

Introdução à Física do Estado Sólido

Lucy V. C. Assali

Faixas de Energia

O modelo do gás de elétrons livres para metais nos dá uma boa ideia sobre a capacidade térmica, as condutividades elétrica e térmica, etc. No entanto, este modelo falha em nos ajudar a entender a grande distinção entre metais, semimetais, semicondutores e isolantes, além de não ser capaz de explicar a ocorrência de coeficientes Hall positivos. A diferença entre um bom condutor e um bom isolante é tremenda. A resistividade elétrica de um metal puro é tão baixa quanto $10^{-10} \Omega\text{cm}$ ($T = 1\text{K}$), enquanto que a resistividade de um bom isolante pode ser tão alta quanto $10^{22} \Omega\text{cm}$. O intervalo de 10^{32} deve ser o maior entre todas as propriedades físicas de um sólido. Para entender a diferença básica entre condutores e isolantes devemos estender o modelo do elétron livre para levar em conta a periodicidade da rede.

Faixas de Energia: Teorema de Bloch

As autofunções da eq. de Schrödinger para um potencial periódico

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{\ell})$$

com $\vec{\ell}$ sendo um vetor de translação do cristal, é o produto de uma onda plana por uma função $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ que tem a periodicidade do potencial:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{Funções de Bloch})$$

Desse modo, a eq. de Schrödinger no espaço recíproco fica:

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G})^2 - \varepsilon \right\} C_{\vec{k}-\vec{G}} + \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'-\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}'} = 0$$

onde $\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3$ são os vetores de translação da rede no espaço recíproco e $\vec{k}$ são vetores da rede recíproca contidos na 1ª ZB

Faixas de Energia: Teorema de Bloch

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G})^2 - \varepsilon \right\} C_{\vec{k}-\vec{G}} + \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'-\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}'} = 0$$

→ Equação de Schroedinger no espaço recíproco:
Funções de Bloch e potencial periódico

Representação matricial

$$\begin{bmatrix} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_1)^2 - \varepsilon \right\} & U_{\vec{G}_2-\vec{G}_1} & \dots & U_{\vec{G}_n-\vec{G}_1} \\ U_{\vec{G}_1-\vec{G}_2} & \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_2)^2 - \varepsilon \right\} & \dots & U_{\vec{G}_n-\vec{G}_2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{\vec{G}_1-\vec{G}_n} & \vdots & \dots & \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_n)^2 - \varepsilon \right\} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{\vec{k}-\vec{G}_1} \\ C_{\vec{k}-\vec{G}_2} \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ C_{\vec{k}-\vec{G}_n} \end{bmatrix} = 0$$

Faixas de Energia: Teorema de Bloch

Esse conjunto de equações, para um valor fixo de $\vec{k}$ na 1ª ZB e para todos os vetores de translação $\vec{G}$ do espaço recíproco, acopla somente os coeficiente C cujos vetores de onda diferem de $\vec{k}$ por um vetor de translação da rede recíproca.

As soluções são superposições de ondas planas contendo o vetor $\vec{k}$ e somente os vetores que diferem de $\vec{k}$ por um vetor de translação do espaço recíproco:

$$\begin{aligned}\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\cdot\vec{r}} = \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left[\sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \right]\end{aligned}$$

onde

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{\ell}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

Faixas de Energia: Teorema de Bloch

Aproximação de rede vazia

(Gás de elétrons livres)

Na aproximação de rede vazia tomamos $U(\vec{r}) = 0$ e, portanto, $U_{\vec{G}'-\vec{G}} = U_0$ é constante e podemos tomar $U_0 = 0$. A eq. de Schrödinger a ser resolvida é

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G})^2 - \varepsilon \right\} C_{\vec{k}-\vec{G}} = 0$$

Para um dado $\vec{G}$ tal que $C_{\vec{k}-\vec{G}} \neq 0$, essa eq. tem como solução não trivial

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G})^2 = \varepsilon$$

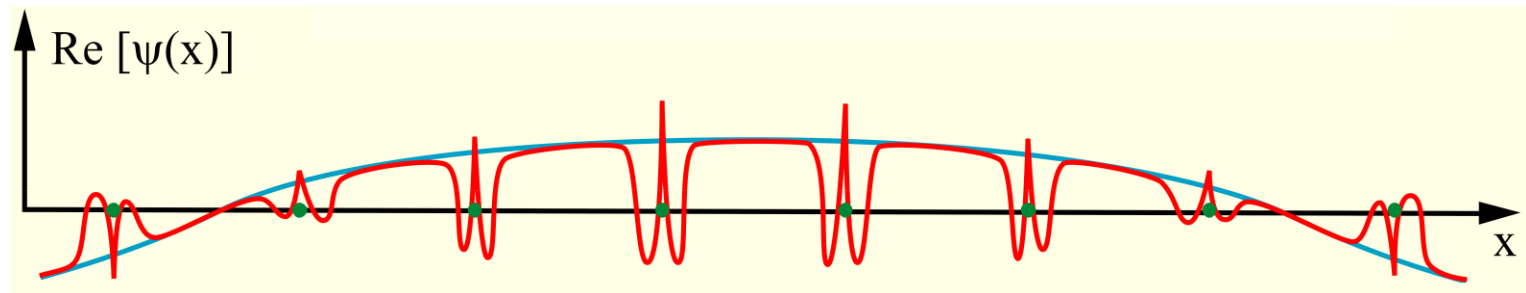
Faixas de Energia: Teorema de Bloch

Rede unidimensional com parâmetro a

$$\Psi_k(x) = e^{ikx} u(x) \quad \text{onde} \quad u(x) = u(x + a)$$

fator de fase

Função periódica da rede



Substituindo k por $k+G$, onde G são os vetores de translação da rede recíproca, a condição de Bloch fica satisfeita ($e^{i\frac{2\pi}{a}G} = 1$) e k fica restrito à 1ª ZB ($-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$)

Faixas de Energia: Teorema de Bloch

Rede unidimensional com parâmetro a

Rede Direta

$$\vec{a} = a \hat{x} \qquad \vec{\ell} = m a \hat{x} \quad (m = \text{n}^\circ \text{ inteiro})$$

Rede Recíproca

$$\vec{b} = \frac{2\pi}{a} \hat{x} \qquad \vec{G} = n \frac{2\pi}{a} \hat{x} \quad (n = \text{n}^\circ \text{ inteiro})$$

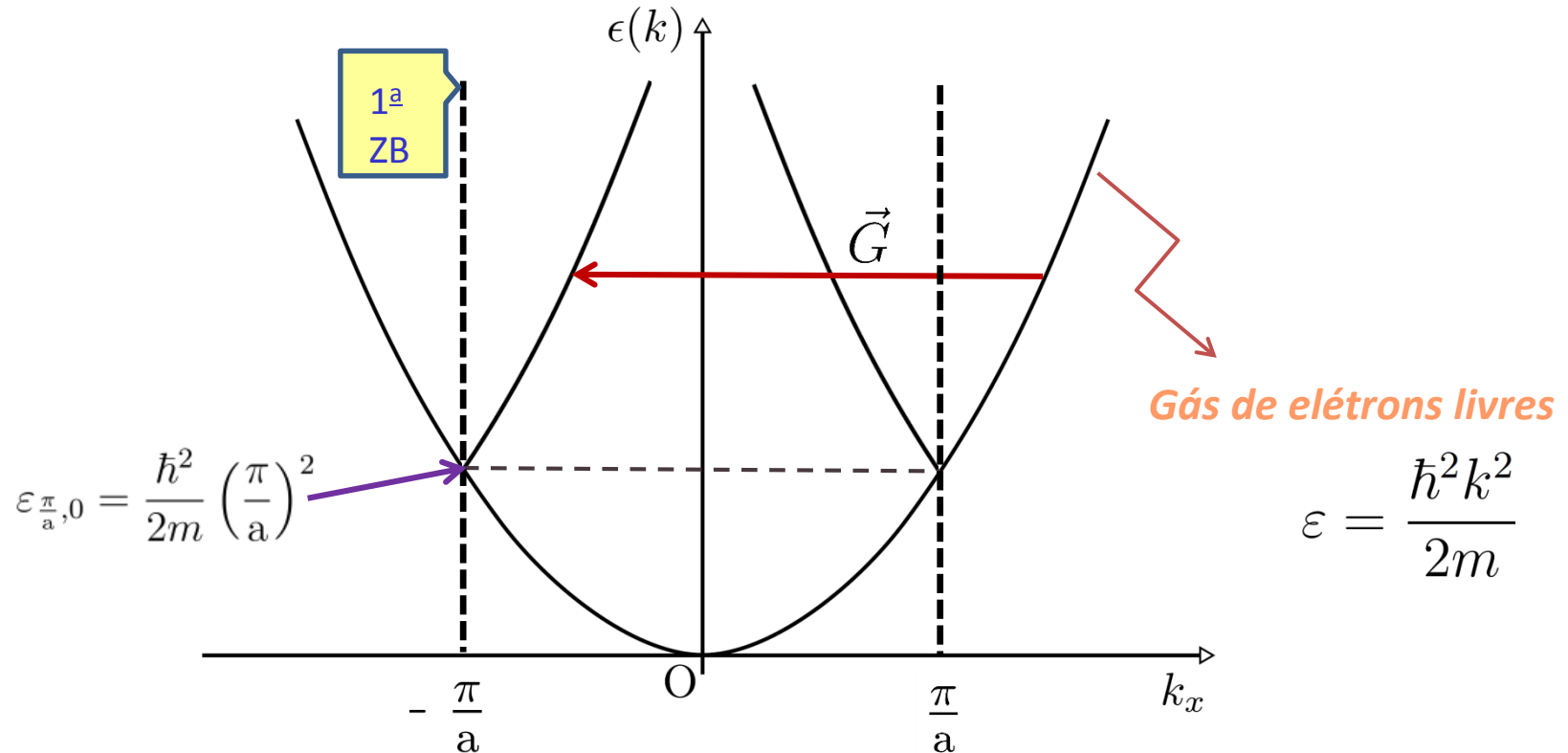
Vetores da 1ª ZB: $\vec{k} = k_x \hat{x}$ com $-\frac{\pi}{a} \leq k_x \leq \frac{\pi}{a}$

Faixas de Energia: Teorema de Bloch

Rede unidimensional com parâmetro a

$$\varepsilon_{k,n} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(k - n \frac{2\pi}{a} \right)^2$$

→ Relação de dispersão



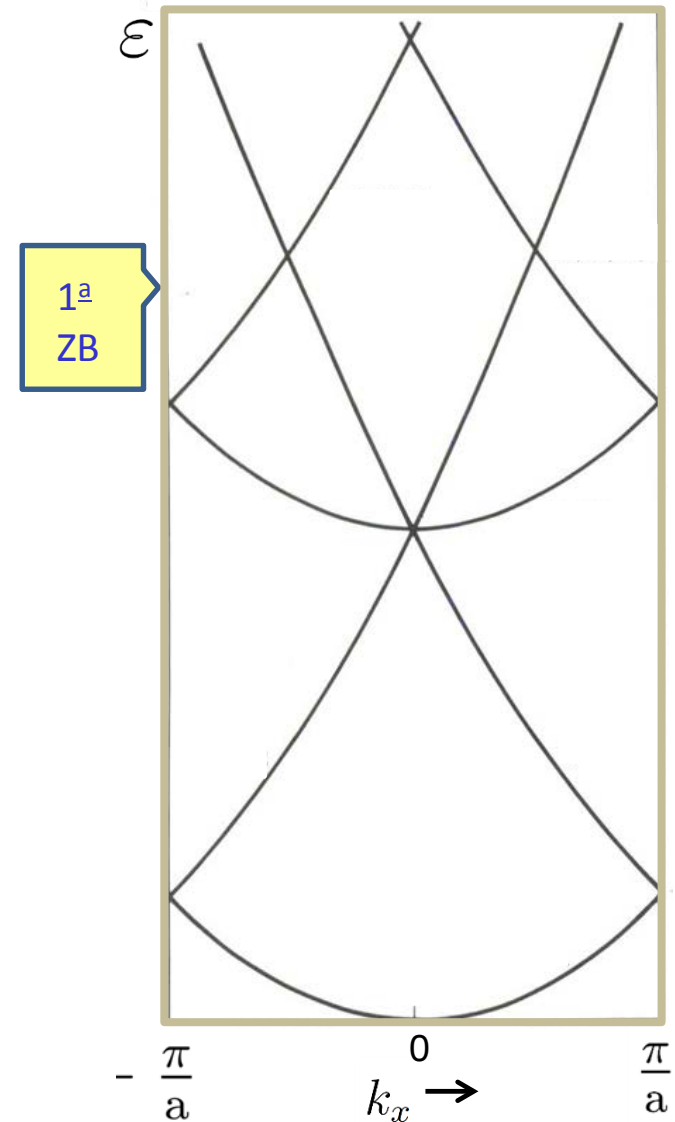
Faixas de Energia: Teorema de Bloch

Rede unidimensional com parâmetro a

$$\varepsilon_{k,n} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(k - n \frac{2\pi}{a} \right)^2$$



Relação de dispersão



Faixas de Energia: Teorema de Bloch

Aproximação de elétrons quase livres

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G})^2 - \varepsilon \right\} C_{\vec{k}-\vec{G}} + \sum_{\vec{G}'} U_{\vec{G}'-\vec{G}} C_{\vec{k}-\vec{G}'} = 0$$

→ Equação de Schroedinger no espaço recíproco:
Funções de Bloch e potencial periódico

Representação matricial

$$\begin{bmatrix} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_1)^2 - \varepsilon \right\} & U_{\vec{G}_2-\vec{G}_1} & \dots & U_{\vec{G}_n-\vec{G}_1} \\ U_{\vec{G}_1-\vec{G}_2} & \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_2)^2 - \varepsilon \right\} & \dots & U_{\vec{G}_n-\vec{G}_2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ U_{\vec{G}_1-\vec{G}_n} & \vdots & \dots & \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_n)^2 - \varepsilon \right\} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{\vec{k}-\vec{G}_1} \\ C_{\vec{k}-\vec{G}_2} \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ C_{\vec{k}-\vec{G}_n} \end{bmatrix} = 0$$

Faixas de Energia: Teorema de Bloch

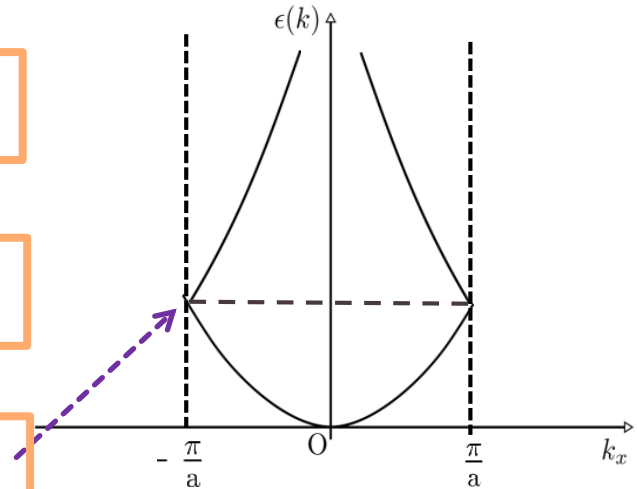
Aproximação de elétrons quase livres

Para o caso degenerado, supondo que para um dado $\vec{k}$ e para todo $\vec{G}' \neq \vec{G}_1$ e $\vec{G}_2$, tal que

$$|\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_1}^0 - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}'}^0| \gg U$$

$$|\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_2}^0 - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}'}^0| \gg U$$

$$|\varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_1}^0 - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{G}_2}^0| \approx U$$



teremos que os únicos termos diferentes de zero fora da diagonal, na equação matricial serão $U_{\vec{G}_2-\vec{G}_1}$ e $U_{\vec{G}_1-\vec{G}_2}$ e devemos resolver a equação

$$\begin{bmatrix} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_1)^2 - \varepsilon \right\} & U_{\vec{G}_2-\vec{G}_1} \\ U_{\vec{G}_1-\vec{G}_2} & \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G}_2)^2 - \varepsilon \right\} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{\vec{k}-\vec{G}_1} \\ C_{\vec{k}-\vec{G}_2} \end{bmatrix} = 0$$

Faixas de Energia: Teorema de Bloch

Aproximação de elétrons quase livres

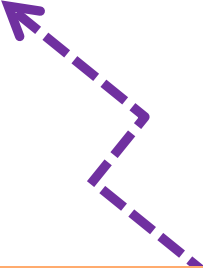
Para o caso bidegenerado onde, na aproximação de rede vazia, os autovalores eram ε^0 , a solução não trivial da equação é:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 \pm |U_{\vec{G}_1 - \vec{G}_2}|$$

ou

$$\varepsilon_+ = \varepsilon^0 + |V| \quad \varepsilon_- = \varepsilon^0 - |V|,$$

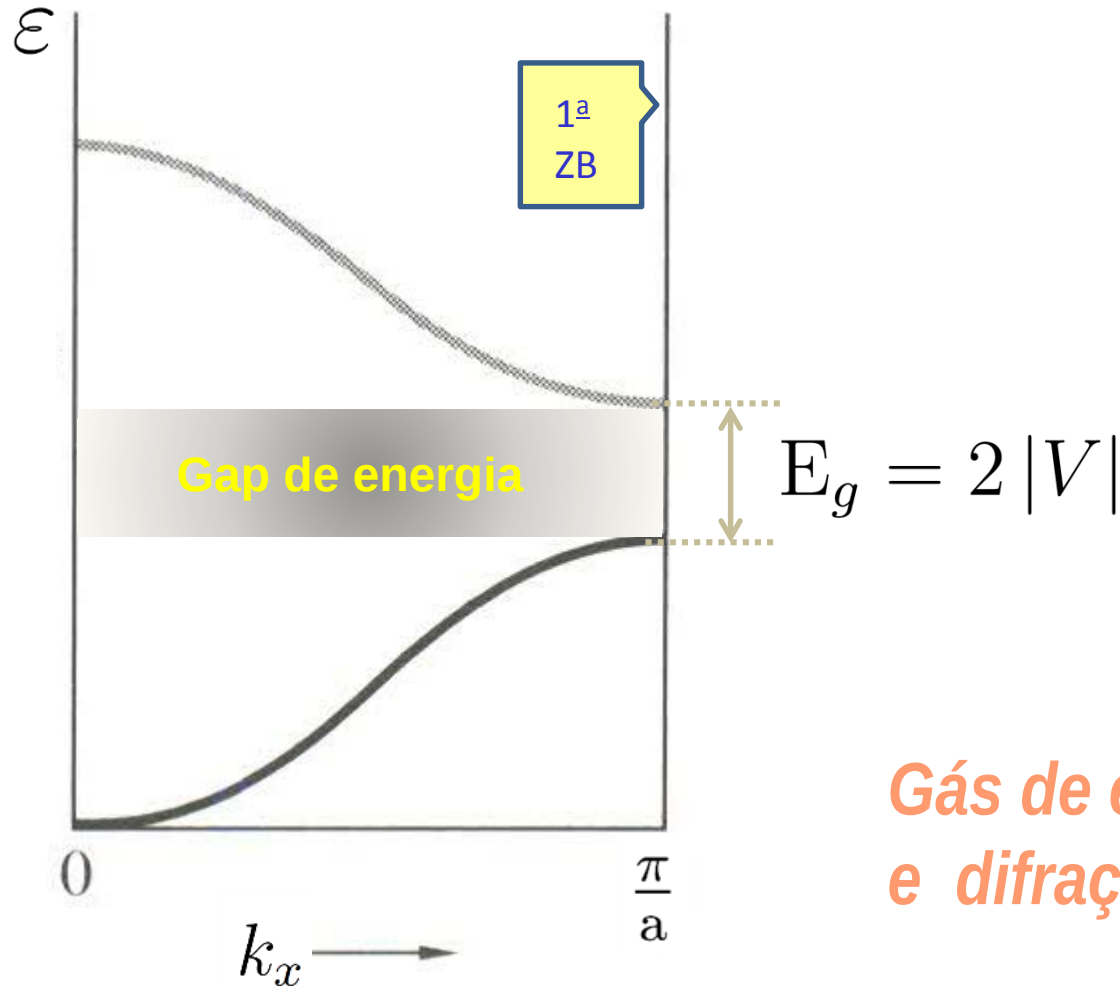
onde $U_{\vec{G}_1 - \vec{G}_2} = V$



*Quebra na degenerescência
da energia*

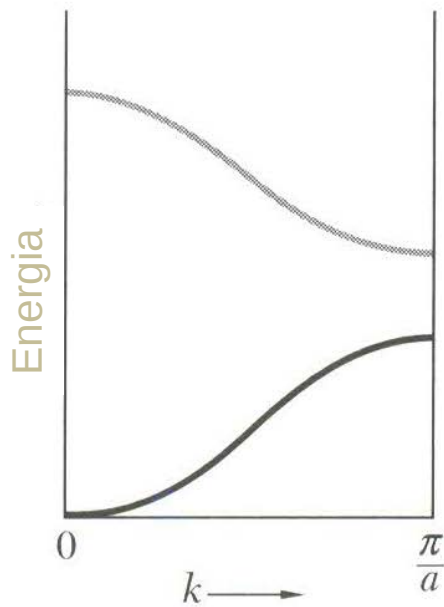
Faixas de Energia: Teorema de Bloch

Aproximação de elétrons quase livres

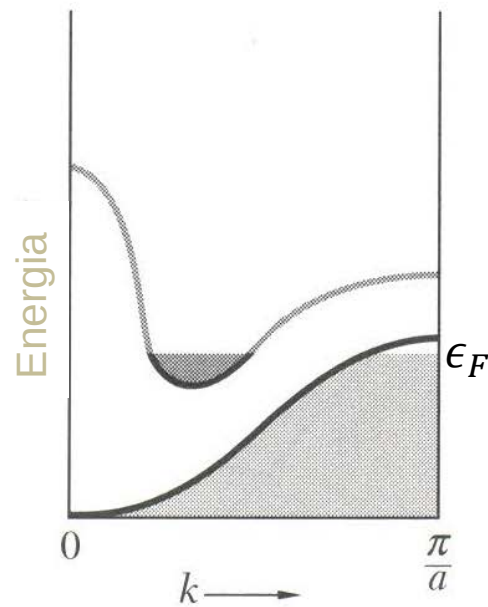


Gás de elétrons livres
e difração na 1ª ZB

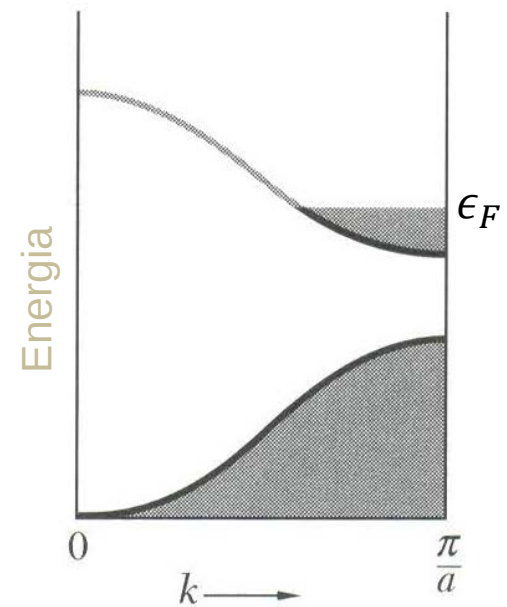
Faixas de Energia: Classificação dos sólidos



isolante

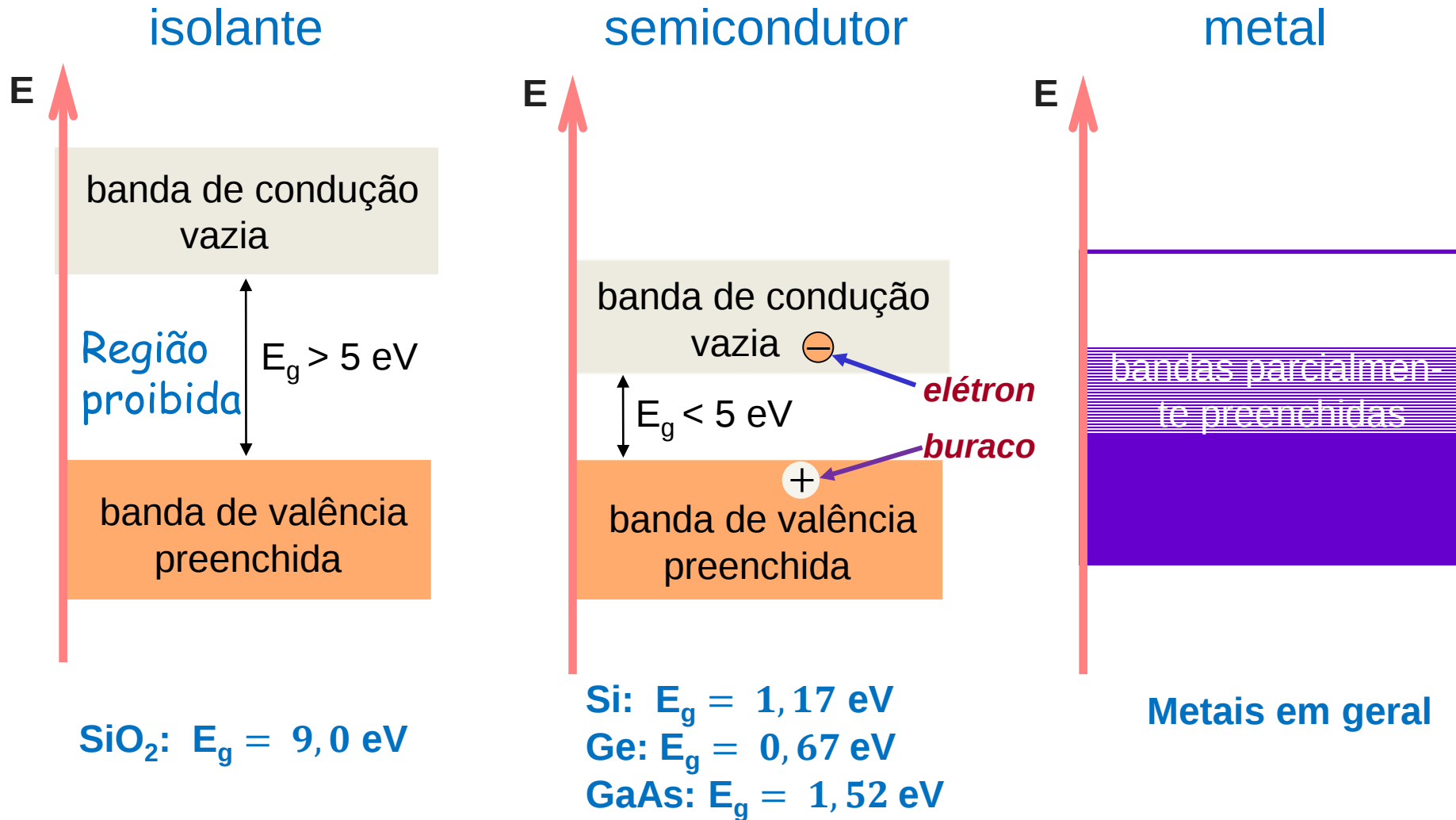


semi-metal



metal

Estrutura de bandas de energia: Classificação dos sólidos



Faixas de Energia: Estrutura de bandas do diamante

