



4300315

Introdução à Física Atômica e Molecular

Aproximação Tight-Binding: **Metais, Isolantes e Semicondutores**

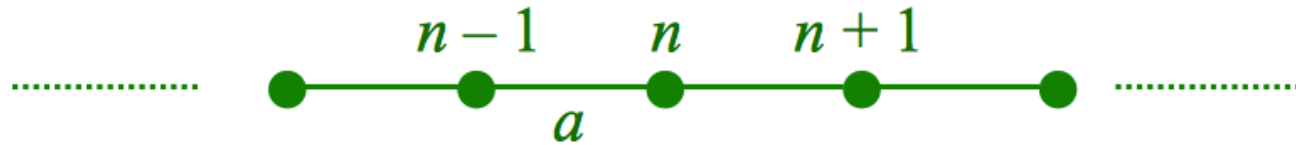
*Referências Principais:

[1]. Atkins, *Physical Chemistry*

[Vianna, Fazzio, Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*

Aula 17

Aproximação *Tight-Binding*



$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$$E_n = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{n\pi}{N+1}\right), \quad n = 1, 2, \dots, N$$

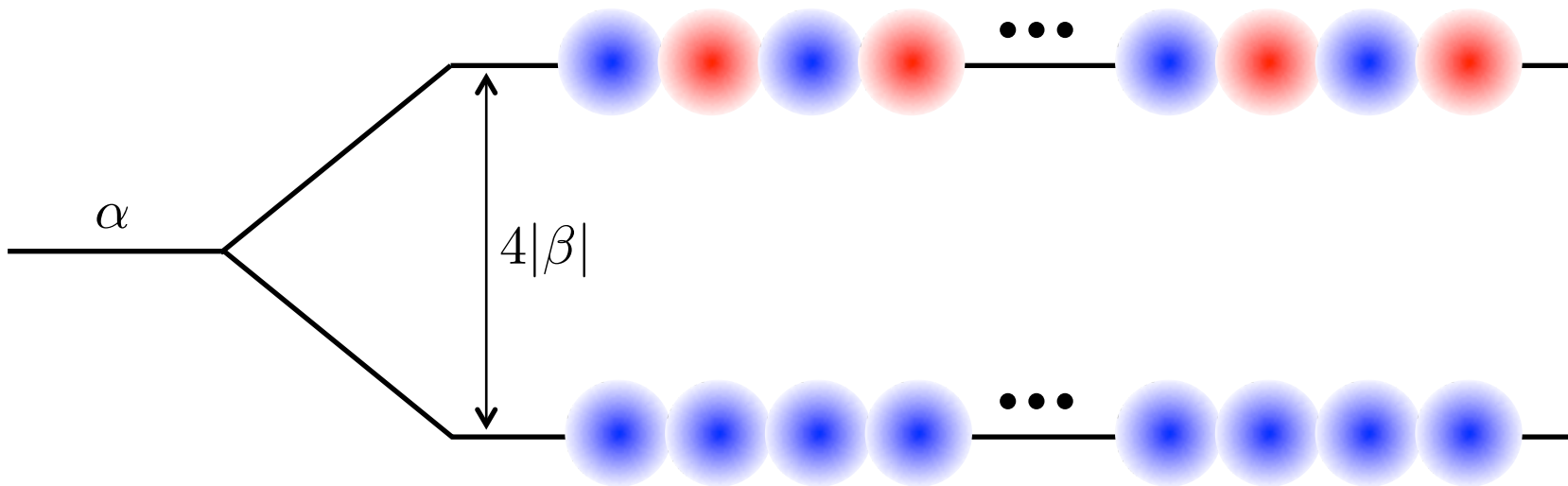
$$\psi_n = \sum_{k=1}^N C_{nk} \chi_k = A_n \sum_{k=1}^N \text{sen}\left(\frac{nk\pi}{N+1}\right) \chi_k$$

Aproximação *Tight-Binding*

No limite $N \rightarrow \infty$:

$$\Delta E = -4\beta = 4|\beta|$$

$$dE = -2\beta \sin\theta d\theta = 2|\beta| \sin\theta d\theta, \quad 0 \leq \theta \leq \pi$$

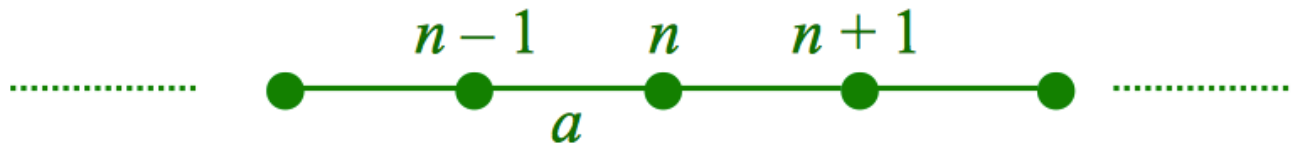


Para $N \gg 1$, há um conjunto (praticamente) contínuo de níveis, denominado *banda de energia*. A ocupação da banda deve ser realizada com os elétrons de valência (os de caroço são tratados como na Teoria do Orbital Molecular), segundo o Princípio de Pauli.

Aproximação *Tight-Binding*

Iremos, inicialmente, reescrever o resultado da última aula, introduzindo o *parâmetro de rede* a (distância entre sítios adjacentes), o comprimento da cadeia (L), e o momento cristalino do elétron (número de onda, k). Esse procedimento é usual em Física da Matéria Condensada. No limite $N \gg 1$:

$$E_n = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{n\pi}{N+1}\right), \quad n = 1, 2, \dots, N$$



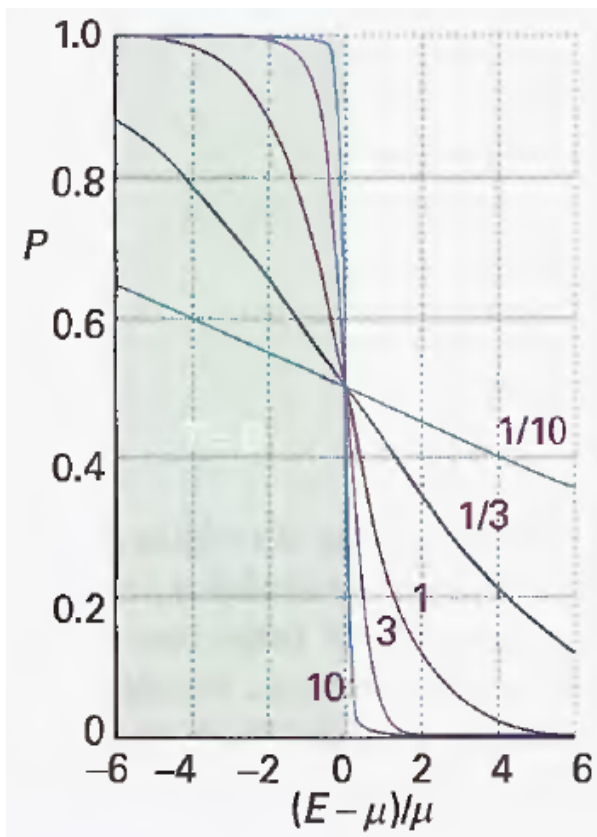
Para $N \gg 1$: $\left(\frac{n\pi}{N+1}\right) = a \left(\frac{n\pi}{a(N+1)}\right) \equiv k_n a$

$$k_n = \left(\frac{n\pi}{a(N+1)}\right) \approx \left(\frac{n\pi}{L}\right), \quad 0 < k_n a < \pi$$

$$E_n = \alpha + 2\beta \cos(k_n a), \quad n = 1, 2, \dots, N$$

Distribuição de Fermi-Dirac

Em temperaturas finitas ($T > 0$), alguns dos níveis da banda que estariam desocupados em $T = 0$ estarão ora ocupados ora desocupados, por causa da energia térmica (a ocupação média de um dado nível é constante). Considerando um gás de férmions não interagentes, em um dado volume V , é possível demonstrar que a probabilidade de ocupação dos níveis de energia, $P(E)$, numa dada temperatura T , é dada pela *função de Fermi-Dirac* (μ é a energia de Fermi a $T = 0$ e k é a constante de Boltzmann):



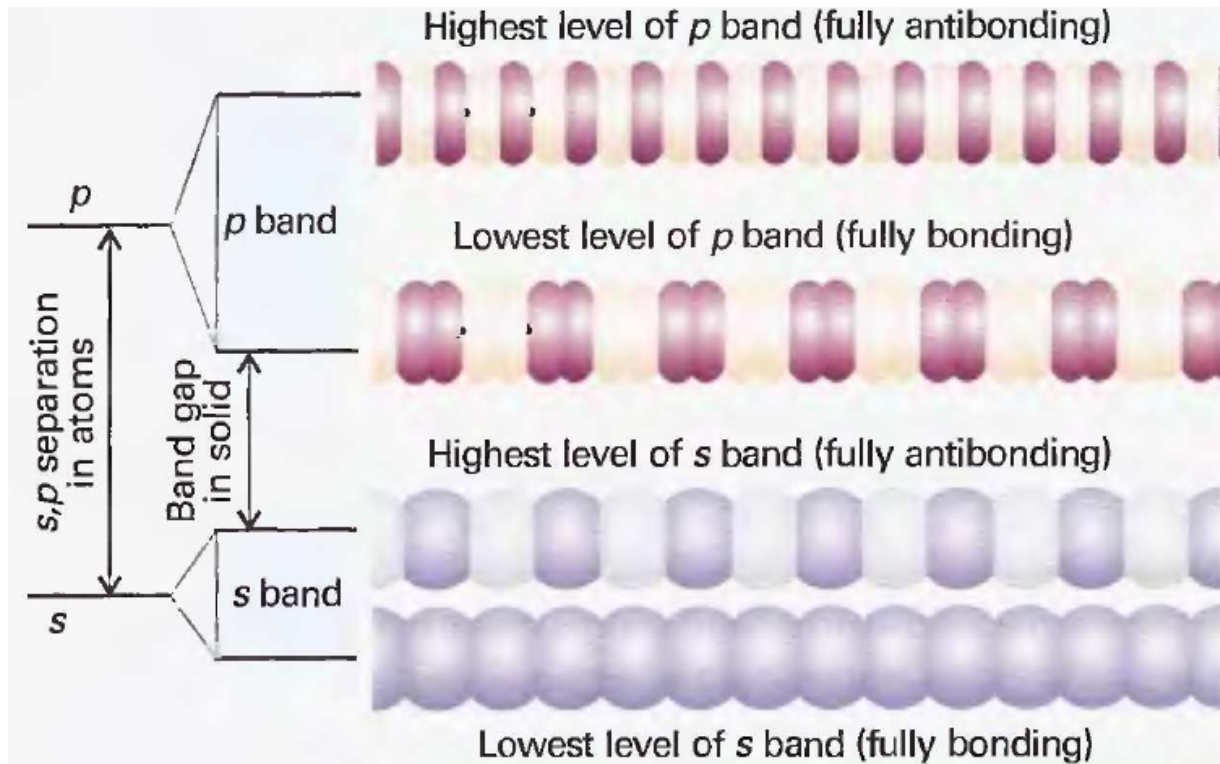
$$P(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/kT} + 1}$$

Não iremos nos ocupar da distribuição de Fermi-Dirac, bastando entender que maiores temperaturas favorecem a ocupação dos níveis de energia mais altos. Na figura ao lado, as curvas indicam os valores de μ/kT . Assim, $\mu/kT = 10$ indica uma temperatura baixa ($T = \mu/10k$) para qual praticamente não há níveis ocupados com $E > \mu$. $\mu/kT = 1/10$ indica uma temperatura alta ($T = 10\mu/k$), havendo muitos níveis ocupados com $E > \mu$.

$$\frac{\mu}{kT} = \frac{1}{10}, \frac{1}{3}, \dots, 3, 10$$

Propriedades Eletrônicas: Bandas

Será também interessante considerar a existência de duas bandas, não necessariamente ocupadas. Supondo que cada átomo contribua com dois orbitais atômicos com energias bem distintas, $\alpha_2 > \alpha_1$ (por simplicidade, $\beta_1 \approx \beta_2 = \beta$), teremos:



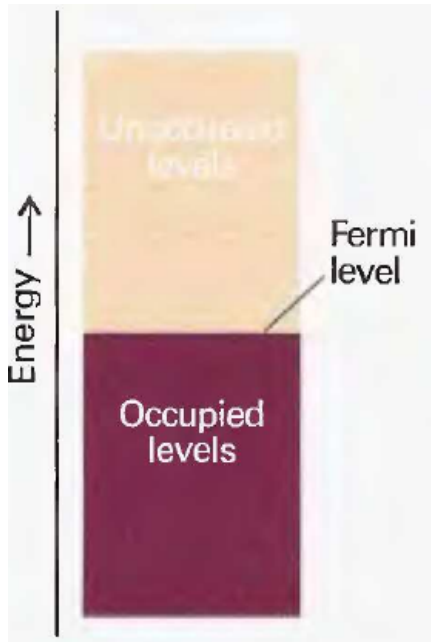
$$E_{2k} = \alpha_2 + 2\beta \cos(ka)$$

$$E_{1k} = \alpha_1 + 2\beta \cos(ka)$$

A banda ocupada (total ou parcialmente) de maior energia será denominada *banda de valência*.

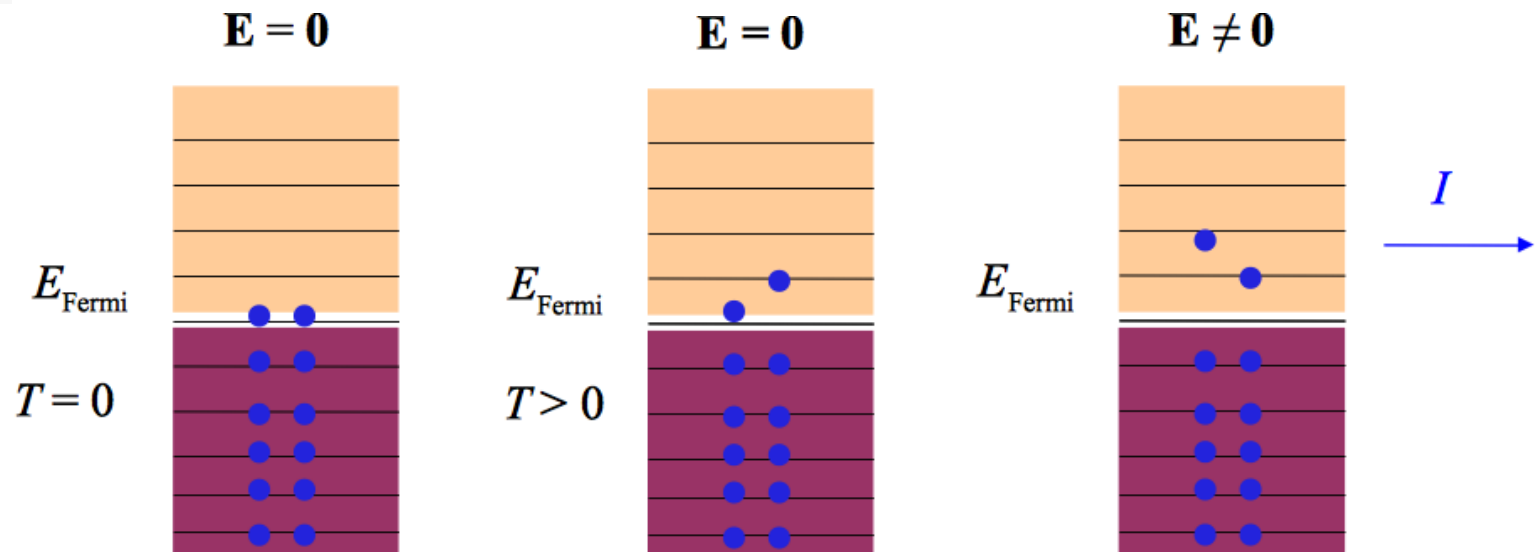
Propriedades Eletrônicas: Metais

O modelo de banda s desenvolvido para metais alcalinos ilustra uma característica geral dos metais: banda de valência *parcialmente preenchida*.



Na ausência de campo, haverá ocupação térmica de níveis acima da energia de Fermi, porém sem tendência de deslocamento dos elétrons em um dado sentido (modelo unidimensional). Ao aplicar o campo elétrico E , iremos transferir energia aos elétrons, que ocuparão níveis k mais altos na banda de valência, originando um estado não estacionário com tendência de deslocamento no sentido $-E$ (*velocidade de grupo* dos elétrons). Será, portanto, estabelecida uma corrente elétrica.

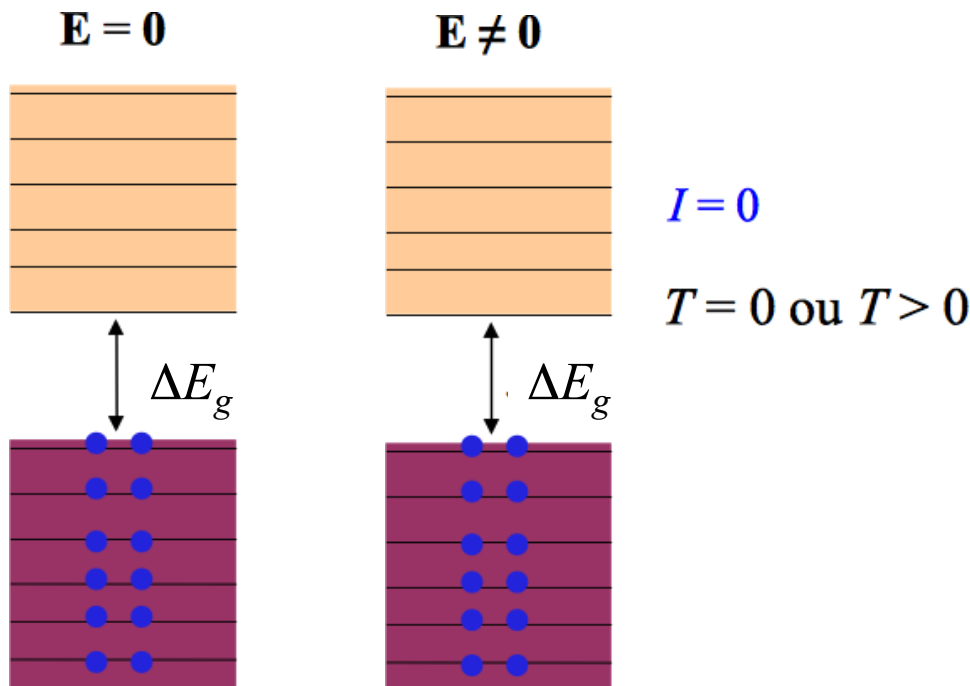
Os diagramas ao lado representam 1 banda semi-preenchida.



Propriedades Eletrônicas: Isolantes

Se cada átomo fornecer 2 elétrons para preencher a banda de valência, todos os níveis estarão ocupados. Dessa forma, não será possível estabelecer uma corrente elétrica utilizando os níveis da banda de valência.

A condução elétrica só será possível se elétrons forem promovidos para a banda desocupada, que denominamos *banda de condução*. No entanto, se a diferença ΔE_g entre o nível mais alto da banda de valência e o nível mais baixo da banda de condução for muito grande, será praticamente impossível excitar elétrons para a banda de condução, tanto termicamente quanto pela aplicação de campos elétricos com magnitudes razoáveis. A diferença ΔE_g é denominada *gap de energia* do material, sendo os isolantes caracterizados por $\Delta E_g \gg kT$ (temperatura ambiente).

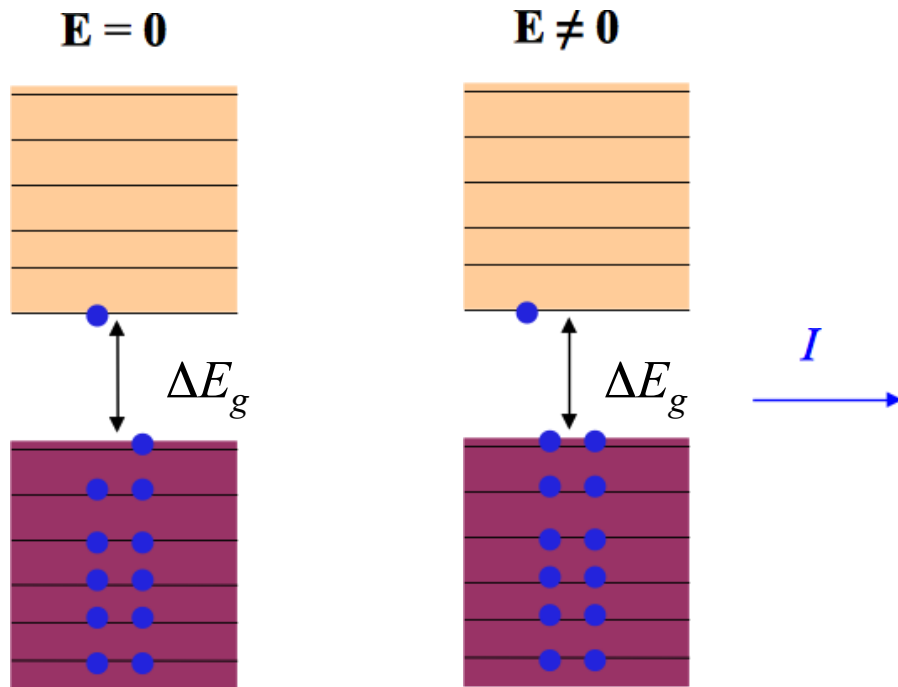


Em geral, os materiais isolantes têm gaps de energia na faixa 3 – 5 eV. Um clássico exemplo de material isolante é o diamante ($\Delta E_g = 5.5$ eV).

Os diagramas ao lado representam 2 bandas, sendo 1 completamente preenchida e outra vazia.

Propriedades Eletrônicas: Semicondutores

Os denominados *semicondutores intrínsecos* são semelhantes aos isolantes na medida em que, em $T = 0$ K, têm bandas de valência completamente preenchidas e bandas de condução completamente vazias. No entanto, os materiais semicondutores têm menores gaps de energia (tipicamente, 0.3 a 2 eV) de modo que os níveis mais baixos da banda de condução podem ser *termicamente ocupados*. No entanto, o número de elétrons de condução é tipicamente menor em semicondutores do que em metais.

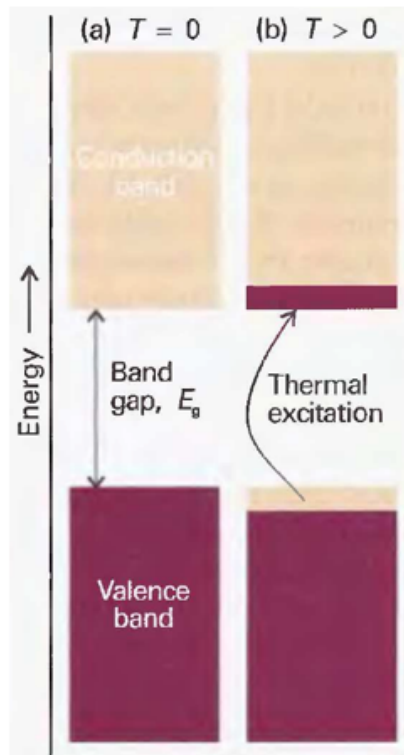


Dois exemplos típicos de semicondutores intrínsecos são o silício (utilizado nos microprocessadores) e o germânio, com gaps de 1,1eV e 0,7eV, respectivamente. Note que a diferença entre semicondutores e isolantes é arbitrária, pois um mesmo material pode comportar-se das duas formas em diferentes temperaturas.

Propriedades Eletrônicas: Semicondutores

Um artifício muito utilizado na indústria de semicondutores é modificar o gap de um material pela introdução de átomos de outros elementos, denominados *dopantes*, tipicamente na proporção de $1:10^9$. Os semicondutores dopados são ditos *extrínsecos*, havendo dois tipos: em semicondutores *tipo p*, os dopantes introduzem níveis vazios acima da banda de valência, enquanto em semicondutores *tipo n*, os dopantes introduzem níveis ocupados abaixo da banda de condução. Em ambos os casos, aumenta-se significativamente o número de elétrons de condução termicamente excitados.

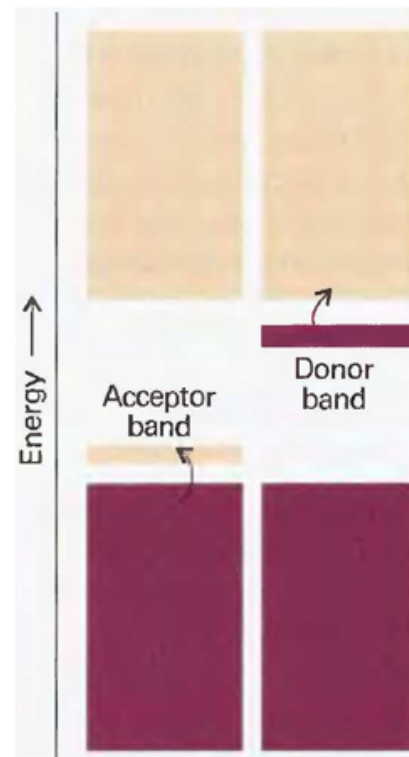
semicondutor intrínseco



semicondutores extrínsecos

tipo p

tipo n



Modelo Semiclássico de Condução

[Ver, por exemplo, Solymar e Walsh, *Electric Properties of Materials*, Oxford, 2004]

Tratando o elétron como partícula clássica, a variação de energia (ϵ) resultante da aplicação do campo elétrico constante \mathbf{E} será

$$d\epsilon = eE v_d dt$$

Substituindo a velocidade clássica de arrasto (*drift velocity*, v_d) pela velocidade de grupo (elétron quântico):

$$d\epsilon = eE v_g dt \quad v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon}{\partial k}$$

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k^2} \frac{dk}{dt} = \frac{eE}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k^2}$$

A variação da corrente por unidade (para um comprimento unitário, $L = 1$), inicialmente nula, devido à aplicação do campo será (N_{ele} é o número de elétrons na banda):

$$\frac{dI}{dt} = \frac{d}{dt} (\rho v_g \delta A) = \sum_{i=1}^{N_{\text{ele}}} \underbrace{\frac{1}{L \delta A}}_{L=1} \frac{d}{dt} (ev_g)_i \delta A = \frac{e^2 E}{\hbar^2} \sum_{i=1}^{N_{\text{ele}}} \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k^2} \right)_i$$

Modelo Semiclássico de Condução

$$\frac{dI}{dt} = \frac{e^2 E}{\hbar^2} \sum_{i=1}^{N_{\text{ele}}} \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k^2} \right)_i$$

Em um gás com N_{ele} elétrons livres ($\epsilon = \hbar^2 k^2 / 2m$), teríamos:

$$\frac{dI}{dt} = \frac{e^2 E}{m} N_{\text{ele}}$$

Assim, definimos o número efetivo de elétrons disponíveis para condução na banda ($L=1$):

$$N_{\text{eff}} \equiv \frac{m}{\hbar^2} \sum_{i=1}^{N_{\text{ele}}} \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k^2} \right)_i$$

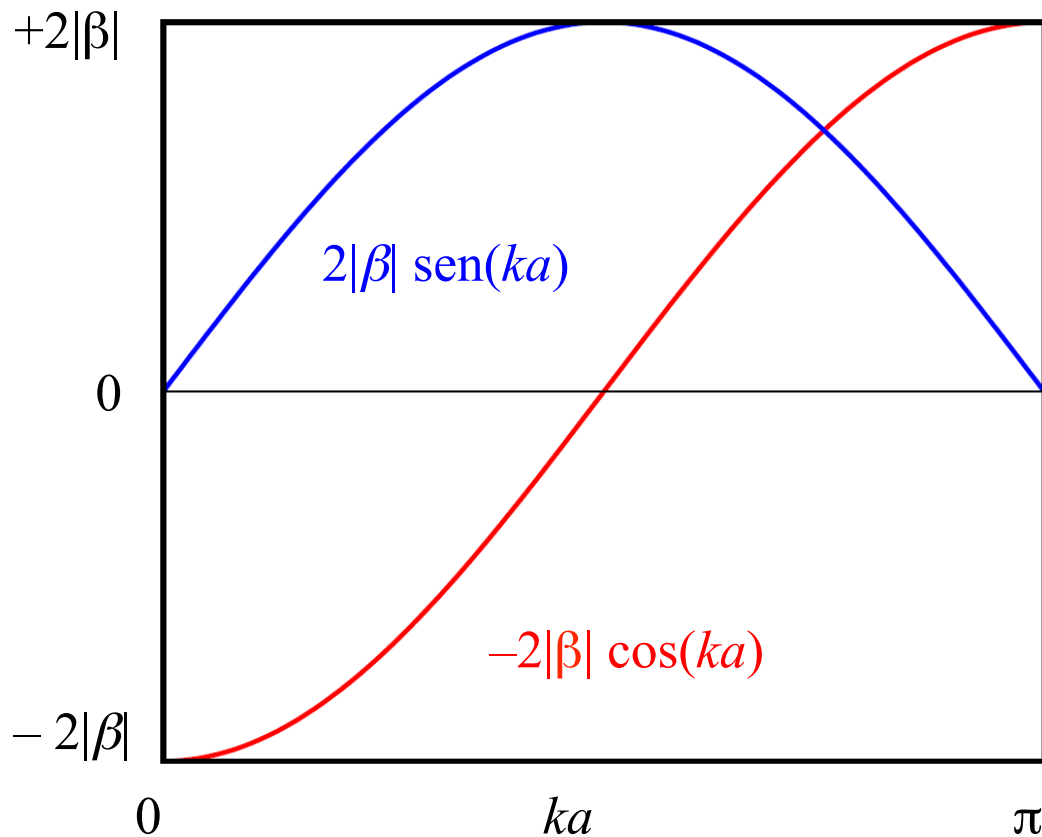
No limite $N \rightarrow \infty$, o somatório se torna uma integral (sem entrar em detalhes, $1/\pi$ é a densidade de estados por unidade de comprimento; explicitamente, o número de elétrons dN no intervalo dk é dado por $dN = 2(L/\pi)dk$):

$$\frac{m}{\hbar^2} \sum_{i=1}^{N_{\text{ele}}} \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k^2} \right)_i \longrightarrow \frac{2m}{\pi \hbar^2} \int \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k^2} \right) dk$$

Modelo Semiclássico de Condução

Finalmente, em $T = 0$ K:

$$N_{\text{eff}} = \frac{2m}{\pi\hbar^2} \int_0^{k_F} \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k^2} \right) dk = -4\beta \frac{2ma}{\pi\hbar^2} \text{sen}(k_F a)$$
$$= N_0 \text{sen}(k_F a)$$



O zero de energia potencial pode ser escolhido de forma que $\alpha = 0$ e $\epsilon = 2\beta\cos(ka)$. O número efetivo de elétrons de condução é proporcional a $\text{sen}(k_F a)$, onde k_F é o número de onda do nível de Fermi, $\epsilon_F = 2\beta\cos(k_F a)$. No caso da banda semipreenchida em $T = 0$ K (metal), o nível de Fermi corresponde a $k_F a = \pi/2$, fazendo com que N_{eff} seja máximo. No caso de isolantes e semicondutores intrínsecos, a banda de valência está completamente preenchida, $k_F a = \pi$, fazendo com que $N_{\text{eff}} = 0$ (em $T = 0$ K).

Exercício: A partir do modelo desenvolvido, defina a massa efetiva dos elétrons.