V(\vec{r} + \vec{R}) = e^{(i\vec{k}\cdot\vec{R})} e^{(i\vec{r}\cdot\vec{R})} V(\vec{r})$$

$$\Rightarrow e^{(i\vec{k}\cdot\vec{R})} \psi(\vec{r}) \quad (2.11)$$

$$\therefore \psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{(i\vec{k}\cdot\vec{R})} \psi(\vec{r}) \quad (2.12)$$

Para cada vetor $\vec{R}$ de uma rede de Bravais, na qual $v(\vec{r} + \vec{R}) = v(\vec{r})$ é válido. Isso significa que o potencial em qualquer ponto da rede de Bravais é idêntico ao potencial em qualquer outro ponto, desde que o deslocamento ocorra ao longo de um vetor da rede de Bravais

Agora supondo que $\vec{k} = \frac{2\pi}{R}$,

$$\Rightarrow e^{i\vec{k}\vec{R}} = 1 \quad (2.13)$$

$$\therefore \psi(\vec{R} + \vec{r}) = \psi(\vec{r}) \quad (2.14)$$

Isso implica que a função de onda ψ é invariante sob translação por um vetor de rede $\vec{R}$.

Ou seja, a função de onda ψ é invariante sob translação por um vetor de rede $\mathbf{R}$. Esse resultado mais geral estabelece uma representação onde a modulação das funções de onda com periodicidade espacial igual à da rede de Bravais pode assumir qualquer periodicidade já que a equação (2.14) é válida para um vetor de onda, $\vec{k}$, qualquer.

Contudo, para representar elétrons confinados em um cristal deve-se considerar a continuidade da função de onda, incluindo aquela que estabelece que a continuidade da função de onda nas extremidades do cristal.

2.2.1 Condições de contorno de Born-Van Karman

As condições de contorno de Born-Van Karman estabelecem que a função de onda $\psi(\vec{r})$ de um elétron em um cristal deve ser periódica. Isso significa que, quando a função de onda é transladada por um vetor de rede $\vec{R}$, ela corresponde a uma repetição da célula unitária do cristal, e ela deve retornar ao seu valor original, ou seja:

$$\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}).$$

Uma maneira relativamente concreta de conceituar esse fundamento, especialmente em um cristal unidimensional, é considerar o caso em que as extremidades do cristal estão conectadas, formando um anel. Nesse cenário, para garantir a continuidade da função de onda ao longo do cristal, ela deve permanecer contínua também nas extremidades, assegurando uma transição suave entre elas. Como a função de onda é periódica, para qualquer deslocamento igual ao comprimento, L , do cristal deve-se verificar a mesma condição da função de onda.

Deste modo, as condições de contorno de Born-von Karman podem ser representadas em termos do vetor de rede, $\mathbf{a}_i$, e do número de células unitárias do cristal unidimensional N_i conforme a equação (2.15).

$$\psi(\vec{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \psi(\vec{r}) \quad (2.15)$$

para $i = 1, 2, 3, \dots$

Onde $\mathbf{a}_i$ representa os vetores primitivos da rede de Bravais e N_i representa números inteiros, $N = N_1, N_2, N_3, \dots$. Sendo assim, as funções de onda que representam os

elétrons em um cristal unidimensional devem respeitar tanto o teorema de Bloch como as condições de contorno de Born-von Karman.

Com isso, aplicando o teorema de Bloch à equação (2.15) obtém-se:

$$\psi(\vec{r} + \mathbf{N}_i \mathbf{a}_i) = e^{(i\vec{N}_i \vec{k} \cdot \mathbf{a}_i)} \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r}) \quad (2.16)$$

$$\Rightarrow e^{(i\mathbf{N}_i \vec{k} \cdot \mathbf{a}_i)} = 1 \quad (2.17)$$

Tal que $i = 1, 2, 3 \dots$

Considerando-se $\vec{k}$ escrito em termos dos vetores da rede recíproca, $\vec{k} = x_1 \mathbf{b}_1 + x_2 \mathbf{b}_2 + x_3 \mathbf{b}_3$, pode-se escrever a equação (2.17), como:

$$e^{(i\mathbf{N}_i \vec{k} \cdot \mathbf{a}_i)} = e^{(i\mathbf{N}_i 2\pi X_i)} \quad (2.18)$$

Já que $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$, isso significa que:

$$\cos(\mathbf{N}_i 2\pi X_i) + i \sin(\mathbf{N}_i 2\pi X_i) = 1 \quad (2.19)$$

Deste modo apenas os vetores de onda de Bloch determinados pela solução da equação (2.19) caracterizam funções de onda que satisfazem às condições de contorno de Born-von Karman.

Sendo esses vetores de onda são caracterizados pelos parâmetros apresentados na equação (2.20).

$$\begin{cases} \cos(\mathbf{N}_i 2\pi X_i) = 1 \\ \sin(\mathbf{N}_i 2\pi X_i) = 0 \end{cases} \quad (2.20)$$

$\mathbf{N}_i 2\pi \mathbf{X}_i = \mathbf{m} 2\pi$, sendo $\mathbf{m} = 1, 2, 3 \dots$

$$\mathbf{X}_i = \frac{\mathbf{m}}{\mathbf{N}_i} \quad (2.21)$$

Essa relação estabelece que os vetores de onda de Bloch, $\vec{k}$, permitidos são:

$$\vec{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{\mathbf{N}_i \mathbf{b}_i} \quad (2.22)$$

para $m_i = 1, 2, 3, \dots$

Embora a equação (2.22) ofereça infinitas soluções que satisfazem tanto ao teorema de Bloch quanto às condições de contorno de Born-von Karman, é importante ressaltar que nem todas as soluções garantem que a função de onda possua a mesma periodicidade da rede de Bravais.

Para $m = 1$, a periodicidade da função de modulação corresponde ao comprimento do cristal. Já quando m é igual ao número de átomos, a periodicidade da função de modulação coincide com a da rede de Bravais. No entanto, para valores de m superiores ao número de átomos, o período da função de onda de modulação torna-se inferior ao da rede de Bravais, fazendo com que a função de onda deixe de respeitar a periodicidade da rede. Portanto, apenas as soluções com $m \leq N$ são consideradas adequadas para representar um elétron em um potencial periódico unidimensional.

2.3 MODELO DA LIGAÇÃO FORTE (TIGHT BINDING)

Quando estudamos sólidos metálicos, reparamos com a representação da função de onda de um cristal como uma combinação linear de ondas planas [22]. No entanto, esse método apresenta dificuldades em associar a função de onda aos orbitais atômicos no sólido.

Por isso, existe um outro método para calcular a estrutura eletrônica, conhecido como aproximação **tight-binding**. Esse método é eficaz para descrever a estrutura de bandas em toda a zona de Brillouin [1].

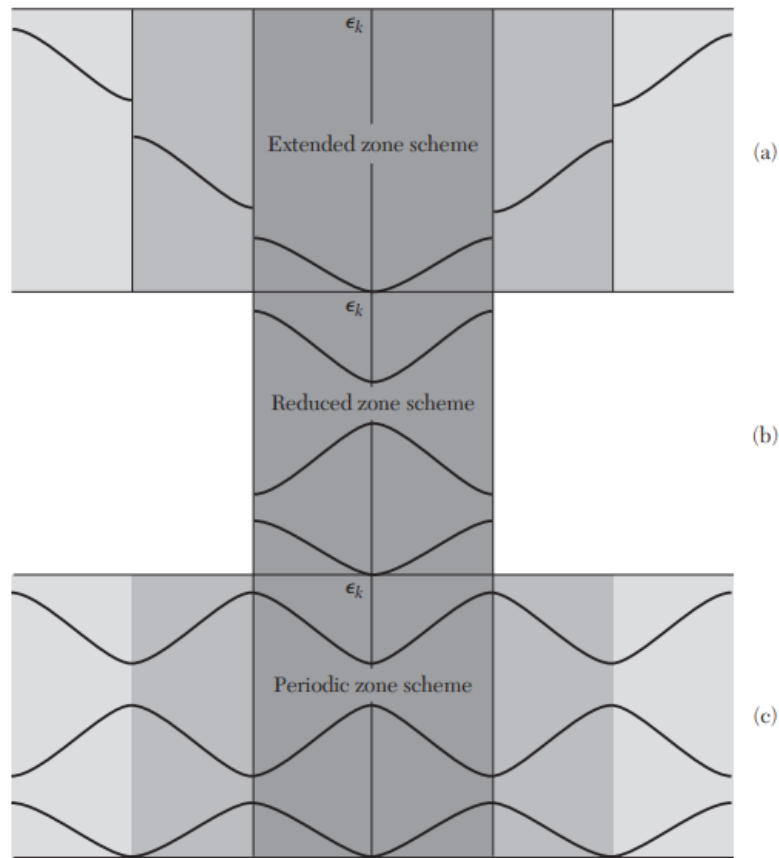


Figura 11 – Três bandas de energia de uma rede linear plotadas em (a) o esquema de zona estendida (Brillouin), (b) o esquema de zona reduzida e (c) o esquema de zona periódica, [1].

O método tight-binding, inicialmente proposto por Bloch em 1928, envolve a formação de uma combinação linear de orbitais atômicos localizados nos diversos átomos do cristal [29]. Com esse método, usamos um número menor de funções de base em comparação com a combinação de ondas planas.

Através dessa aproximação, os estados eletrônicos em um cristal são calculados a partir dos orbitais de átomos isolados. Assim, a função de Bloch necessária é expressa em termos do i -ésimo orbital atômico.

Para a construção desse modelo considera-se uma ligação forte entre o elétron e seu núcleo correspondente 11, de maneira que a função de onda eletrônica concentra-se nas imediações onde o potencial atrativo é aproximado ou igual ao ponto Colombiano. Nesse caso, se propõe como aproximação:

$$\hat{H} = H_{at} + \Delta U(\vec{r}) \quad (2.23)$$

para representar a Hamiltoniana da função do sistema onde, H_{at} representa a hamiltoniana atômica e $\Delta U(\vec{r})$ é a função de correção para representação do potencial efetivo. Nesse modelo, embora $\Delta U(\vec{r} \cong 0)$, a correção do potencial não é nula. Então, se considera de maneira geral os auto-estados do sistema são combinações lineares de autofunções locais (nas imediações de cada sítio, as quais, satisfazem o teorema de Bloch) e as condições de contorno de Bor-Von Karman. Deste modo, as estrutura do sistema cristalinos, podem ser representadas como:

$$\psi_{\vec{r}} = \sum_R e^{i\vec{k}\vec{r}} \phi(\vec{r} - \vec{R}) \quad (2.24)$$

Onde R representa o parâmetro de rede e $\phi(\vec{r} - \vec{R})$.

Assumindo que nas regiões $\phi(\vec{r} - \vec{R})$ é diferente de zero, então $\Delta U(\vec{r}) \cong 0$ pode-se assumir que em quanto próximo de $\phi(\vec{r} - \vec{R})$ é aproximadamente igual aos autoestados atômicos. Dessa forma, é possível assumir que a combinação linear de um conjunto finito de orbitais atômicos (equação 2.23) representa a autofunção local:

$$\phi(\vec{r}) - (\vec{R}) = \sum_h b_n \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) \quad (2.25)$$

Segundo essa, $\psi_{(\vec{r})}$ deve ser a solução da equação de onda para o sistema cristalino:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = [\hat{H}_{at} + \Delta U(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{k})\psi(\vec{r}) \quad (2.26)$$

Considerando esse resultado os valores esperados da energia podem ser determinados:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \hat{H} \psi(\vec{r}) d\vec{r} = \varepsilon(\vec{k}) \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \vec{r} \psi d\vec{r} \quad (2.27)$$

Em que $\psi_m^*(\vec{r})$ é os auto-estados atômicos, sendo assim:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(\vec{r}) \hat{H}_{at} \psi(\vec{r}) d(\vec{r}) + \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \vec{r} \Delta U(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d(\vec{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} \hat{H}_{at} + \psi_m(\vec{r}) d\vec{r} + \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \Delta U(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.28)$$

$$\Rightarrow E_m \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d(\vec{r}) + \varepsilon_m \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(\vec{r}) \Delta(\vec{r}) d(\vec{r}) \quad (2.29)$$

Da equação (2.25) é possível obter:

$$\begin{aligned} & \left[\varepsilon(\vec{k}) - E_m \right] \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d(\vec{r}) \\ & \Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.30)$$

Com para cada componente da equação (2.25) vale:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(\vec{r}) b_n \psi(\vec{r}) d(\vec{r}) = b_n \delta_{m,n} \quad (2.31)$$

Considerando essa relação e as equações (2.24) e (2.25) podemos escrever:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d(\vec{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(\vec{r}) \sum_R e^{i\vec{k}\vec{r}} \phi(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r} \quad (2.32)$$

$$\Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(\vec{r}) \sum_R e^{i\vec{k}\vec{r}} \sum b_n \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r} = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_n e^{i\vec{k}\vec{r}} b_n \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r} \quad (2.33)$$

Onde, para $R = 0$, tem-se:

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \sum_n e^{i\vec{k}\vec{r}} b_n \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(\vec{r}) b_n \psi_n(\vec{r}) d\vec{r} \\ & \Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(\vec{r}) b_n \psi_n(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_n b_n \delta_{n,m} = b_m \end{aligned} \quad (2.34)$$

Então, a relação (2.33) é reescrita como:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} = b_m^4 \sum_n b_n \sum_{\vec{R} \neq 0} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} d\vec{r} \quad (2.35)$$

Analogamente,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} &= \sum_n b_n \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} \\ &+ \sum_n b_n \sum_{\vec{R} \neq 0} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \Delta(\vec{r}) \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.36)$$

Então considerando os resultados apresentados nas equações (2.35) e (2.36), podemos reescrever a equação (4.1), como:

$$\begin{aligned} &\left[\varepsilon(\vec{k}) - \varepsilon(n) \right] * \left[b_n + \sum_n \left(\sum_{\vec{R} \neq 0} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{\vec{r}}(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} d\vec{r} * b_n \right) \right] \quad (2.37) \\ \Leftrightarrow &\varepsilon(\vec{k}) - \sum_n \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} + \sum_n b_n \sum_{\vec{R} \neq 0} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \Delta U(\vec{r}) (\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} d\vec{r} \right] \\ \Leftrightarrow &\left(\varepsilon(\vec{k}) - E_n \right) b_n = - \left(\varepsilon(\vec{k}) - E_n \right) \sum_n \left[\sum_{\vec{R} \neq 0} b_n \left(\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{\vec{r}}(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} d\vec{r} \right) \right] b_n \\ &+ \sum_n \left[\left(\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* \Delta(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}) d\vec{r} \right) b_n \right] \\ &+ \sum_n \left[\sum_{\vec{R} \neq 0} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* \Delta(\vec{r}) \psi_n(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} d\vec{r} \right) b_n \right] \end{aligned}$$

Todas as integrais são aproximadamente nulas, implicando que $\varepsilon(\vec{k})$ são níveis com energia próximas as das orbitas atômica. Neste caso, como o orbital atômico não é degenerado, todos os indícios b_n são nulos, exceto para aquele que caracteriza o orbital s . Então, a equação (2.3) pode ser reescrita como:

$$\varepsilon(\vec{k}) = E_s \frac{-\beta \sum_{\vec{R} \neq 0} \gamma(\vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}{1 + \sum_{\vec{R} \neq 0} \alpha(\vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}} \quad (2.38)$$

Considerando que $\alpha(\vec{R}) \ll 1$ e a simetria do orbital s , $\gamma(\vec{R}) = \gamma(-\vec{R})$, pode-se reescrever:

$$\varepsilon(\vec{r}) = E_s - \beta \sum_{\vec{R}>0} \gamma(\vec{R}) e^{i\vec{k}\vec{R}} E_s + \sum_{\vec{R}<0} \gamma(\vec{R}) e^{i\vec{k}\vec{R}} \quad (2.39)$$

Finalmente, considerando que apenas a interação com vizinho mais próximos:

$$\varepsilon(\vec{k}) = E_s - \beta + \gamma(\vec{R}) 2\cos(\vec{k}\vec{R}) \quad (2.40)$$

2.4 PROPRIEDADES DE BANDAS EM CRISTAIS UNIDIMENSIONAIS

De forma simplificada, consideraremos soluções estacionárias. Estas soluções descrevem padrões de deslocamento que se propagam pelo cristal como ondas, cada uma com frequência bem definida. Este conceito também se aplica ao elétron devido à semelhança das equações que o descrevem na mecânica quântica.

No entanto, para entendermos que a amplitude associada à posição do elétron não representa uma probabilidade diretamente, mas sim uma amplitude complexa. Diferente de um fluxo contínuo como água em tanques interligados, onde os níveis se igualariam com tempo, a amplitude de probabilidade do elétron exibe oscilação [6]. Essa diferença resulta da presença do termo imaginário i nas equações diferenciais quânticas, que transforma soluções exponenciais em oscilatórias, indicando um fenômeno distinto de simples transferência de matéria.

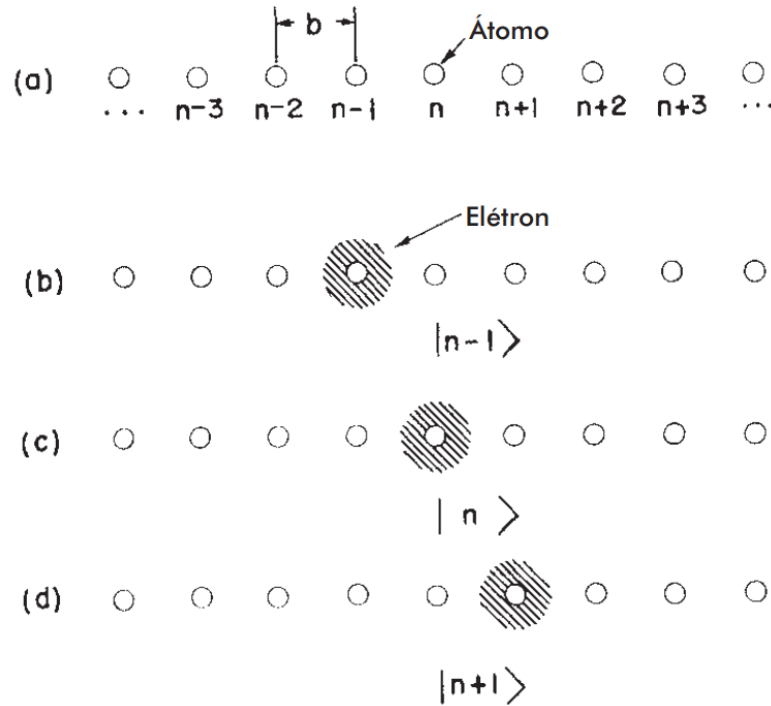


Figura 12 – Os estados de base para um elétron em um cristal unidimensional [6].

Com isso, nosso intuito agora é analisar o problema de forma quantitativa. Consideremos um sistema unidimensional constituído por uma cadeia linear de átomos,

como ilustrado na Figura (12 (a)). Em um cristal real, um grande número de elétrons ocupam posições específicas ao redor de átomos, em padrões estacionários. Analisaremos o que ocorre quando um elétron adicional é introduzido nesse sistema, como se formássemos um íon negativo com um elétron fracamente ligado. Supondo que o elétron possa saltar para átomos vizinhos com determinada amplitude, modelamos essa situação a partir de estados de base localizados.

Numerando os átomos consecutivamente, cada estado de base $|n\rangle$ representa o elétron localizado no n -ésimo átomo. Um estado qualquer $|\phi\rangle$ do sistema pode ser descrito como uma superposição desses estados de base:

$$|\phi\rangle = \sum_n C_n |n\rangle$$

C_n é a amplitude de probabilidade de o elétron estar no átomo n . Supondo que o elétron só possa se mover para átomos adjacentes, a amplitude de transição entre átomos próximos pode ser descrita por uma constante A , e a evolução temporal das amplitudes $C_n(t)$ é dada pela seguinte equação de diferença:

$$i\hbar \frac{dC_n}{dt} = E_0 C_n + A (C_{n+1} + C_{n-1})$$

Tal que: E_0 é a energia do elétron se ele estivesse fixo em um átomo, o que representa o nível de referência de energia. E A é a amplitude de transição para o átomo vizinho.

A análise completa requer que essa equação seja aplicada para cada átomo n ao longo da rede, formando um sistema de equações acopladas. Para uma rede infinita de átomos, temos um conjunto indefinido de equações da forma:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dC_1}{dt} &= E_0 C_1 + A C_2 \\ i\hbar \frac{dC_2}{dt} &= E_0 C_2 + A (C_1 + C_3) \\ i\hbar \frac{dC_3}{dt} &= E_0 C_3 + A (C_2 + C_4) \\ &\vdots \end{aligned}$$

Esse conjunto de equações diferenciais descreve a propagação da amplitude de probabilidade pelo cristal, e o comportamento oscilatório das soluções reflete a natureza ondulatória da mecânica quântica e a possibilidade de tunelamento do elétron entre átomos.

3 ATIVAÇÃO TÉRMICA E TUNELAMENTO

Nas seções anteriores apresentamos modelos para representação de estados eletrônicos em cristais unidimensionais. Não obstante, para representar o transporte de cargas em materiais desordenados, como os materiais poliméricos, deve-se considerar arranjos espaciais aleatórios dos policristalinos de cristais unidimensionais.

Nesse caso, deve-se considerar que para haver transporte de cargas os elétrons devem transitar entre estados espacialmente localizados, separados por lacunas. Além disso, deve-se considerar que os estados eletrônicos permitidos nas diferentes regiões do espaço podem sofrer influência da morfologia local, isto é, os auto-valores associados aos estados localizados apresentam valores ligeiramente distintos entre si. Deste modo, o trânsito de portadores de cargas dependerá tanto da ativação térmica, a qual permite a transição para estados mais energéticos, como do tunelamento através das vacâncias entre estados.

Nesta seção, apresentaremos uma representação da probabilidade de ativação térmica a partir da distribuição de Fermi-Dirac e da probabilidade de tunelamento através de uma barreira de potencial retangular finita usando a aproximação de Wentzel-Kramers Brillouin.

3.1 DISTRIBUIÇÃO DE FERMI-DIRAC

Para um sistema com temperatura zero Kelvin há uma necessidade de representar a ocupação de estados exaltados em sistema genérico com N partículas em equilíbrio termodinâmico.

Neste limite, a probabilidade de ocupação dos estados é abrupta: todos com energia abaixo do nível de Fermi μ estão completamente ocupados, enquanto os estados acima desse nível estão totalmente desocupados [22]. Na figura (13) representa, traduzindo em uma transição vertical e abrupta na energia, criando uma linha reta que indica claramente a fronteira entre estados ocupados e desocupados.

À medida que a temperatura aumenta, o comportamento da função de distribuição muda. A transição entre estados ocupados e desocupados, torna-se gradualmente mais suave [30], [1]. O gráfico correspondente mostra uma curva ao redor do nível de Fermi, refletindo a mudança gradual na probabilidade de ocupação dos estados.

Segundo a física estatística, as propriedades de um sistema como esse, são representadas pela média de todos os estados (com energia ϵ), designando-se um peso $P(\epsilon)$ proporcional a $e^{\frac{-\epsilon}{k_B T}}$.

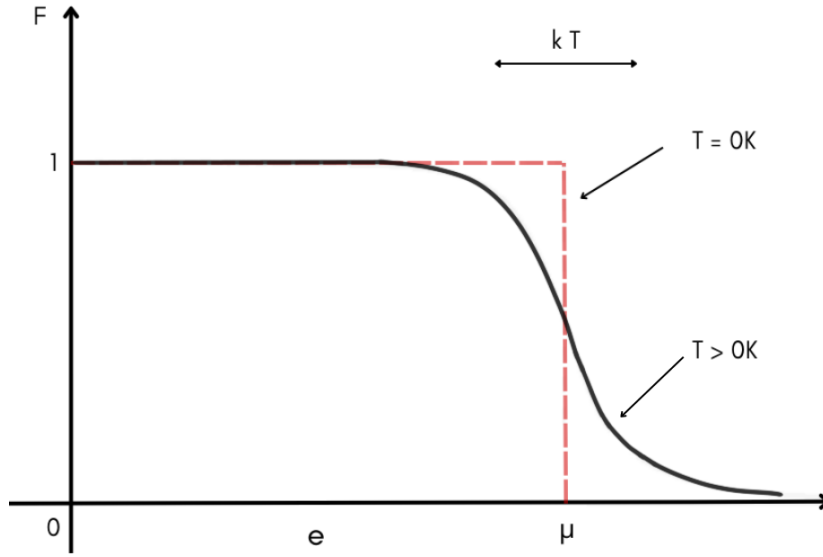


Figura 13 – A distribuição de Fermi-Dirac para $T = 0$ e para $T > 0$, adaptada de [1].

$$p_n(\epsilon) = \frac{e^{\frac{-\epsilon}{k_B T}}}{\sum_{\alpha} e^{\frac{-\epsilon_{\alpha}^n}{k_B T}}} \quad (3.1)$$

Em que, ϵ_{α}^n representa a energia do estado α do sistema de n partículas. O potencial termodinâmico que representa as propriedades de um sistema em equilíbrio térmico é o potencial de Helmholtz, $F = u - T_s$, onde $S = K_B \ln(N)$. Neste caso:

$$C^{\frac{-F_n}{k_B T}} = C^{\frac{-U}{k_B T}} C^{\frac{T k_B \ln(N)}{k_B T}} = e^{\frac{-u}{k_B T}} e^{\ln(N)} = N e^{\frac{-u}{k_B T}} \quad (3.2)$$

Sendo que U representa a energia média do sistema. Com isso, $N e^{\frac{-u}{k_B T}}$ estabelece o peso total do sistema:

$$e^{\frac{-F_n}{k_B T}} e^{\ln(N)} = N e^{\frac{-u}{k_B T}} = \sum_{\alpha} e^{\frac{-\epsilon_{\alpha}^n}{k_B T}} \quad (3.3)$$

Substituindo esse resultado na equação (3.1), obtemos:

$$p_n(\epsilon) = \frac{e^{\frac{-\epsilon}{k_B T}}}{\sum_{\alpha} e^{\frac{-\epsilon_{\alpha}^n}{k_B T}}} = e^{\frac{-(\epsilon - F_n)}{k_B T}} e^{\ln(N)} \quad (3.4)$$

A probabilidade de uma partícula ocupar um estado i pode ser determinada a partir de $P_n(\epsilon)$, como:

$$F_i^N = \sum_{\alpha} P_n(\epsilon_{\alpha}^n) \quad (3.5)$$

Da qual a soma se estabelece para computar todas as probabilidade distribuição em que o i -ésimo estado está ocupado. Contudo, segundo o princípio de exclusão de Pauli, cada estado eletrônico pode estar ocupado. Sendo assim, a probabilidade de nenhum elétron estar no estado i será:

$$F_i^N = 1 - \sum_{\varepsilon} P_n(\epsilon_{\varepsilon}^n) \quad (3.6)$$

A soma representa o computador dos estados i , que está desocupado. Considerando, que um sistema com n elétrons, e que i esteja desocupado, pode-ser obtido com um estado $N + 1$ elétrons, cujo os elétrons do i -ésimo estado foi removido. Por consequência, é admitido reescrever a equação (3.6):

$$F_i^N = 1 - \sum_{\alpha} P_n(\epsilon_{\alpha}^{n+1} - \varepsilon_i) \quad (3.7)$$

Em que ε_i representa a energia do i -ésimo estado ocupado.

O termo $P_n(\epsilon_{\alpha}^{n+1} - \varepsilon_i)$ pode ser reescrito levando em consideração a representação fornecida pela equação (3.4):

$$P_n(\epsilon_{\alpha}^{n+1} - \varepsilon_i) = \epsilon^{\frac{(\epsilon_{\alpha}^{n+1} - \varepsilon_i - F_n)}{k_B T}} \quad (3.8)$$

E $P_{n+1}(\epsilon_{\alpha}^{n+1})$ pode ser reescrita como:

$$P_{n+1}(\epsilon_{\alpha}^{n+1}) = \epsilon^{\frac{(\epsilon_{\alpha}^{n+1} - F_n)}{k_B T}} \quad (3.9)$$

Combinado as equações (3.8) e (3.9):

$$P_{n+1}(\epsilon_{\alpha}^{n+1} - \varepsilon_i) = e^{\frac{\epsilon_{\alpha}^{n+1}}{k_B T}} e^{\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} e^{\frac{F_n}{k_B T}} = e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}} P_{n+1}(\epsilon_{\alpha}^{n+1}) \quad (3.10)$$

Da qual μ é a variação da energia livre de Helmholtz com respeito à variação da quantidade de matéria, ou seja, é o potencial químico do sistema.

$$\mu = \frac{\delta}{\delta_n} U = \frac{\delta}{\delta_n} (F - T_s) = \frac{\delta}{\delta_n} F + \frac{\delta}{\delta_n} T_s \Rightarrow \mu = \frac{\delta}{\delta_n} F \quad (3.11)$$

Utilizando o resultado da equação (3.10) na equação (3.7), adquirimos:

$$F_i^N = 1 - e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}} F_i^{n+1} \quad (3.12)$$

A equação a seguir representa a probabilidade de encontrar um elétron no i -ésimo estado de um sistema com N partículas como uma função da probabilidade em um sistema com $N + 1$ partículas:

$$P_i^N = 1 - \sum_{\alpha} \frac{e^{(\epsilon_i - \mu)/k_B T}}{1 + e^{(\epsilon_{\alpha}^{N+1} - \mu)/k_B T}} \cdot \frac{1}{1 + e^{(\epsilon_{\alpha}^{N+1} - \mu)/k_B T}}. \quad (3.13)$$

Para sistemas com muitos elétrons ($N \gg 1$), a soma pode ser aproximada pela integral sobre os estados:

$$\sum_{\alpha} P_{n+1}(\epsilon_{\alpha}^{N+1}) \approx \int \frac{d\epsilon}{1 + e^{(\epsilon - \mu)/k_B T}}. \quad (3.14)$$

Substituindo e simplificando, obtemos:

$$F_i^N = 1 - \int \frac{e^{(\epsilon_i - \mu)/k_B T}}{1 + e^{(\epsilon_{\alpha}^{N+1} - \mu)/k_B T}} \cdot \frac{d\epsilon_{\alpha}^{N+1}}{1 + e^{(\epsilon_{\alpha}^{N+1} - \mu)/k_B T}}. \quad (3.15)$$

Quando N é muito grande, a função de distribuição de Fermi-Dirac tende a uma forma bem definida, e podemos utilizar a identidade da função de distribuição:

$$\sum_{\alpha} \frac{1}{1 + e^{(\epsilon_{\alpha}^{N+1} - \mu)/k_B T}} \approx \frac{1}{1 + e^{(\epsilon_i - \mu)/k_B T}}. \quad (3.16)$$

Assim, a função de ocupação para o estado i em um sistema grande é dada por:

$$F_i^N = \frac{1}{1 + e^{(\epsilon_i - \mu)/k_B T}}. \quad (3.17)$$

Onde N é a soma das funções de ocupação dos estados:

$$N = \sum_i F_i^N. \quad (3.18)$$

É importante notar que a função de ocupação obtida aqui é idêntica à distribuição de Fermi-Dirac, que é aplicável a sistemas de férmions. No entanto, a distribuição de Bose-Einstein surge naturalmente quando consideramos sistemas de muitos bósons.

A figura (13) e a equação (3.17) estão interligados, onde a transição suave observada no gráfico com temperaturas superiores a zero Kelvin reflete a forma contínua da função de distribuição e a forma como os elétrons se distribuem em torno do nível de Fermi com o aumento da temperatura.

3.2 TUNELAMENTO QUÂNTICO EM BARREIRAS DE POTENCIAL

Quando um sistema quântico contém diferentes regiões com diferentes potenciais ($v_1(\vec{r})$ em uma região e $v_2(\vec{r})$ em outra), são necessários diferentes comportamentos para a função de onda é encontrada em cada região. As soluções da equação de Schrödinger

nessas regiões fornecem funções de onda específicas $\psi_1(\vec{r})$ e $\psi_2(\vec{r})$ para seu espaço de fase, descrevendo o comportamento da partícula ou sistema dentro de cada região com o potencial correspondente. Para sistemas que interagem entre regiões, a função de onda deve ser contínua para garantir que a probabilidade de encontrar a partícula seja bem definida em todo o sistema.

Por exemplo, um sistema com duas regiões distintas, $v_1(\vec{r})$ e $v_2(\vec{r})$, pode ser representado graficamente como:

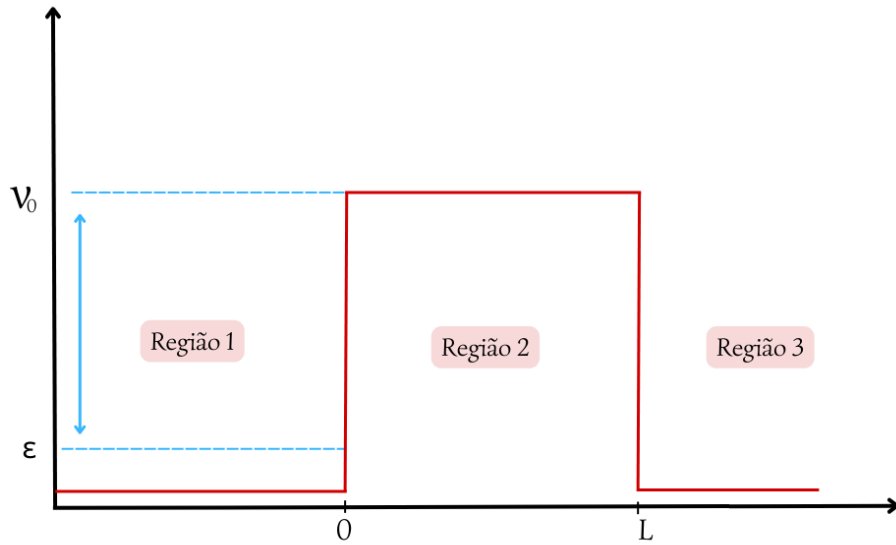


Figura 14 – Classicamente, a partícula está limitada à região em que $E > v(x)$, **elaborada pelo autor.**

Neste sistema, há uma interface entre as regiões 1 e 2 na posição a . A equação de onda deve ser resolvida em cada uma dessas regiões, resultando nas soluções $\psi_1(\vec{r})$ e $\psi_2(\vec{r})$ para as regiões 1 e 2, respectivamente. Para garantir a continuidade dos auto-estados, essas soluções precisam satisfazer as seguintes condições de contorno na interface:

$$\psi_1(a) = \psi_2(a) \quad (3.19)$$

$$\frac{d}{dx}\psi_1(a) = \frac{d}{dx}\psi_2(a) \quad (3.20)$$

Nosso objetivo é modelar a probabilidade de tunelamento através de uma barreira de potencial, conforme ilustrado na figura.

Neste caso, temos $v_i(\epsilon) = 0$, $v_2(x) = v_0$ e $v_3(x) = 0$.

Consequentemente, as equações de onda para as regiões 1 e 3 são dadas por:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_j(x) = \epsilon \psi_j(x) \quad (3.21)$$

Adotando uma solução genérica:

$$\psi_j(x) = \alpha e^{\beta x} \quad (3.22)$$

Calculando a segunda derivada, obtemos:

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi_j(x) = \beta^2 \psi_j(x) \quad (3.23)$$

Assim, a equação (3.21) pode ser reescrita como:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \beta^2 \psi_j(x) = \epsilon \psi_j(x) \quad (3.24)$$

A partir dessa relação, o parâmetro β pode ser determinado como:

$$\beta = \left(\frac{-2m\epsilon}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} = \pm i k_j \quad (3.25)$$

$$\text{Sendo } k_j = \left(\frac{2m\epsilon}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Dessa forma, a equação de onda apresenta duas possíveis soluções: $\beta_+ = i k_j$ e $\beta_- = -i k_j$. A solução β_+ é característica de ondas que se propagam à direita, enquanto β_- representa ondas que se propagam à esquerda. Assim, de maneira geral, as funções de onda nas regiões 1 e 3 podem ser representadas como:

$$\psi_1(x) = \alpha_1 e^{i k_1 x} + \gamma_1 e^{-i k_1 x} \quad (\text{Sentido diferente}) \quad (3.26a)$$

$$\psi_3(x) = \alpha_3 e^{i k_3 x} + \gamma_3 e^{-i k_3 x} \quad (\text{Amplitude diferente}) \quad (3.26b)$$

Para a região (3.26a), a equação será:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_2(x) = (\epsilon - v_0) \psi_2(x) \quad (3.27)$$

$$\beta^2 = \frac{-2m}{\hbar^2} (\epsilon - v_0) \quad (3.28)$$

$$\beta = \pm \left[\frac{2m}{\hbar^2} (v_0 - \epsilon) \right] \quad (3.29)$$

Contudo, essa solução depende da relação entre a magnitude da barreira de potencial, v_0 , e da energia ϵ_j do elétron. Para $\epsilon < v_0$, que é o caso estudado, a equação é recuperada. Já para $\epsilon > v_0$, a equação deve ser reescrita como:

$$\beta = \pm i \left[\frac{2m}{\hbar^2} (\epsilon - v_0) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.30)$$

Por fim, a solução geral para a região (2) será:

$$\psi_2(x) = \alpha_2 e^{k_2 x} + \gamma_2 e^{-k_2 x} \quad (3.31)$$

$$\text{onde } k_2 = \left[\frac{2m}{\hbar^2} (v_0 - \epsilon) \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Porém, nesse caso, por se tratarem de ondas incidente, a componente negativa representa propagação à direita e a componente positiva, à esquerda.

Então, rigorosamente, os autovalores cujas funções são compostas pela a função da onda conjugada, ilustrado (15-a):

Contudo, como há possibilidade de propagação na região 3, a onda de retorno é fisicamente inconsistente. Além disso, como aproximação, pode-se considerar a reflexão na região 2, como negligenciável (15-b). Nesse caso, o sistema pode ser remodelado como:

$$\begin{aligned} \psi_1(x) &= \alpha_1 e^{ik_1 x} + \eta_1 e^{-ik_1 x} \\ \psi_2(x) &= \gamma_2 e^{ik_2 x} + \delta_2 e^{-ik_2 x} \\ \psi_3(x) &= \alpha_3 e^{ik_3 x} \end{aligned}$$

Sendo suas condições de contorno:

$$\begin{aligned} \psi_1(0) &= \psi_2(0) \\ \frac{d\psi_1}{dx} \Big|_{x=0} &= \frac{d\psi_2}{dx} \Big|_{x=0} \end{aligned}$$

Tal que a interface em $x = 0$, i.e.:

$$\begin{aligned} \psi_2(L) &= \psi_3(L) \\ \frac{d\psi_2}{dx} \Big|_{x=L} &= \frac{d\psi_3}{dx} \Big|_{x=L} \end{aligned}$$

Nesta etapa da modelagem, o propósito é estabelecer as relações entre os parâmetros α_i e k_j , considerando a relevância das ondas incidentes e de propagação. Para a modelagem da probabilidade de tunelamento, utilizamos a relação entre as amplitudes das ondas de propagação e das ondas incidentes, expressa como:

$$P_{tu} = \frac{|\psi_{prop}|^2}{|\psi_{inc}|^2} = \frac{|\psi_3(L)|^2}{|\psi_1^+(0)|^2}. \quad (3.32)$$

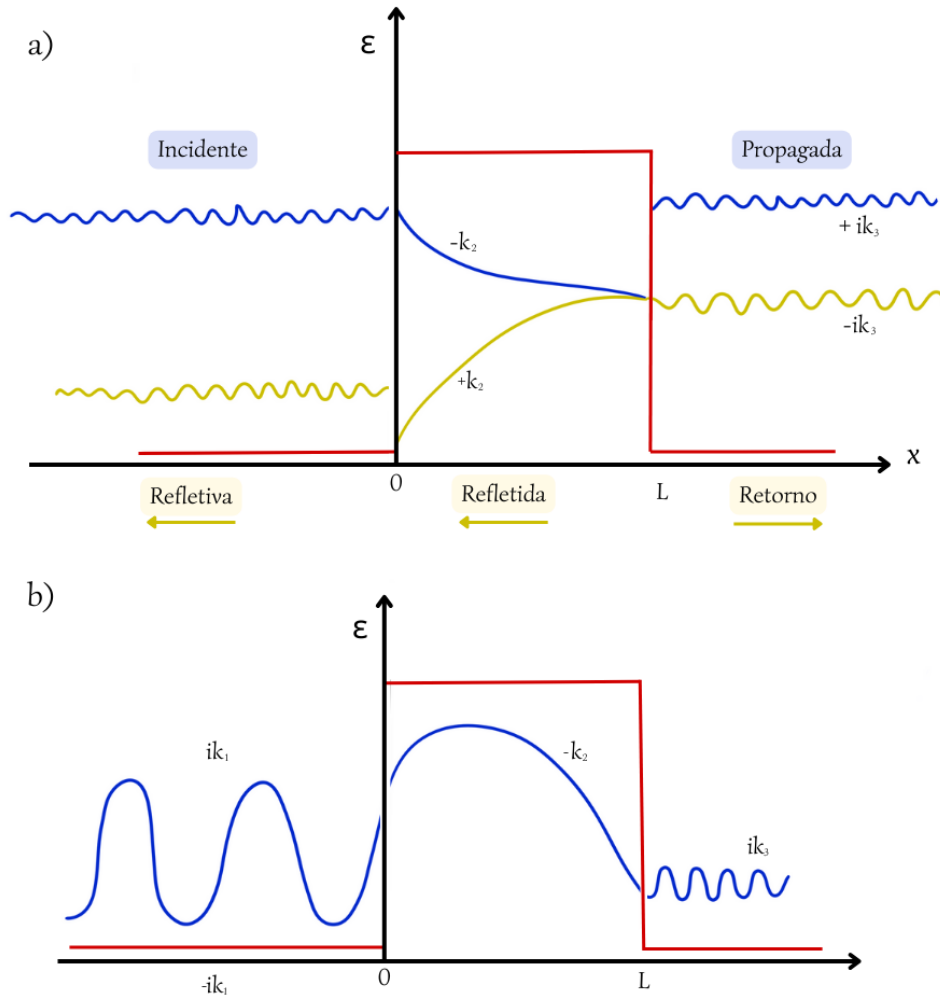


Figura 15 – Representação de potenciais escalonados e ondas: (a) Onda incidente (azul) encontra um degrau de potencial em $x = 0$, resultando em ondas refletidas e propagadas com constantes $\pm k_2$ e $\pm ik_3$. (b) Comportamento em um poço de potencial de largura L , com propagação na entrada ($\pm ik_1$), dentro ($-k_2$), e saída (ik_3), **elaborada pelo autor**.

Sabendo que $\psi_3(L) = \psi_2(L)$, a probabilidade de tunelamento P_{tu} pode ser simplificada para:

$$P_{tu} = \frac{|\psi_2(L)|^2}{|\psi_1^+(0)|^2}. \quad (3.33)$$

Assim, modelar P_{tu} requer apenas as relações entre $\psi_1(0)$ e $\psi_2(L)$, então:

$$\alpha_1 + \gamma_1 = \gamma_2. \quad (3.34)$$

Multiplicando a equação (3.34) por ik_1 , obtemos:

$$\gamma_2 = \alpha_1 2K_1 \frac{k_1 - ik_2}{k_1^2 + k_2^2}. \quad (3.35)$$

Dessa forma, $\psi_2(L)$ é representado como:

$$\psi_2(L) = \Omega e^{-k_2 L}. \quad (3.36)$$

A probabilidade de tunelamento, então, pode ser escrita como:

$$p_{tu} = \frac{\psi_2(L) - \psi_2^*(L)}{\psi_1(0) - \psi_1^*(L)} = \frac{\Omega \Omega^*}{\alpha_1 \alpha_1^*} e^{-2k_2 L}. \quad (3.37)$$

Reformulando a relação entre k_2 e k_1 :

$$\frac{k_2}{k_1} = \left[\frac{2m(V_0 - \epsilon)}{\hbar^2 \epsilon} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3.38)$$

A relação $\Omega \Omega^* = \frac{4\epsilon}{V_0} \alpha_1 \alpha_1^*$ permite, então, escrever:

$$p_{tu} = \alpha e^{-2k_2 L}, \quad (3.39)$$

onde $k_2 = \frac{2m\delta}{\hbar}$ e $\delta = V_0 - \epsilon$.

O processo modelado estabelece a probabilidade de tunelamento p_{tu} em termos das relações entre os parâmetros das ondas incidentes e de propagação e da altura da barreira potencial. Esse resultado indica que a probabilidade de tunelamento decresce exponencialmente com o aumento da espessura da barreira L e depende da energia da partícula em relação à barreira.

3.3 APROXIMAÇÃO DE WKB

O método WKB foi desenvolvido pelos físicos Gregor Wentzel, Hendrik Kramers e Léon Brillouin, dando origem à sigla WKB [31]. Contudo, alguns anos antes, o matemático Harold Jeffreys havia desenvolvido um método geral para aproximar soluções de equações diferenciais ordinárias (EDOs) lineares. No entanto, os três físicos não tinham conhecimento do trabalho de Jeffreys, resultando na denominação WKB ou, ocasionalmente, WKBJ (em homenagem a Jeffreys).

A evolução e aprimoramento da aproximação WKB envolveu diversas contribuições. Por volta de 1929, Zwaan introduziu um novo método para aplicar a aproximação WKB, que considerava a variável independente na equação diferencial como uma variável complexa. Zwaan desenvolveu uma fórmula de conexão para determinar a solução no plano complexo ao redor do ponto crítico (ponto de retorno), onde a aproximação WKB perde sua validade [32].

Esse método foi refinado por Birkhoff em 1922 [33] e posteriormente revisitado por Langer em 1934. Em 1935, Kemble fez uma contribuição significativa ao transformar a equação de Schrödinger em um sistema de duas equações diferenciais lineares de primeira ordem, que precisam ser satisfeitas pelos coeficientes das funções WKB [34]. Em 1947, Furry apresentou uma dedução simplificada do método de Zwaan [35], que foi retomada e reformulada por Heading em 1962, desenvolvendo uma teoria capaz de lidar com qualquer número de pontos de retorno, de qualquer ordem, em equações mais gerais do que a equação de Schrödinger.

Em 1965, Fröman e Fröman, baseando-se nas ideias de Zwaan e utilizando o par de equações diferenciais lineares de primeira ordem de Kemble, construíram, por interação, uma solução exata dessas equações em termos de uma matriz, cujos elementos são séries convergentes de integrais múltiplas [36].

Para compreender a ideia por trás da aproximação WKB, é útil primeiro considerar a equação de Schrödinger. Esta equação descreve como a função de onda de uma partícula quântica evolui ao longo do tempo e encontrar sua solução permite prever o comportamento da partícula sob diferentes potenciais. O método WKB é uma técnica para obter soluções aproximadas para a equação de Schrödinger independente do tempo em uma dimensão, e a mesma ideia básica pode ser aplicada a muitas outras equações diferenciais e para a parte radial da equação de Schrödinger em três dimensões.

A aproximação WKB é especialmente útil no cálculo de energias de estados ligados e nas taxas de tunelamento através de barreiras potenciais [37]. Diferentemente da teoria de perturbação, que começa com um potencial simplificado e adiciona pequenos termos para refinar a solução, a aproximação WKB assume que o potencial varia lentamente em comparação com a escala do movimento quântico da partícula. Essa abordagem facilita a obtenção de soluções aproximadas para problemas complexos onde a teoria de perturbação pode não ser adequada.

Considerando uma equação de onda genérica, como:

$$\delta^2 \frac{d^2}{dx^2} = Q(x) \psi(x) \quad (3.40)$$

Sendo assim, se propõe como solução genérica uma função exponencial com um somatório de expoentes:

$$\psi(x) = e^{\frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n S_n(x)} \quad (3.41)$$

Onde, a derivada é solução é:

$$\frac{d}{dx} \psi(x) = \left[\frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \frac{d}{dn} S_n(x) \right] e^{\frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n S_n(x)}$$

$$\left[\frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n S_n(x) \psi \right] \psi(x) \quad (3.42)$$

A derivada segunda pode ser calculada como:

$$\frac{d^2}{dx^2} = \frac{d}{dx} \left[\left(\frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \frac{dS_n(x)}{dx} \psi \right) \psi(x) \right] + \frac{d}{dx} \left[\left(\frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n S_n(x) \psi \right) \frac{d\psi(x)}{dx} \right]$$

Para o primeiro termo:

$$\frac{d}{dx} \left[\left(\frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \frac{dS_n(x)}{dx} \psi \right) \psi(x) \right]$$

Aplicando a regra do produto:

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \frac{dS_n(x)}{dx} \psi \right) = \frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \frac{d^2 S_n(x)}{dx^2} \psi$$

Então:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \left[\left(\frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \frac{dS_n(x)}{dx} \psi \right) \psi(x) \right] &= \left(\frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \frac{d^2 S_n(x)}{dx^2} \psi \right) \psi(x) \\ &+ \left(\frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \frac{dS_n(x)}{dx} \right) \frac{d\psi(x)}{dx} + \left(\frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n S_n(x) \right) \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} \end{aligned}$$

Para o segundo termo:

$$\frac{d}{dx} \left[\left(\frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n S_n(x) \psi \right) \frac{d\psi(x)}{dx} \right]$$

Aplicando a regra do produto:

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n S_n(x) \psi \right) = \frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \frac{dS_n(x)}{dx} \psi + \frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n S_n(x) \frac{d\psi(x)}{dx}$$

Então:

$$\leftrightarrow \left(\frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \frac{dS_n(x)}{dx} + \frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n S_n(x) \frac{d\psi(x)}{dx} \right) \frac{d\psi(x)}{dx} + \left(\frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n S_n(x) \right) \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2}$$

Finalmente, combinando os dois termos, obtemos:

$$\frac{d^2}{d^2x} = \left(\frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \frac{d^2 S_n(x)}{dx^2} \psi(x) + 2 \frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \frac{d S_n(x)}{dx} \frac{d \psi(x)}{dx} + \frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n S_n(x) \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} \right) \quad (3.43)$$

$$\Rightarrow \Omega(x) \psi(x) \quad (3.44)$$

Reescrevendo a equação (3.40) como:

$$\delta^2 \Omega(x) \psi(x) = Q(x) \psi(x) \quad (3.45)$$

$$Q(x) = \delta^2 \Omega(x) = \delta^2 \sum_{n=0}^{\infty} \Omega_n(x) \quad (3.46)$$

Cada termo da série $\Omega(x)$ pode ser escrito como:

$$\Omega_{n(x)} = \left[\delta^{n-1} \frac{d}{dx} S_{n(x)} \right]^2 + \left[\delta^{n-1} \frac{d^2}{d^2x} S_{n(x)} \right]^2 \quad (3.47)$$

$$\text{Contudo, } \delta^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \simeq 10^{-38} \text{ e } \delta \simeq 10^{-19}$$

E assim, temos a seguinte ordem de grandeza:

$$1 \gg \delta \gg \delta^2 \gg \dots \gg \delta^n.$$

Consequentemente,

$$\Omega_0(x) \gg \Omega_1(x) \gg \dots \gg \Omega_n(x),$$

Logo, permitindo representar $\Omega(x)$ como:

$$\Omega(x) \simeq \Omega_{0(x)} \simeq \delta^{-2} \left[\frac{d}{dx} S_0(x) \right]^2 + \delta^{-1} \frac{d^2}{d^2x} S_0(x) \quad (3.48)$$

Então, a equação (3.46), pode ser reescrita como:

$$Q(x) = \delta^2 \Omega_0(x) = \left[\frac{d}{dx} S_0(x) \right]^2 + \frac{d^2}{d^2x} S_0(x) \simeq \left[\frac{d}{dx} S_0(x) \right]^2 \quad (3.49)$$

A partir dessa equação, podemos determinar como:

$$\int [Q(x)]^{\frac{1}{2}} dx \quad (3.50)$$

A solução geral da equação (3.40), representada na forma da equação (3.41), pode ser aproximada por:

$$\psi(x) = \psi(x) = e^{\frac{1}{\alpha}} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n S_n(x) \simeq e^{\frac{1}{\delta S_0(x)}} = \int [Q(x)]^{\frac{1}{2}} dx \quad (3.51)$$

Para ilustrar melhor, a figura abaixo, mostra a função de onda $\psi(x)$ em relação ao potencial $V(x)$. As regiões são divididas em clássica e de tunelamento, conforme a energia E comparada com o potencial $V(x)$.

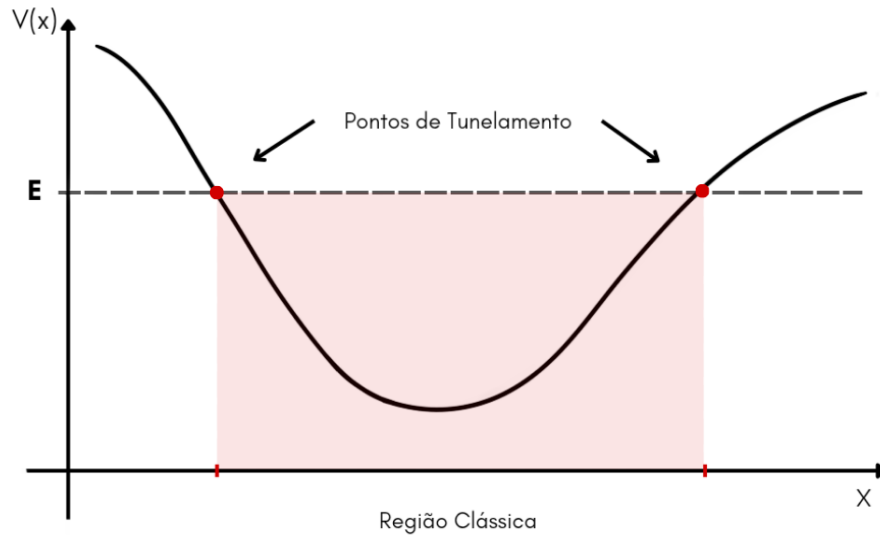


Figura 16 – Classicamente, a partícula está limitada à região em que $E > v(x)$.

Na região clássica ($E > V(x)$), a função de onda exibe um comportamento oscilatório. Na região de tunelamento ($E < V(x)$), a função de onda decai exponencialmente. Esta distinção é importante, para aplicar a aproximação de WKB, que é expressa pela equação (3.51).

4 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM MATERIAIS DESORDENADOS

A compreensão do transporte de cargas frequentemente se baseia em um fenômeno denominado **tunelamento quântico assistido por fônons**. Esse fenômeno, também reconhecido como modelo de tunelamento assistido termicamente, descreve os saltos dos portadores de carga entre estados localizados próximos. Proposto inicialmente por Abrahams e Miller em 1960 [26], esse modelo aborda parte da complexidade subjacente a esse processo dinâmico.

A pesquisa de Abrahams e Miller, foi motivada pelo interesse em entender melhor como a eletricidade é conduzida em materiais que não possuem uma estrutura cristalina ordenada, como semicondutores amorfos e isolantes desordenados. Com isso em mente, eles investigaram como impurezas introduzidas em um material podem afetar o transporte de cargas através de mecanismos de tunelamento quântico. Essas impurezas podem causar estados localizados na estrutura do material, o que por sua vez pode influenciar os processos de transporte de cargas.

Durante as décadas de 1960 e 1970, cientistas se empenharam em desvendar a condução elétrica em materiais carentes de uma estrutura cristalina ordenada. O renomado físico Nevill Mott dedicou-se a explorar esse fenômeno, um esforço que gerou uma premiação com o Prêmio Nobel de Física em 1977 [38], [39], [40], [41]. Seu trabalho, em conjunto com Philip W. Anderson e John H. Van Vleck, proporcionou insights fundamentais sobre a estrutura eletrônica de sistemas magnéticos e desordenados.

Nevill Mott e demais, decidiram aprofundar esse campo de estudo ao perceber que o modelo inicial de tunelamento quântico assistido por fônons não era suficiente para explicar completamente o comportamento do transporte de cargas em materiais desordenados. Ele desenvolveu uma derivação desse modelo, chamado: **variable range hopping (VRH)** [42], que considerou o transporte de elétrons através de um sistema de estados localizados distribuídos aleatoriamente em baixas temperaturas [42]. Onde nessas temperaturas as transições são mais eficientes.

No modelo de hopping, a probabilidade de um portador de carga realizar um salto para um estado de energia vizinho é afetada tanto pelo tunelamento quanto pela excitação térmica, conforme prescrito pela distribuição Boltzmann.

A condutividade elétrica em materiais desordenados depende basicamente da probabilidade de salto de portadores de cargas entre sítios vizinhos. Essa probabilidade de saltos, por sua vez, depende tanto da probabilidade de ativação térmica como da

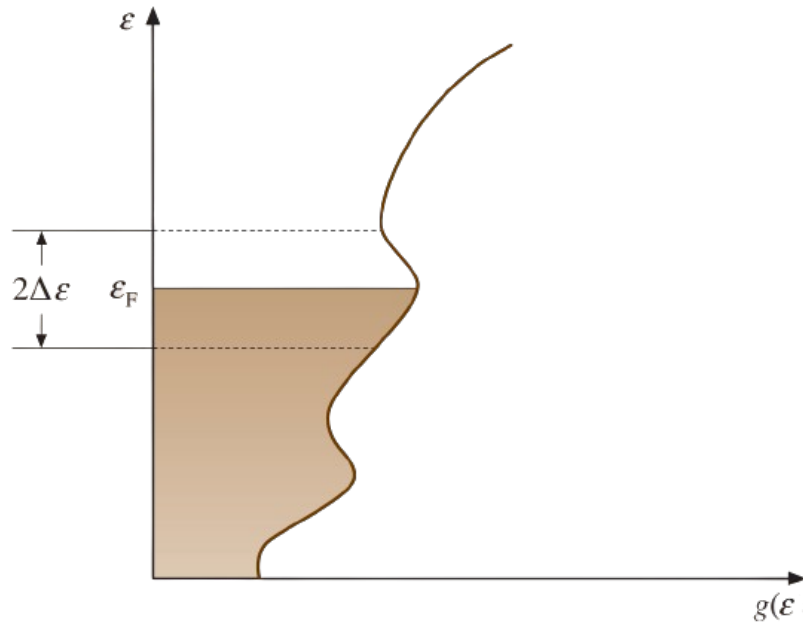


Figura 17 – Região efetiva nas proximidades do nível de Fermi onde o transporte de carga ocorre em baixas temperaturas, [7].

probabilidade de tunelamento, tendo a equação de Miller-Abraham, como modelo básico:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(-\frac{2L_{ij}}{\xi} - \frac{\Delta E_{ij}}{k_B T} \right) \quad (4.1)$$

Contudo, a distância, L , entre sítios é a diferença de energia, δ , são distintas em diferentes sítios mais distantes, podem ser mais prováveis dependendo da diferença de energia. O modelo do salto de alcance variável se propõe à representação do transporte de cargas em termos da maximização da probabilidade de tunelamento em um sistema onde uma diversidade de distâncias e de diferenças de energia se apresenta. Para isso, se considera uma densidade de portadores de carga por intervalo de energia ϑ ($\epsilon[1/cm^3 ev]$). Essa densidade de energia representa o produto da densidade volumétrica de portadores pela distribuição de Fermi-Dirac.

Sendo assim, a quantidade de portadores aptos a tunelar entre sítios com diferença de energia menor ou igual a $\delta\epsilon$, pode ser determinada como representado na equação (4.2):

$$N_t = \eta(\epsilon) \Delta\epsilon V_{ol} \quad (4.2)$$

Onde o V_{vol} , representa um determinado volume de material. Por generalidade e para fins práticos, essas modelagem podem ser feitas para transporte unidimensional, bidimensional e tridimensional. Por isso, consideramos as definições da tabela 1:

Dimensão	$\eta(\epsilon)$	Volume
1D	$[1/\text{cm} \cdot \text{eV}]$	$2L = \varepsilon\gamma L'$
2D	$[1/\text{cm}^2 \cdot \text{eV}]$	$\pi L^2 = \gamma L^2$
3D	$[1/\text{cm}^3 \cdot \text{eV}]$	$\frac{4}{3}\pi L^3 = \gamma L^3$

Tabela 1 – Tabela de Dimensões, Densidade de Estados e Volume

4.1 MODELO DE MILLERS-ABRAHAMS

O modelo de Miller-Abrahams é utilizado para descrever o transporte de carga em materiais onde os portadores estão localizados devido a desordens, defeitos ou outros fatores que limitam sua mobilidade. Esse modelo é particularmente relevante em semicondutores orgânicos e materiais amorfos, onde o transporte por bandas, comum em semicondutores cristalinos não é dominante.

O modelo descreve como esses portadores se movem através de um processo de salto assistido por fônons (como ilustrado, 18), com a probabilidade de tunelamento dependendo da distância e da energia entre os estados localizados. Com isso a interação com fônons e a influência da temperatura são cruciais nesse processo.

A dinâmica dos portadores (como elétrons) em um material pode ser descrita pela equação mestra, dada por:

$$\frac{df_i(t)}{dt} = f_i(t)(1 - f_j(t))\omega_{ji} - f_j(t)(1 - f_i(t))\omega_{ij} + \lambda_i f_i(t) \quad (4.3)$$

onde $f_i(t)$ é a probabilidade de ocupação do estado i em um instante de tempo t , ω_{ij} é a taxa de transição para o salto de um elétron do estado i para o estado j , e λ_i é uma constante relacionada ao decaimento da ocupação do estado i . A equação mestra descreve como a ocupação do estado i muda ao longo do tempo devido às transições entre estados e outras possíveis interações.

Para descrever de forma mais completa a evolução temporal dos estados, o operador de evolução temporal $U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}$ (apêndice) pode ser introduzido, permitindo uma análise mais detalhada das mudanças de ocupação no tempo. Esse operador fornece a base para modelar a influência do tempo na transição entre os estados, especialmente relevante para materiais desordenados onde a condução ocorre por processos de salto.

A probabilidade de ocupação f_i em equilíbrio térmico é dada pela função de distribuição de Fermi-Dirac:

$$f_i = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_i - \mu_i}{k_B T}\right)} \quad (4.4)$$

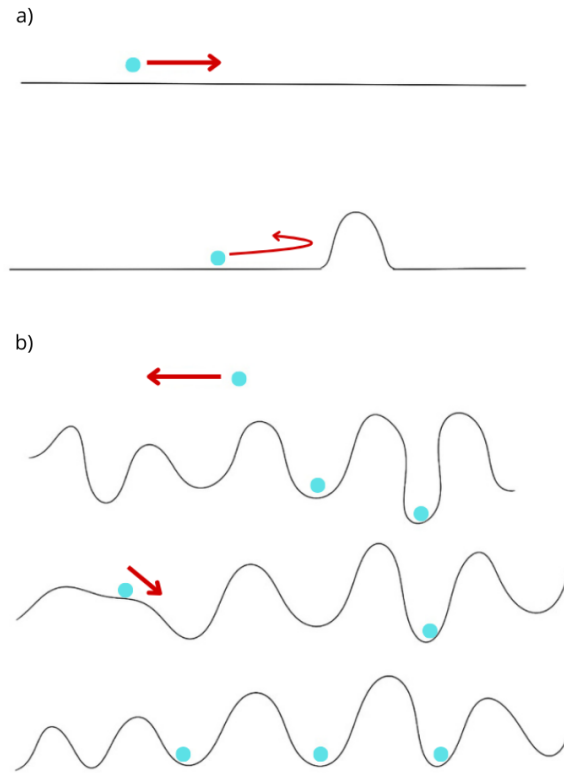


Figura 18 – Mecanismo de transporte de carga em sólidos. a) descreve o transporte de banda. Em um cristal perfeito, representado como uma linha reta, portadores livres são deslocalizados. b) descreve o transporte de salto. Se um portador é localizado devido a defeitos, desordem ou auto-localização, as vibrações de rede são essenciais para que um portador se mova de um local para outro, **elaborada pelo autor.**

E E_i é a energia do estado i , μ_i é o potencial químico na posição do estado i , k_B é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura absoluta. Essa expressão reflete a probabilidade de um elétron ocupar o estado i , dependendo da energia do estado e do potencial químico local.

A corrente de estado estacionário entre dois estados localizados i e j é:

$$I_{ij} = q [f_i(t) (1 - f_j(t)) \omega_{ij} - f_j(t) (1 - f_i(t)) \omega_{ji}] \quad (4.5)$$

E I_{ij} é a corrente elétrica que flui entre os estados i e j , e q é a carga do portador (por exemplo, a carga do elétron). Essa expressão reflete a diferença líquida na taxa de transição entre os estados i e j , ponderada pela probabilidade de ocupação de cada estado.

A taxa de Miller-Abrahams para a transição de um elétron entre estados localizados é feita por:

$$\omega_{ij} \propto \nu_0 \exp \left(-2\alpha R_{ij} - \frac{|E_i - E_j|}{k_B T} \right) \quad (4.6)$$

onde ν_0 é uma frequência de tentativa (um fator pre-exponencial), α é o coeficiente de atenuação da função de onda (relacionado à distância entre os estados), R_{ij} é a distância entre os estados i e j , e E_i e E_j são as energias dos estados i e j , respectivamente. Ao substituir essa expressão na equação para a corrente I_{ij} , obtemos:

$$I_{ij} = \frac{q\nu_0 \exp \left(-2\alpha R_{ij} - \frac{|E_i - E_j|}{k_B T} \right)}{\cosh \left[\frac{E_i - \mu_i}{2k_B T} \right] \cosh \left[\frac{E_j - \mu_j}{2k_B T} \right]} \quad (4.7)$$

No caso de baixo campo elétrico, a diferença de potencial químico entre os estados i e j é pequena ($\Delta\mu = \mu_j - \mu_i \ll k_B T$). A condutância σ_{ij} é definida como:

$$\sigma_{ij} = \frac{I_{ij}}{\Delta\mu} \propto \exp \left[-2\alpha R_{ij} - \frac{1}{k_B T \left(\frac{4}{3}\pi R_{ij}^3 \rho \right)} \right] \quad (4.8)$$

Sendo ρ é a densidade de estados disponíveis. Essa expressão mostra que a condutância entre dois estados depende tanto da distância entre eles quanto da densidade de estados e da diferença de energia entre os estados.

A equação (4.8) tem uma implicação importante. Mesmo que as energias sejam moderadamente distribuídas, a dependência exponencial de dessas energias as torna grande e amplamente distribuídas. Isso pode ser usado para reduzir os cálculos das propriedades efetivas da rede, uma vez que a amplitude da distribuição de implica que há muitas pequenas condutâncias que podem ser removidas da rede. Esta rede resultante é chamada de rede reduzida.

4.2 CONDUÇÃO POR SALTO DE ALCANCE VARIÁVEL

A condução por Salto de Alcance Variável, considera como a distribuição das energias impacta o comportamento de transporte em materiais desordenados. Genericamente, a (4.2), pode ser reescrita como:

$$N_t = \eta(\varepsilon) \Delta\gamma L^D \quad (4.9)$$

De modo que D é dimensionalidade.

Com isso, em uma dada região do material existe, pelo menos, um salto possível, pode-se assumir que $N_t = 1$ e estabelece uma relação entre $\Delta\varepsilon$ e o menor volume padrão:

$$\Delta\varepsilon = \frac{1}{\eta(\varepsilon) \gamma L^D} \quad (4.10)$$

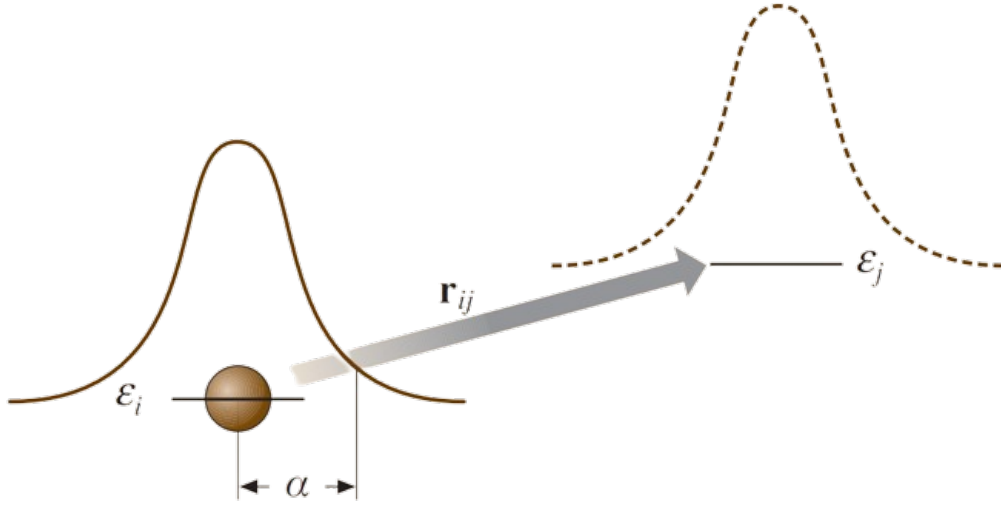


Figura 19 – Transição de salto entre dois estados localizados i e j com energias ϵ_i e ϵ_j , respectivamente. As linhas sólidas e tracejadas representam as funções de onda dos portadores nos sítios i e j , respectivamente; α é o raio de localização, [7].

Com essa modelagem, e substituindo em (4.8) pode ser reescrita como:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(\frac{-2L}{\phi} - \frac{1}{\eta(\epsilon)\gamma L^D k_{Bt}} \right)} \quad (4.11)$$

Então, a condição de salto mais provável é aquela que maximiza a condutividade elétrica. Isto é, a condição para a qual a taxa de variação da condutividade com a distância entre sítios se anula (ponto maximo da função). Com esse conceito, a distância de salto, L , pode ser determinada, considerando $\frac{d}{dl}\sigma = 0$, como:

$$\frac{d\sigma}{dl} = \sigma_0 e^{\left(\frac{-2L}{\phi} - \frac{1}{\eta(\epsilon)\gamma L^D k_{Bt}} \right)} \left[\frac{-2}{\sigma} + \frac{DL^{-(D+1)}}{\eta(\epsilon)\gamma k_{Bt}} \right] \quad (4.12)$$

Contudo, como a condutividade, σ , é não nula, a solução da equação (4.12) é obtida como apresentado na equação (4.13):

$$\frac{-2}{\phi} + \frac{DL^{-(D+1)}}{\eta(\epsilon)\gamma k_{Bt}} = 0 \quad (4.13)$$

$$\rightarrow L^{D+1} = \frac{D\phi}{2\eta(\epsilon)\gamma k_{Bt}} \quad (4.14)$$

De fato, a substituição desse resultado na equação (4.11) leva à modelagem do salto de alcance variável. Para clareza e facilitação dos cálculos, consideraremos as equações (4.11) e (4.14), reescritas como:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-2L + \frac{L^{-D}}{\Omega}}{\frac{L}{\phi}}} \quad (3.a)$$

$$L^{D+1} = \frac{D\phi}{2\Omega} \quad (3.b)$$

$\Omega = \eta(\varepsilon)\gamma k_{Bt}$. Com essa simplificação, o expoente da equação (3.a), pode ser reescrita como:

$$\frac{-2L}{\Omega} - \frac{L^{-D}}{\Omega} = -L \left[\frac{2}{\phi} + \frac{L^{-(D+1)}}{\Omega} \right] \quad (4.16)$$

Substituindo a equação (3.b), nesse resultado obtemos:

$$\left[\frac{2^D D}{\phi \Omega} + \frac{(D+1)^{(D+1)}}{D^{D+1}} \right]^{\frac{1}{D+1}} = \left[\frac{2^D D + 1^{(D+1)}}{\phi \Omega D^D} \right]^{\frac{1}{D+1}} \quad (4.17)$$

Reescrevendo a equação (4.17), em termos dos parâmetros implícitos em Ω , se obtém:

$$-\left[\frac{2^D (D+1)^{D+1}}{\phi D^D \eta(\varepsilon) \gamma k_{Bt}} \right]^{\frac{1}{D+1}} = -\left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{D+1}} \quad (4.18)$$

De modo que $T_0 = \frac{2^D (D+1)^{D+1}}{\phi D^D \eta(\varepsilon) \gamma k_{Bt}}$, a qual é conhecido como: **temperatura de Hopping**.

Com isso, finalmente:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(\frac{-T_0}{T} \right)^{\frac{1}{D+1}}} \quad (4.19)$$

Em diversos casos, utilizam-se compostos formados por um material condutor disperso em uma matriz isolante. Assim, a densidade de estados localizados, para os quais os portadores de carga podem saltar, está relacionada à concentração da fase condutora.

5 CONCLUSÃO

Com esse trabalho foi possível revisitar alguns aspectos, como a variação temporal dos estados em materiais desordenados, com foco no Teorema de Bloch e nas condições de contorno de Born-Van Karman. Nesse contexto, observamos as limitações do modelo de elétrons livres, cuja a sua simplicidade não permite capturar as complexas interações e a distribuição de estados eletrônicos em materiais desordenados. A aplicação do Teorema de Bloch, em conjunto com as condições de Born-Van Karman, mostrou-se essencial para descrever adequadamente os estados eletrônicos, especialmente em estruturas periódicas. Esses conceitos fornecem uma base mais robusta para compreender o comportamento eletrônico em materiais. Já o Modelo da Ligação Forte foi discutido para compreender a interação entre átomos em uma rede, revelando-se ser importante não apenas para descrever a condução eletrônica em sólidos, mas também para entender as bandas de energia e a distribuição de estados eletrônicos em materiais complexos.

A teoria de transporte eletrônico foi um tema central, com enfoque na Distribuição de Fermi-Dirac para compreender a estatística das partículas em sólidos e sua ocupação de estados de energia em diferentes condições térmicas. Por outro lado, a Aproximação WKB foi explorada como um método para descrever o tunelamento quântico, oferecendo uma abordagem completa para modelar o comportamento dos elétrons ao atravessarem barreiras de potencial.

Além disso, no contexto de condutividade elétrica em materiais desordenados, estudamos o Modelo de Abrahams-Millers, que forneceu uma base para entender a condução em sistemas com desordem significativa. E a Condução por Salto de Alcance Variável é uma importante forma de transporte de carga em materiais amorfos, mostrando como a condução pode ocorrer mesmo em ambientes altamente desordenados.

Com isso, este estudo contribui para uma melhor compreensão da física dos materiais amorfos e desordenados, especialmente em termos de suas propriedades eletrônicas e de transporte. Estudos recentes, por exemplo, têm utilizado o modelo de hopping para investigar como elétrons se deslocam entre estados localizados, explorando a condução elétrica em materiais com estrutura desordenada. Esse modelo tem se mostrado particularmente eficaz na descrição de processos de condução em materiais como filmes finos de óxidos metálicos e polímeros condutores e sensores químicos, além de aplicações em transistores de efeito de campo orgânicos e células solares flexíveis. Por fim, as teorias e modelos apresentados aqui fornecem uma base para futuras pesquisas e desenvolvimentos tecnológicos em áreas que envolvem materiais com essas características, como eletrônica, óptica e ciência de materiais.

6 APÊNDICE

6.1 OPERADOR EVOLUÇÃO TEMPORAL

Olhando para a mecânica quântica, ela responde que o tempo é considerado apenas como um parâmetro, e não como um operador como a posição. Em outras palavras, isso significa que o tempo não é tratado como uma quantidade observável da mesma forma que a posição, por exemplo. Historicamente, quando estudamos sobre a construção da mecânica quântica houve diversas tentativas de estabelecer uma analogia covariante entre energia e tempo, assim como momento e posição, guiando os trabalhos de físicos como Louis de Broglie [43] e Erwin Schrödinger [44]. No entanto, apesar dessa analogia, quando olhamos para a mecânica quântica em sua forma final, não encontramos um tratamento simétrico entre espaço e tempo.

Para conseguirmos responder essa pergunta, podemos pensar que, por exemplo, você está atrasado para uma reunião importante que começa às 9h00 (t_3). Você sai de casa às 8h30 (t_1), o que normalmente seria tempo suficiente para chegar ao local com folga. No entanto, no caminho, você fica preso em um congestionamento repentino devido a um acidente na estrada. Isso faz com que você chegue à reunião às 9h15 (t_2), perdendo parte das discussões iniciais.

Neste caso, t_1 representa o momento em que você sai de casa, t_2 é o momento em que você chega atrasado à reunião devido ao congestionamento, e t_3 é o horário marcado para o início da reunião. O congestionamento na estrada age como um "aparato" que afeta o tempo e a probabilidade de você chegar à reunião no horário previsto. Assim como na física quântica, onde certos aparatos alteram as amplitudes de probabilidade das partículas, o congestionamento alterou sua probabilidade de chegar à reunião no horário previsto.

Podemos definir para um intervalo de tempo infinitesimal, Δt , um operador $\mathbf{U}(t + \Delta t)$, que representa como o estado quântico, $|\psi(t)\rangle$, evolui no tempo:

$$|\psi(t + \Delta t)\rangle = \mathbf{U}(t + \Delta t)|\psi(t)\rangle \quad (6.1)$$

Considerando $|\psi(t + \Delta t)\rangle$ representando por uma combinação linear de base de estados, i , pode-se escrever:

$$|\psi(t + \Delta t)\rangle = \sum_i b C_i(t + \Delta t) |i\rangle \quad (6.2)$$

Sendo: $C_i = \langle i | \psi(t + \Delta t) \rangle$

Com isso, podemos escrever:

$$\langle i|\psi(t + \Delta t)\rangle = \langle i|U(t + \Delta t)|\psi(t)\rangle \quad (6.3)$$

Convenientemente, pode-se considerar que um conjunto de coeficiente $\mathbb{C}_i$ representa o estado no tempo $t + \Delta t$ e que o conjunto de coeficiente $\mathbb{C}_j$ representa o estado do sistema instante t . Assim:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_i \mathbb{C}_j |j\rangle \quad (6.4)$$

Com $\mathbb{C}_j = \langle j|\psi(t)\rangle$

Com isso é possível representar a evolução temporal do sistema em termos de vetores da base, conseguinte:

$$\langle i|\psi(t + \Delta t)\rangle = \langle i|\hat{U}(t + \Delta t)|\sum_j \mathbb{C}_j(t)|j\rangle \quad (6.5)$$

Simplificando, temos:

$$\mathbb{C}_i(t + \Delta t) = \sum_j \hat{U}_{ij} \mathbb{C}_j(t) \quad (6.6)$$

Porém para $\Delta t = 0$ devemos assegurar a condição $\mathbb{C}_i(t + \Delta t) = \mathbb{C}_i(t)$. Com isso o $\hat{U}_{ij}$, deve ser reescrito:

$$\hat{U}_{ij} = \delta_{ij} + \hat{k}_{ij} \Delta t \quad (6.7)$$

Onde, para $\Delta t = 0$, $\hat{U}_{ij} = \delta_{ij}$. Com isso:

$$\mathbb{C}_i(\Delta t + t) = \sum_j \delta_{ij} \mathbb{C}_j(t) = \mathbb{C}_i(t) \quad (6.8)$$

Adicionalmente, o operador $\hat{U}_{ij}$, deve recuperar a equação de onda dependente do tempo. Essa condição é assegurada para:

$$\hat{k}_{ij} = \frac{-i}{\hbar} \hat{H}_{ij} \quad (6.9)$$

Onde, $\hat{H}_{ij}$ representa o operador hamiltoniano. Assim:

$$\hat{U}_{ij} = \delta_{ij} + \hat{H}_{ij} \Delta t \quad (6.10)$$

Então:

$$\mathbb{C}_i(t + \Delta t) = \sum_j \left[\delta_{ij} - \frac{i}{\hbar} \hat{H}_{ij}(t) \right] \mathbb{C}_j(t) \quad (6.11)$$

Adicionando uma medida da taxa de variação temporal do estado do sistema para o elemento i , em relação ao tempo:

$$\frac{\mathbb{C}_i(t + \Delta t) - \mathbb{C}_i}{\Delta t} = \sum_j \left[\delta_{ij} - \frac{i}{\hbar} \hat{H}_{ij}(t) \right] \mathbb{C}_j(t) \quad (6.12)$$

No limite $\Delta t \mapsto 0$ a equação pode ser representada como:

$$\frac{\mathbb{C}_i(t + \Delta t) - \mathbb{C}_i}{\Delta t} = \frac{d\mathbb{C}_i(t)}{dt} \quad (6.13)$$

Isto é:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \mathbb{C}_i(t) = \sum_j \left[\delta_{ij} - \hat{H}_{ij}(H) \right] \mathbb{C}_j(t) \quad (6.14)$$

A qual corresponde à equação de onda dependente do tempo, descreve como a função de onda de um sistema quântico $\mathbb{C}_j(t)$ evolui no tempo sob a influência do operador hamiltoniano $\hat{H}$.

Com intuito de esclarecer, podemos assumir que os estados do sistema não evolui no tempo, com isso:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \mathbb{C}_i(t) = \hat{H} \mathbb{C}_i(t) \quad (6.15)$$

Com $\mathbb{C}_i(t)$ representa a função de onda para o estado i no tempo t , e $\hat{H}$ é o operador hamiltoniano.

Quando o sistema está em um estado estacionário, as soluções para a equação de Schrödinger dependente do tempo assumem a forma:

$$\mathbb{C}_i(t) = \psi_i e^{-iE_i t/\hbar}$$

onde ψ_i é uma função que não depende do tempo e E_i é a energia associada ao estado i . Substituindo esta forma na equação de Schrödinger dependente do tempo, obtemos:

$$i\hbar \frac{d\psi_i}{dt} e^{-iE_i t/\hbar} = \hat{H}(\psi_i e^{-iE_i t/\hbar}) \quad (6.16)$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{d\psi_i}{dt} = \hat{H} \psi_i \quad (6.17)$$

Esta é a equação de Schrödinger independente do tempo, equivalente a $\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i$. Essa equação descreve que quando o sistema está em um estado estacionário, as propriedades do sistema representadas pela função de onda ψ_i não mudam explicitamente com o tempo, apenas seu fator de fase evolui.

6.2 SISTEMA COM DOIS ESTADOS, EVOLUÇÃO TEMPORAL

Em conjuntos quânticos simples, como o átomo de hidrogênio, é comum trabalhar com apenas dois estados fundamentais. Ao escrever qualquer estado do sistema como uma combinação desses dois estados fundamentais, podemos descrever completamente o comportamento quântico do sistema [31]. Nesta demonstração, mostraremos como o sistema evolui temporalmente usando o operador temporal.

Em um sistema com dois estados de base, qualquer ψ do sistema pode ser escrito por uma combinação linear desses estados:

$$\begin{cases} |\psi_1\rangle = |I\rangle\mathbb{C}_1(t) + |II\rangle\mathbb{C}_2(t) \\ |\psi_2\rangle = |I\rangle\mathbb{C}_1(t) + |II\rangle\mathbb{C}_2(t) \end{cases} \quad (6.18)$$

$$\frac{d}{dt}\mathbb{C}_i(t) = \sum_j \hat{H}_{ij}\mathbb{C}_j(t) \quad (6.19)$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt}(\Psi(t)) = \frac{d\mathbb{C}_1(t)}{dt}|I\rangle + \frac{d\mathbb{C}_2(t)}{dt}|II\rangle \quad (6.20)$$

Substituindo na equação de Schrodinger,

$$ih \left(\frac{d\mathbb{C}_1(t)}{dt}|I\rangle + \frac{d\mathbb{C}_2(t)}{dt}|II\rangle \right) = H(\mathbb{C}_1(t)|I\rangle + \mathbb{C}_2(t)|II\rangle) \quad (6.21)$$

Simplificando, obtemos:

$$\Rightarrow ih \left(\frac{d\mathbb{C}_1(t)}{dt} \right) = E_1\mathbb{C}_1(t) \quad (6.22)$$

e

$$\Rightarrow ih \left(\frac{d\mathbb{C}_2(t)}{dt} \right) = E_2\mathbb{C}_2(t) \quad (6.23)$$

Logo

$$C_1 = a_1 \exp^{-((\frac{i}{\hbar})\epsilon t)} \quad (6.24)$$

$$C_2 = a_2 \exp^{((\frac{-i}{\hbar})\epsilon t)} \quad (6.25)$$

Como nosso intuito é as transições entre os estados. Iremos adicionar os coeficientes H_{12} e H_{21} pois eles são essenciais para descrever a interação entre os estados do

sistema. Esses coeficientes representam as transições entre os estados $\mathbb{C}_1$ e $\mathbb{C}_2$, fornecendo informações fundamentais sobre como o sistema evolui temporalmente.

Sendo assim, H_{12} e H_{21} não podem ser nulos, pois é uma consequência física da simetria presente no Hamiltoniano do sistema. Esta simetria garante a evolução temporal do sistema, e é refletida na igualdade desses coeficientes, uma vez que descrevem transições entre estados simetricamente relacionados:

$$\Rightarrow H_{12} = H_{21} = -A \quad (6.26)$$

Com isso, substituindo na equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d\mathbb{C}_1}{dt} = e_0\mathbb{C}_1 - a\mathbb{C}_2 \quad (6.27)$$

$$i\hbar \frac{d\mathbb{C}_2}{dt} = e_0\mathbb{C}_2 - a\mathbb{C}_1 \quad (6.28)$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{d(\mathbb{C}_1 + \mathbb{C}_2)}{dt} = (e_0 - A)(\mathbb{C}_1 + \mathbb{C}_2) \quad (6.29)$$

$$(\mathbb{C}_1 + \mathbb{C}_2) = ae^{-(i/\hbar)(e_0-a)t} \quad (6.30)$$

$$(\mathbb{C}_1 + \mathbb{C}_2) = be^{-(i/\hbar)(e_0+a)t} \quad (6.31)$$

Então, subtraindo a segunda equação da primeira, temos:

$$\begin{cases} \frac{a}{2}e^{-(i/\hbar)(E_0-A)t} + \frac{b}{2}e^{-(i/\hbar)(E_0+A)t} = \mathbb{C}_1 \\ \frac{a}{2}e^{-(i/\hbar)(E_0-A)t} - \frac{b}{2}e^{-(i/\hbar)(E_0+A)t} = \mathbb{C}_2 \end{cases} \quad (6.32)$$

Encontramos as soluções gerais desse sistema, que nos mostra a amplitude de probabilidade para os estados. No entanto, estamos buscando os estados que são invariantes sob a ação do operador hamiltoniano, ou seja, estados que não mudam ao longo do tempo.

Precisamos identificar os estados estacionários do sistema, que têm energias bem definidas. Com isso, usando os autovetores, como o sistema está no estado $|II\rangle$, isso implica que $b = 0$ e que $\mathbb{C}_1 = \mathbb{C}_2 = \mathbb{C}_0$, assim usando os autovetores:

$$H = \begin{bmatrix} e_0 + a & 0 \\ 0 & e_0 - a \end{bmatrix} \quad (6.33)$$

$$\Rightarrow H = \begin{bmatrix} e_0 + a & 0 \\ 0 & e_0 - a \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbb{C}_1 \\ \mathbb{C}_2 \end{bmatrix} = e \begin{bmatrix} \mathbb{C}_1 \\ \mathbb{C}_2 \end{bmatrix} \quad (6.34)$$

$$\begin{cases} (e_0 + A)\mathbb{C}_1 = e\mathbb{C}_1 & \Rightarrow |I\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix} \\ (e_0 - A)\mathbb{C}_1 = e\mathbb{C}_2 & \Rightarrow |II\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \end{cases} \quad (6.35)$$

Normalizando os autovetores, obtemos:

$$|I\rangle = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \Rightarrow \sqrt{\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + \left(\frac{-1}{\sqrt{2}}\right)^2} = 1 \quad (6.36)$$

e

$$|II\rangle = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \Rightarrow \sqrt{\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2} = 1 \quad (6.37)$$

Chegando assim:

$$\begin{cases} |\psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}e^{\left(\frac{i}{\hbar}(e_0+A)t\right)}|I\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}e^{\left(\frac{-i}{\hbar}(e_0+A)t\right)}|II\rangle \\ |\psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}e^{\left(\frac{-i}{\hbar}(e_0+A)t\right)}|I\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}e^{\left(\frac{i}{\hbar}(e_0+A)t\right)}|II\rangle \end{cases} \quad (6.38)$$

Essas funções de onda descrevem como os estados do sistema evoluem ao longo do tempo e são essenciais para compreender como a superposição de estados quânticos pode levar à formação de gaps de energia em redes cristalinas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 KITTEL, C. *Introdução à Física do Estado Sólido*. [S.l.]: LTC, 2006.
- 2 SCALLIET, C. *Amorphous solids from the glass transition to 1 Kelvin*. Tese (PhD thesis) — Université Montpellier, 2019. FfNNT : 2019MONTS056ff. fftel-02490838f.
- 3 BRAGANCA, S. Esmaltação. In: *Título do Livro*. [S.l.]: Editora, 2022. p. 275–314. ISBN 9786559731213.
- 4 MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E.; CONSOLIN-FILHO, N.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. Uso de polímeros condutores em sensores. parte 1: Introdução aos polímeros condutores. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 7, n. 2, p. 62–77, 2012. ISSN 1809-8797.
- 5 LIMA, J. V. M. *Síntese e Caracterização de Sulfetos de Cobre e Formação de Heteroestruturas com Dióxido de Estanho*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2021. Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob orientação do Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi.
- 6 FEYNMAN, R. P.; LEIGHTON, R. B.; SANDS, M. *Lições de física de Feynman: edição definitiva*. Porto Alegre: Bookman, 2008. Tradução de Antônio José Roque da Silva e Sylvio Roberto Accioly Canuto.
- 7 BARANOVSKII, S.; RUBEL, O. Charge transport in disordered materials. In: *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. [S.l.]: Springer, 2006. p. 161–186.
- 8 FIGUEIREDO, W. Física da matéria condensada. *Cadernos Cat. Ens. Fis.*, Departamento de Física, UFSC, Florianópolis, SC, v. 2, n. 2, p. 74–76, 1985.
- 9 VILARIGUES, M. G. *Estudo do Efeito da Adição de Íons Metálicos na Corrosão de Vidros Potássicos*. Tese (Dissertação de Doutorado) — Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2018. Dissertação apresentada para obtenção do Grau de Doutor em Conservação e Restauro, especialidade em Ciências da Conservação.
- 10 STEPHENS, R. B.; LIU, X. *Low-energy Excitations In Disordered Solids: A Story Of The 'Universal'*. [S.l.: s.n.], 2024.
- 11 HODDESON, L.; GARRETT, P. *The Man Who Saw Tomorrow: The Life and Inventions of Stanford R. Ovshinsky*. [s.n.], 2018. [LIVRO]. Disponível em: <https://books.google.com>.
- 12 HOUAISS, A. *Dicionário Houaiss da Língua Portuguesa*. Instituto Antônio Houaiss, Editora Objetiva, 2001. Acesso em 2024. Disponível em: https://houaiss.uol.com.br/corporativo/apps/uol_www/v6-2/html/index.php#1.
- 13 CUMMINS, H. Z.; DURIAN, D. J.; JOHNSON, D. L.; STANLEY, H. E. (Ed.). *Disordered Materials and Interfaces*. Pittsburgh, Pennsylvania: Materials Research Society, 1995. Symposium held November 27-30, 1995, Boston, Massachusetts, U.S.A. Disponível em: <http://www.mrs.org>.

- 14 CUGLIANDOLO, L. F. Disordered systems. *Cargèse*, 2011. Email: leticia@lpthe.jussieu.fr.
- 15 OSSI, P. M. *Disordered Materials: An Introduction*. 2nd. ed. [S.l.]: Springer, 2006. With 200 Figures.
- 16 Ad Hoc Comm. on Amorphous Semiconductors. *Fundamentals of Amorphous Semiconductors*. Washington, D.C.: National Academy of Sciences, 1981. 107 p.
- 17 BAHISHTI, A. A. *Laser Irradiation Effect & Photoconductivity in Amorphous Semiconductor*. Balrampur, India: AIJR Publisher, 2018. (AIJR Thesis). ISBN 978-81-936820-2-9.
- 18 GORYUNOVA, N. A.; KOLOMIETS, B. T. Zhurn. techn. fiz. *Zhurn. Techn. Fiz.*, v. 25, p. 984, 1955.
- 19 IOFFE, A. F.; REGEL, A. R. Progr. semiconductors. *Progr. Semiconductors*, v. 4, p. 2, 1960.
- 20 CARVALHO, L. C. d. *Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas de Polímeros Semicondutores*. 236 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de São João del Rei, Minas Gerais, 2004. Dissertação de Mestrado, UFSJ, Multidisciplinar em Física, Química e Neurociências.
- 21 ALCÁCER, L. *Física do Estado Sólido*. 2013. Draft date: 16 de Fevereiro de 2013. Reedição das notas das aulas ministradas na licenciatura em Física Tecnológica do IST (1992-1994), com adições para colaboradores do IT na área da Electrónica Orgânica. Disponível em: <mailto:alcacer@lx.it.pt>.
- 22 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Física do Estado Sólido*. [S.l.]: Capa comum, 2010.
- 23 VETENSKAPSAKADEMIEN, K. *The 2000 Nobel Prize in Chemistry: Information for the Public*. 2000. <http://www.kva.se>.
- 24 MEIO, H. A. d.; BIASI, B. S. d. *Introdução à Física dos Semicondutores*. São Paulo: Edgard Blücher; Brasília, INL, 1975. Preparada pelo Centro de Catalogação-na-fonte, Câmara Brasileira do Livro, SP.
- 25 MOTT, S. N. F. *Sir Nevill F. Mott – Facts*. 2024. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1977/mott/facts>.
- 26 MILLER, A.; ABRAHAMS, E. Impurity conduction at low concentrations. *Physical Review*, v. 120, n. 3, p. 745, 1960.
- 27 DRUDE, P. Zur electronen theorie der metalle. *Annalen der Physik*, v. 1, p. 566, 1900.
- 28 PÉREZ, C. A. S. O modelo do elétron livre de drude completa 100 anos. *Depto. de Física - Universidade de Passo Fundo*, Passo Fundo, RS, 2024.
- 29 BLOCH, F. Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. *Zeitschrift für Physik*, v. 52, n. 7-8, p. 555–600, 1929.
- 30 DIRAC, P. A. M. On the theory of quantum mechanics. *Proceedings of the Royal Society A*, v. 112, n. 762, p. 661–677, 1926.

- 31 SAKURAI, J.; NAPOLITANO, J. *Mecânica quântica moderna*. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013. Tradução técnica: Sílvia Renato Dahmen. ISBN 978-85-65837-09-5.
- 32 ZWAAN, A. Intensitäten im ca-funkenspektrum. *Archives Néerlandaises des Sciences Exactes et Naturelles, Série 3A*, v. 12, p. 1, 1929.
- 33 BIRKHOFF, G. D. *Bulletin of the American Mathematical Society*, v. 39, p. 681, 1933.
- 34 KEMBLE, E. C. *Physical Review*, v. 48, p. 549, 1935.
- 35 FURRY, W. H. *Physical Review*, v. 71, p. 360, 1947.
- 36 FRÖMAN, N.; FRÖMAN, P. O. *JWKB Approximation: Contributions to the Theory*. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1965.
- 37 GRIFFITHS, D. J. *Introduction to Quantum Mechanics*. 3rd. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2018.
- 38 MOTT, N. F. *Philosophical Magazine*, v. 17, p. 1259, 1968.
- 39 MOTT, N. F.; DAVIS, E. A. *Philosophical Magazine*, v. 17, p. 1269, 1968.
- 40 MOTT, N. F. *Philosophical Magazine*, v. 19, p. 835, 1969.
- 41 MOTT, N. F. *Philosophical Magazine*, v. 22, p. 7, 1970.
- 42 MOTT, N. F. The electrical resistivity of liquid transition metals. *Philosophical Magazine*, v. 26, n. 6, p. 1249–1261, 1972.
- 43 BROGLIE, L. de. *Recherches sur la théorie des quanta (Researches on the quantum theory)*. Tese (Doutorado) — Université de Paris, 1924. Published in *Annales de Physique*, 10ème série, tome III, p. 22 (1925).
- 44 SCHRODINGER, E. Quantisierung als eigenwertproblem. *Annalen der Physik*, v. 385, n. 13, p. 437–490, 1926.