

Estrutura de Bandas

A estrutura de bandas de energia é a relação entre **energia** (E) e **momento** (\vec{k}) da carga num sólido.

Cap2- Estrutura de bandas

2.1- Considerações gerais

2.2- Do átomo ao cristal

bandas permitidas e proibidas

2.3- Rede direta, rede recíproca e zona de Brillouin

2.4- Teorema de Bloch

1ª Zona de Brillouin

2.5- Aproximação do elétron quase livre

Reflexão de Bragg

Estruturas de bandas num potencial periódico

Massa efetiva

2.6- Métodos de cálculo da Estrutura de bandas

2.7- Teoria de bandas aplicada a Metais, SC e isoladores

2.8- A ocupação das Bandas eletrônicas a $T=0$. Classificação dos Materiais

PP4

2.9- Estrutura de bandas eletrônicas dos SC mais importantes: 1ª ZB, pontos especiais-PP5

Estrutura de Bandas

2.1 - Considerações Gerais:

Evidências experimentais indicam que, numa grande parte dos sólidos:

- Os iões formam uma estrutura espacial periódica: **a rede cristalina**.
- A temperaturas próximas e abaixo da temperatura ambiente a distribuição dos iões desvia-se pouco da rede cristalina.
- A dinâmica dos iões é muito mais lenta que a dos electrões.

A **interacção entre os iões da rede cristalina e cada electrão** origina uma energia potencial que é periódica no espaço.



Modelo do potencial periódico



Teoria de bandas

- A estrutura de bandas de energia é a relação entre energia (E) e momento (\vec{k}) da carga num sólido.
- Para um el no espaço livre a relação é:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$$

- Numa versão simplificada de estrutura de bandas a mesma relação é assumida, só que em vez da massa, m_0 , do el livre usa-se a **massa efetiva**, m^* -Aproximação do eletrão quase livre.

- A estrutura de bandas de um cristal pode ser descrita pelo **modelo do elétron quase livre**: os elétrons são tratados como **perturbados fracamente** pelo potencial periódico dos núcleos iónicos.
- A reflexão de Bragg (que ocorre para propagação de ondas em cristais) é a causa da **existência de gaps de energia (para os els)**, ou seja, para o facto de existirem valores de energia para os quais a eq. Schrodinger não tem solução.
- A existência destes **gaps de energia para os els** identificam se um sólido é **isolador ou condutor** (e dependendo do seu valor; **semicondutor**).

Reflexão de Bragg

Uma vez que os elétrons se comportam como ondas, eles podem sofrer reflexões devido à periodicidade da rede cristalina. Essas reflexões chamam-se reflexões de Bragg.

Para um dado valor de $k = 2\pi/\lambda$, arbitrário, a onda não terá, em geral, a periodicidade da rede, **mas poderá tê-la para certos valores....**

Quais ???

Consideremos um cristal formado por N átomos multi-eletrônicos que contêm M elétrons

A equação de Schrodinger para o cristal engloba:

- a energia cinética de todos os elétrons
- a energia cinética de todos os núcleos
- a energias potencial de interação el/núcleo
- a energias potencial de interação el/el
- a energias potencial de interação núcleo/núcleo

envolvendo todas as coordenadas de espaço dos núcleos e dos els (cerca de 10^{23} parâmetros independentes).

Esta equação torna-se demasiado complexa e para a sua resolução são usualmente feitas **várias aproximações...**

- **i) Aproximação adiabática:** consiste em considerar que os els se movem numa configuração espacial de núcleos aproximadamente constante, ou seja que os núcleos não se movem ou possuem movimentos vibracionais muito lentos relativamente aos els.
- **ii) Aproximação do campo médio:** pela introdução de um potencial efetivo (**V_{eff}**) criado pelo conjunto de todos os iões e todos os els menos 1, reduz-se assim o problema de muitos els a um só el.

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi = E\Psi$$

contém todas as interações, em particular -- elétrons-núcleos,
- elétron-eletrão que são de dois tipos: de Coulomb (repulsão) e de permuta

Nestas aproximações a função de onda do cristal é o produto (10^{23}) das funções de onda dos els individuais.

2.2- Do átomo ao cristal

? What happens when a large number of atoms are brought together to form a crystal?

In a single atom, electrons occupy discrete energy levels.

All atoms have exactly the same electronic configuration with identical energy levels.

Pauli exclusion principle, which states that only two electrons of opposite spins can occupy the same energy level, **is then a problem....**



The problem is solved by **splitting the energy level** ... very close, but having different energies.

The number of atoms in a cubic centimeter of a crystal is on the order of 10^{22} .

As a result, each energy level is split into 10^{22} distinct energy levels which extend throughout the crystal.

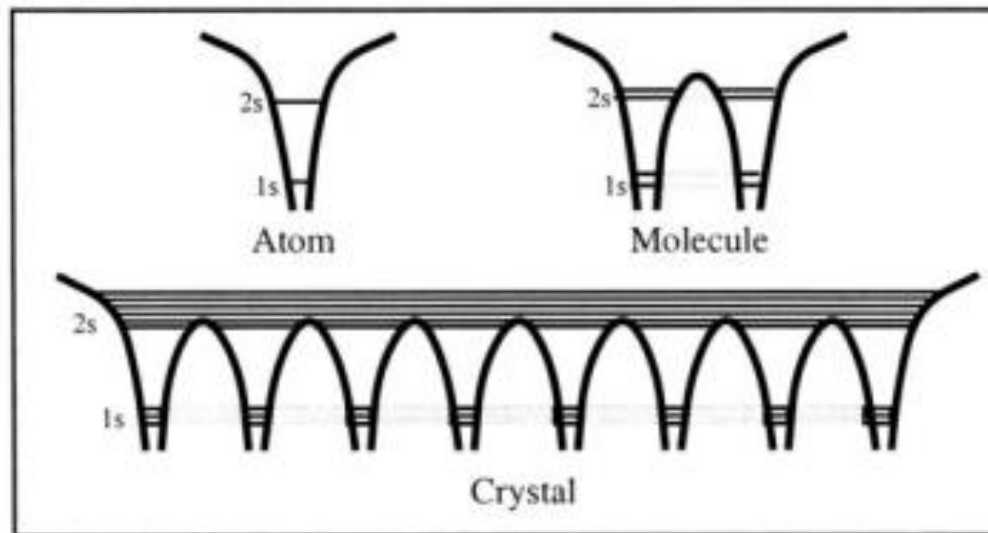


Figure 1.4: Permitted energy levels an atom, an hypothetical molecule, and a crystal of lithium.

Vamos então **assumir que o cristal é formado aproximando átomos individuais.**

Quando os átomos estão bem separados cada um é um sistema isolado . **Os níveis equivalentes de energia de cada átomo são exactamente iguais.**

Quando os átomos são aproximados → há interacção entre um átomo e o seu vizinho → eles são considerados um sistema.



Quanto mais próximos estão os átomos, maior será o deslocamento relativo, **que será maior para electrões nas orbitas exteriores.** ← Os estados energéticos equivalentes têm que se deslocar uns relativamente aos outros para não violar o princípio de exclusão de Pauli.

Regra: Se o material tem **Ni átomos**, cada estado electrónico para um átomo se converterá em **Ni níveis**.

ENERGY BAND STRUCTURE IN SOLIDS

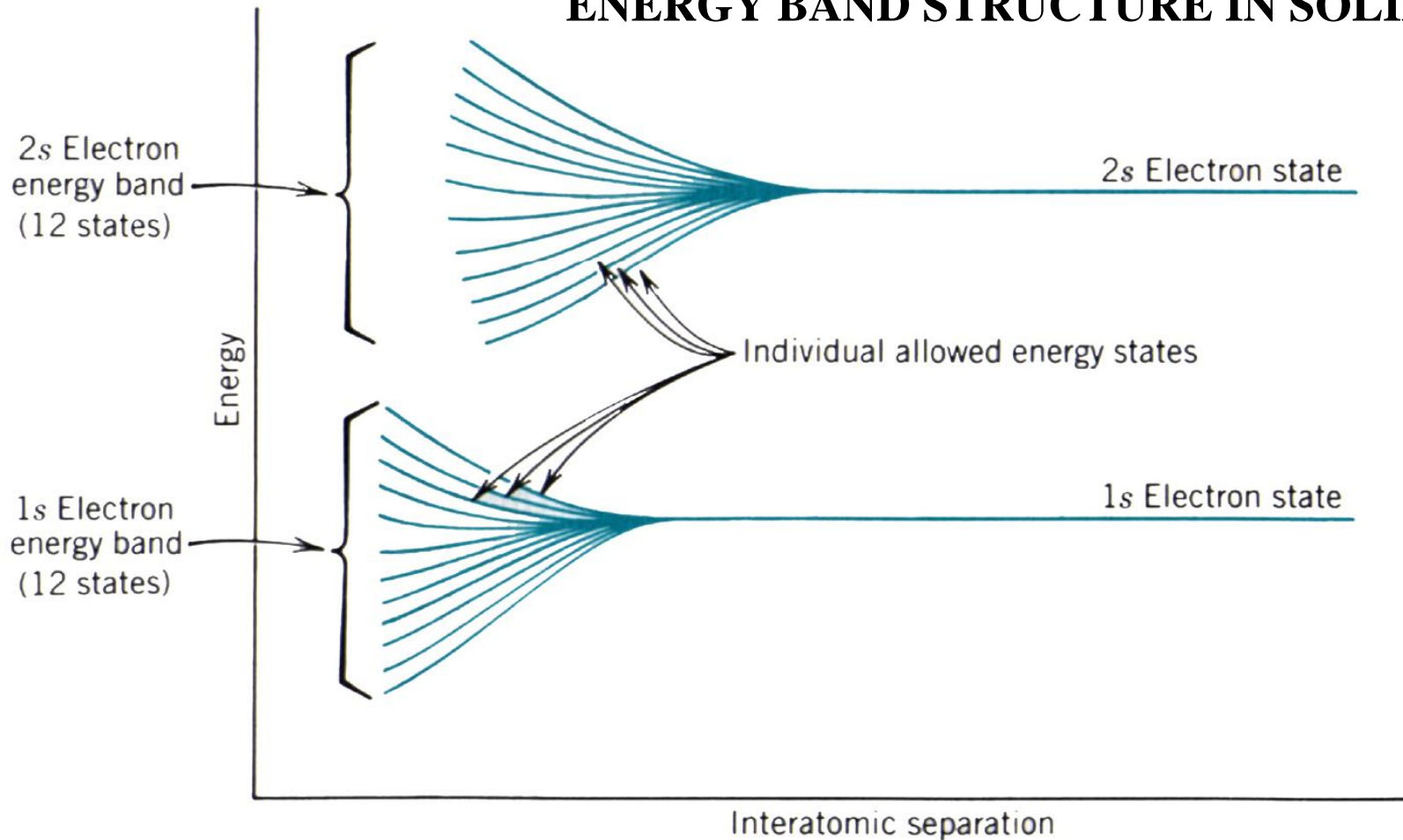
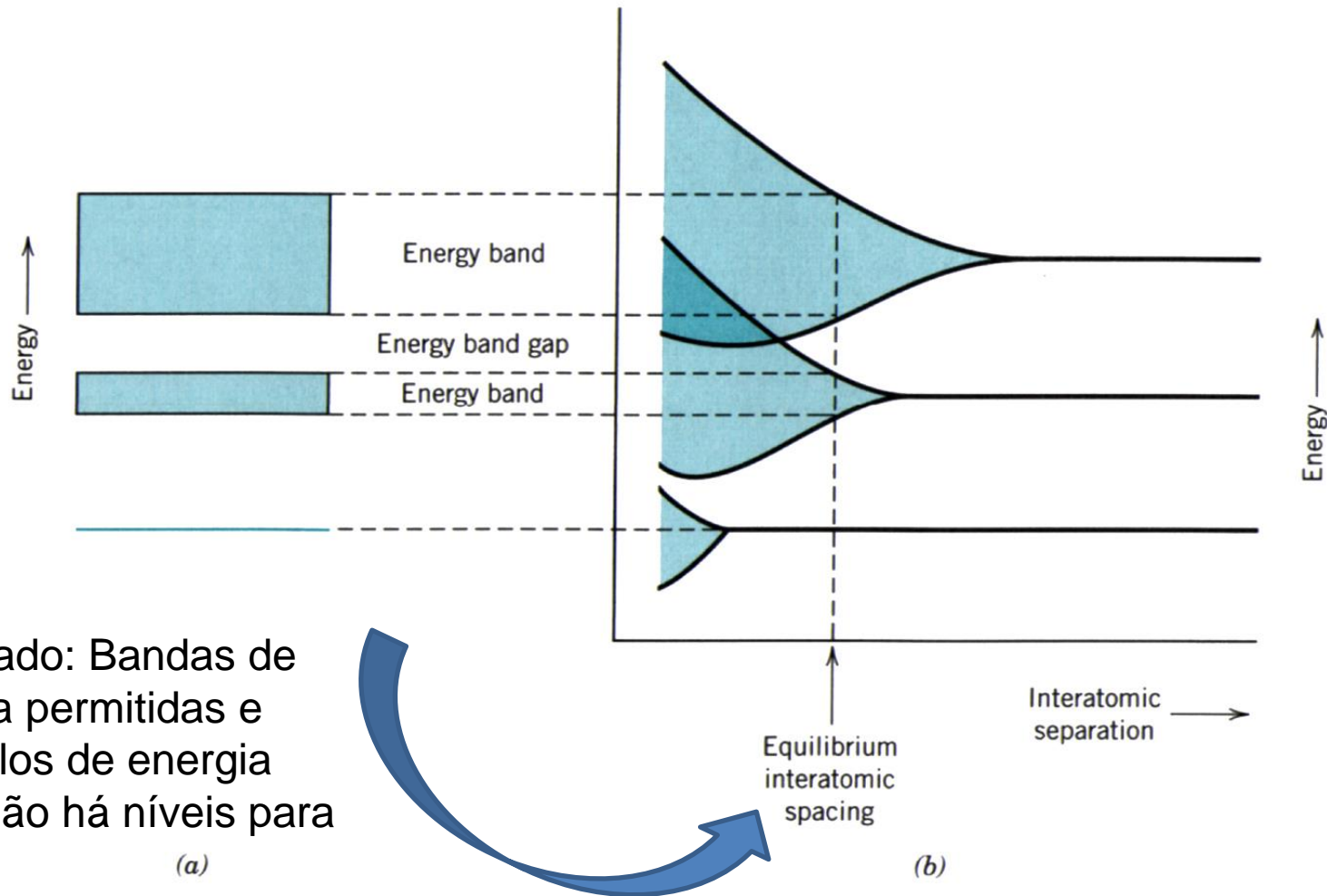


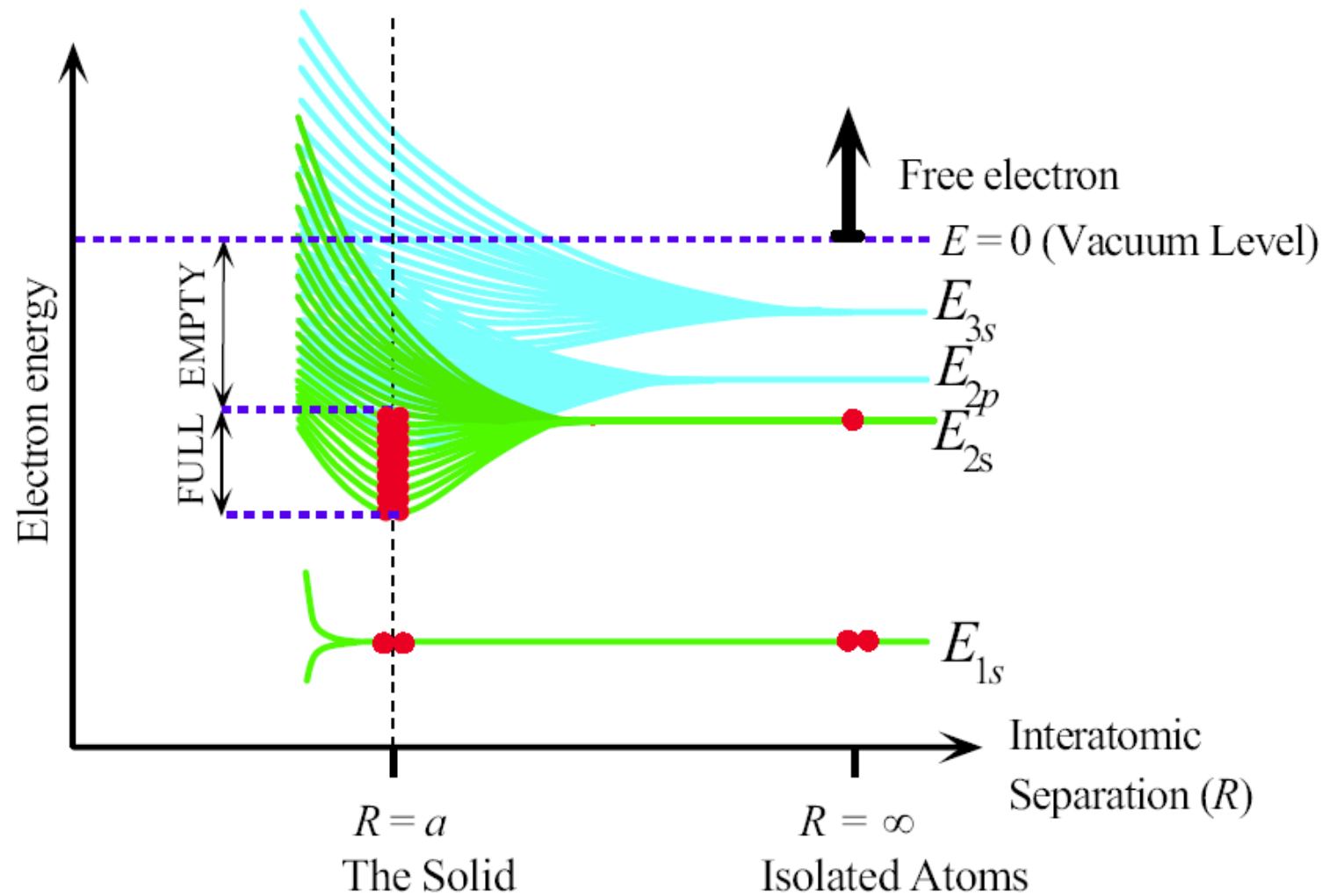
FIGURE 19.2 Schematic plot of electron energy versus interatomic separation for an aggregate of 12 atoms (**$N=12$**). Upon close approach, **each of the 1s and 2s atomic states splits to form an electron energy band consisting of 12 states**. (William D. Callister, JR. *Materials Science and Engineering an Introduction*, John Wiley & Sons, Inc.)



Resultado: Bandas de energia permitidas e intervalos de energia onde não há níveis para os elétrons

FIGURE 19.3 (a) The **conventional representation of the electron energy band structure for a solid material at the equilibrium interatomic separation**. (b) Electron energy versus interatomic separation for an aggregate of atoms, illustrating how the energy band structure at the equilibrium separation in (a) is generated. (William D. Callister, JR. *Materials Science and Engineering an Introduction*, John Wiley & Sons, Inc.)

Vamos agora introduzir os elétrões...



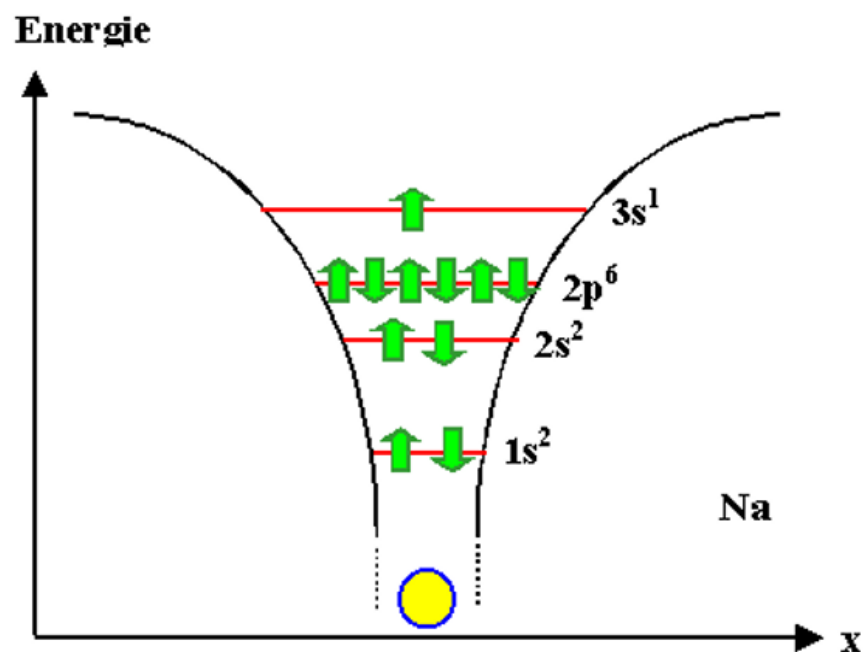
A última banda ocupada não está cheia !!!!



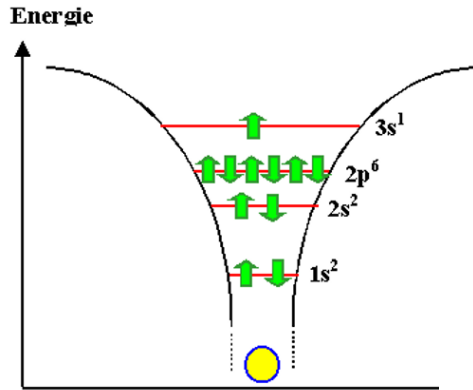
METAL

Bandas de energia

Sódio (11 elétrons): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

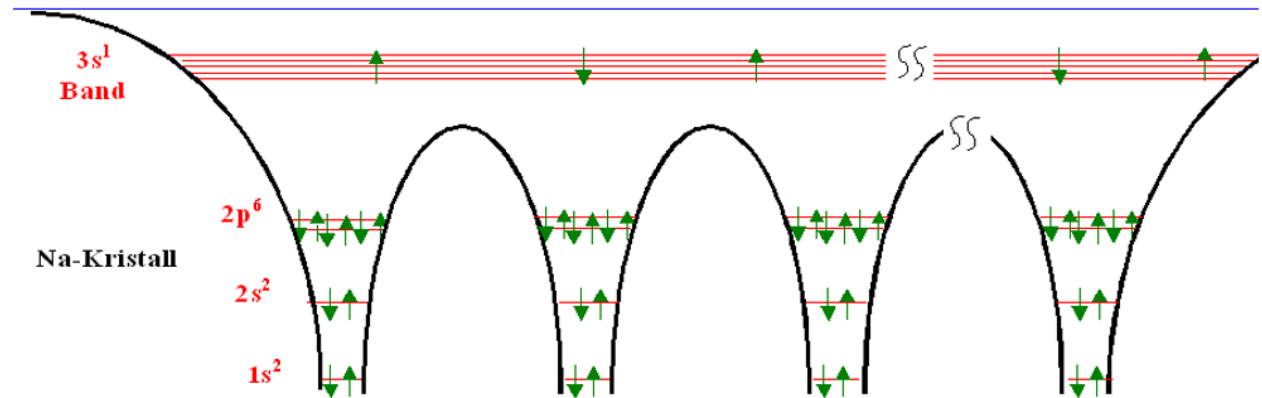


Sódio (11 elétrons): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

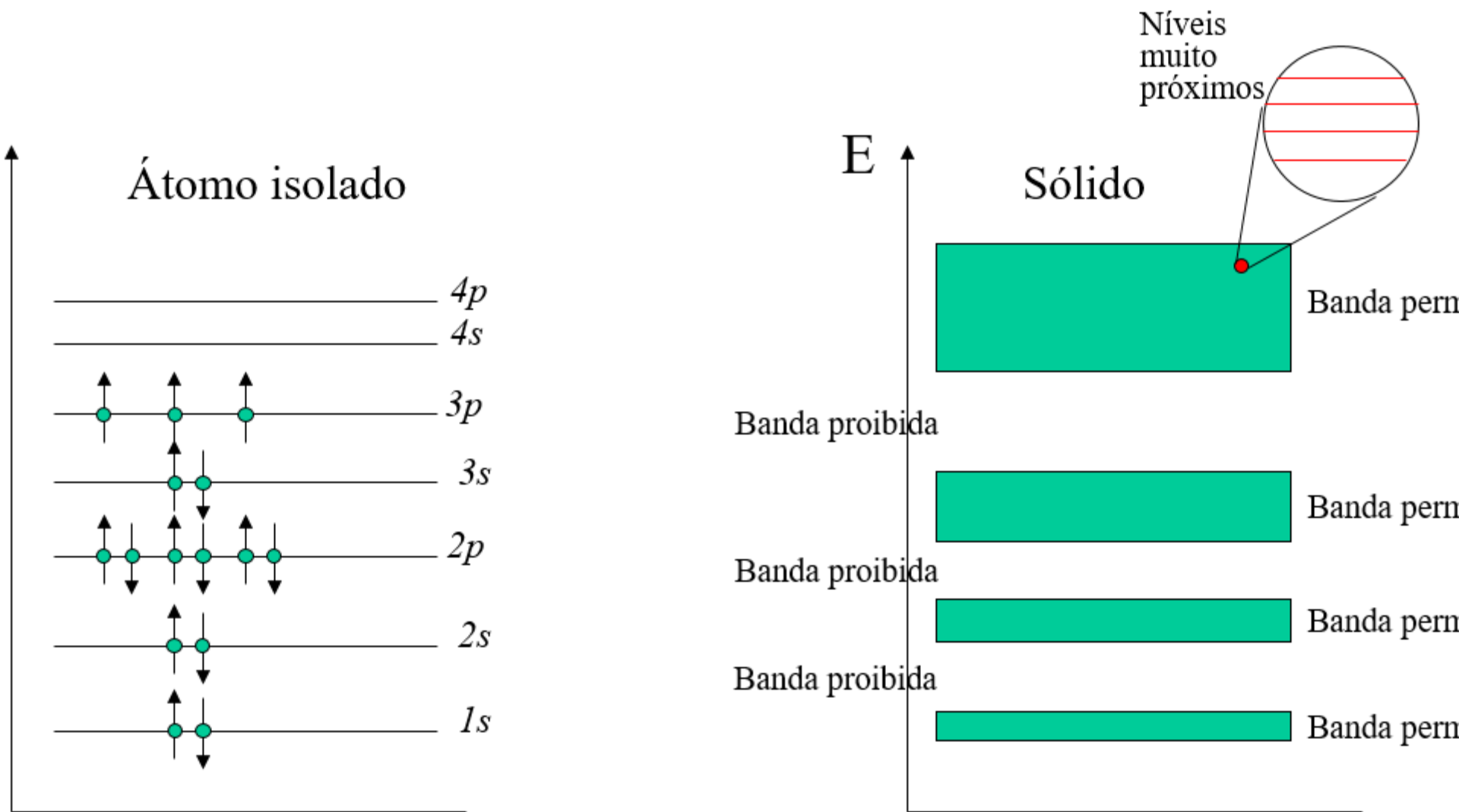


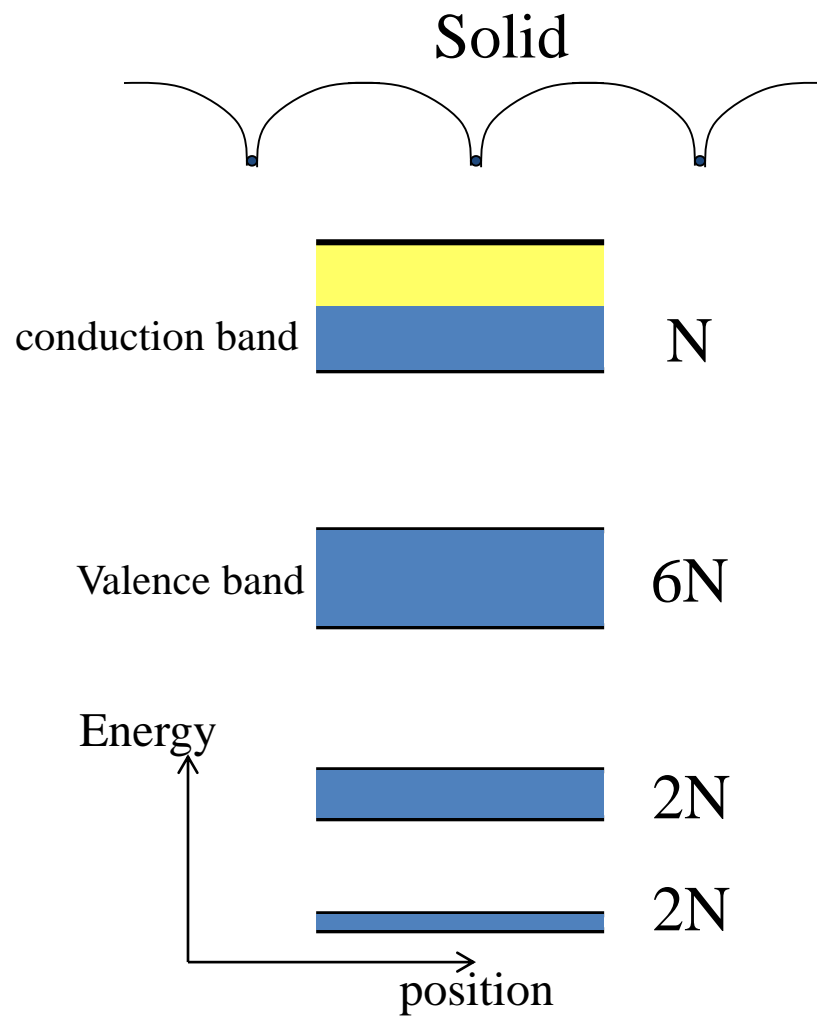
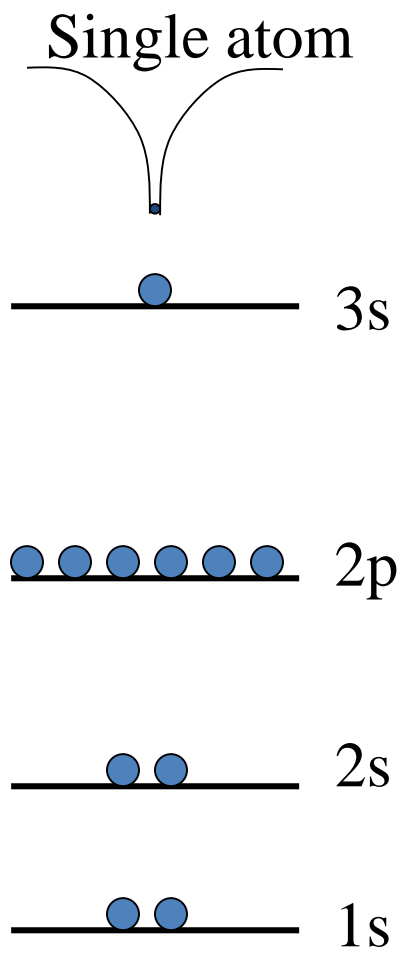
Bandas de energia

Sódio (11 elétrons): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$



Bandas de energia

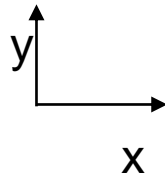




2.3- Rede direta, rede recíproca e zona de Brillouin

Cada estrutura cristalina possui 2 redes: **Rede cristalina e rede recíproca**

Espaço real



Unidades de - comprimento

Célula primitiva: Wigner Seitz

Imagem microscópica

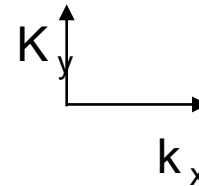
Fotografia

Vetores da rede

“Base”

Exemplo

Espaço recíproco ou de Fourier



Unidades de – (comprimento)⁻¹

1ra Zona de Brillouin

Figura de difração

Negativo

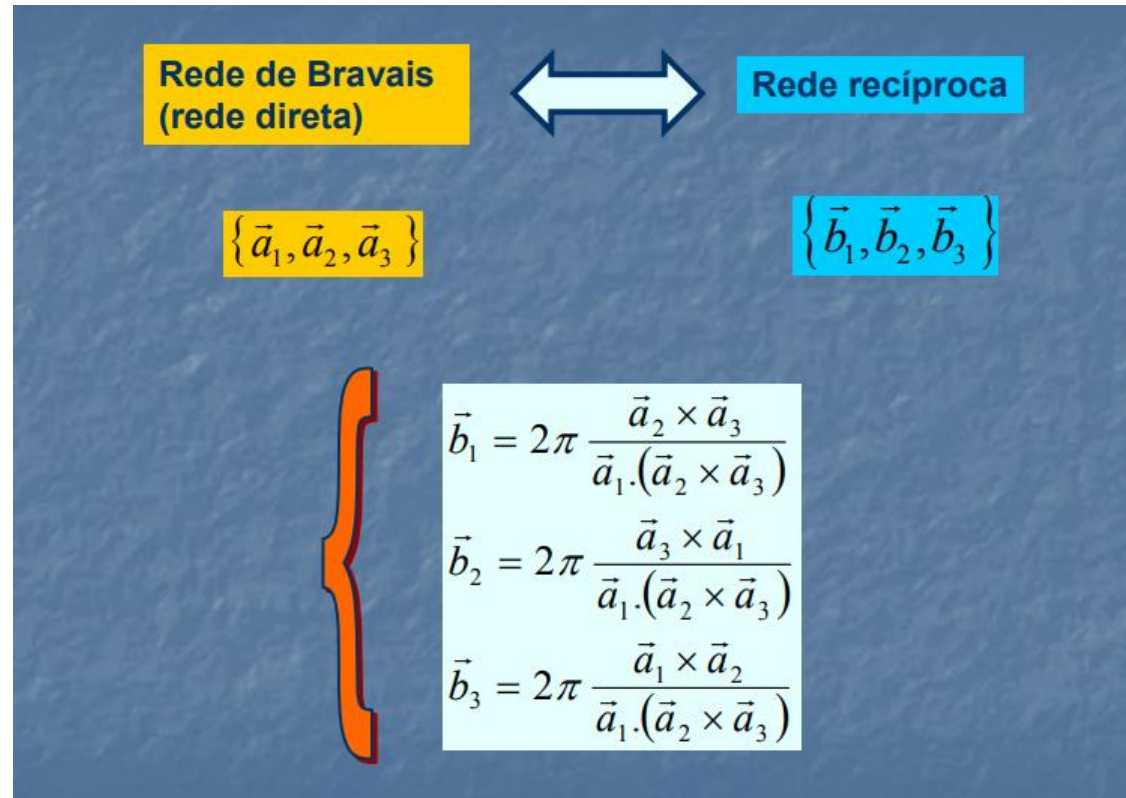
Relação entre os vetores das duas rede

$$\vec{T} = c\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + f\vec{a}_3$$

\vec{T} –vetor da rede direta

Ex:

$$\vec{a}_1 = a_1 \hat{x}$$

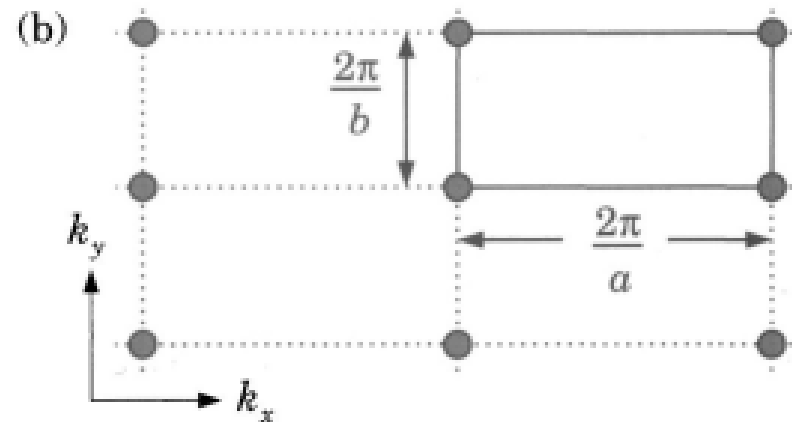
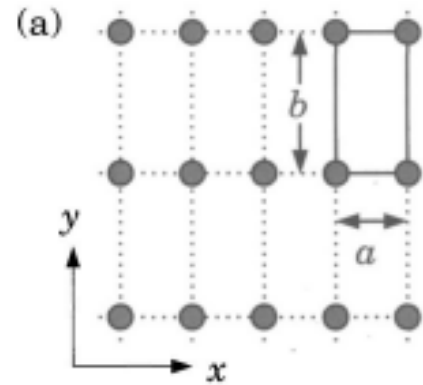


$$\vec{G} = s\vec{b}_1 + n\vec{b}_2 + m\vec{b}_3$$

\vec{G} –vetor da rede recíproca

Nota 1: O espaço dos momentos/dos \vec{k} /reciproco, é um espaço 3D com eixos k_x, k_y, k_z

Nota 2: Uma rede directa com espaçamento L entre átomos, no espaço reciproco é uma rede com espaçamento $2\pi/L$.



Zona de Brillouin

Em física do estado sólido e física da matéria condensada a **primeira zona de Brillouin** é definida como a **célula unitária do espaço recíproco**.

Ou seja a rede recíproca é dividida em zonas de **Brillouin**

da mesma forma que



na rede direta temos as células de Wigner-Seitz para as redes de Bravais

Os limites da primeira de Brillouin zona são dados pelos “planos” equidistantes dos pontos da rede recíproca, e sua aplicação principal é nas funções de onda de Bloch.

A zona de Brillouin foi criada por [Léon Brillouin](#), um físico francês.

ZONAS DE BRILLOUIN

A célula primitiva de Wigner-Seitz da rede recíproca é chamada de PRIMEIRA ZONA DE BRILLOUIN

PRIMEIRA ZONA DE
BRILLOUIN
de uma rede de
Bravais no espaço
direto



célula de Wigner-Seitz
da rede recíproca
respectiva

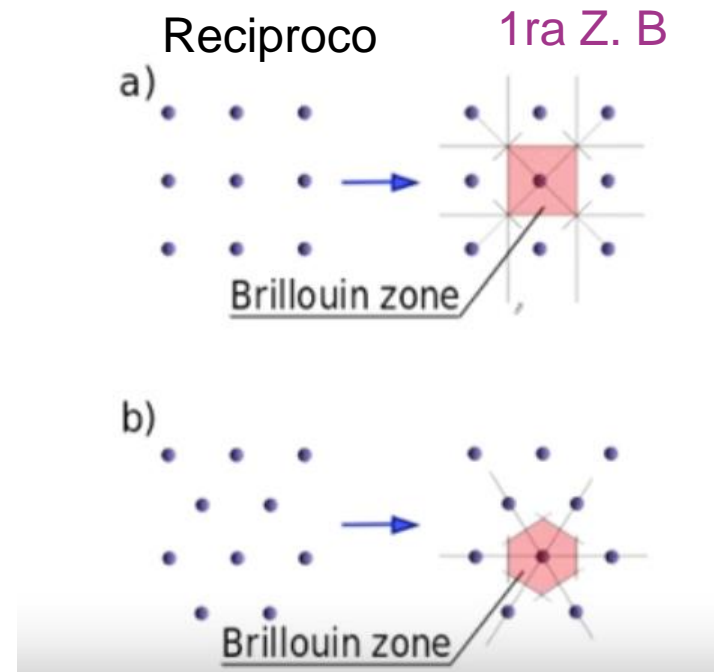
1ª Zona de Brillouin : conjunto de pontos no espaço recíproco que pode ser alcançado da origem sem cruzar nenhum plano de Bragg.

Zona de Brillouin

A **forma** é determinada pela estrutura geométrica da rede de traslação, e a sua **dimensão** depende da constante da rede a .

Construção da 1ª ZB de uma rede

- i) toma-se qualquer ponto na rede como centro
- ii) Une-se esse ponto aos seus 1ros vizinhos
- iii) desenhando bissetores perpendiculares entre esse ponto e todos os pontos da rede recíproca que o rodeiam

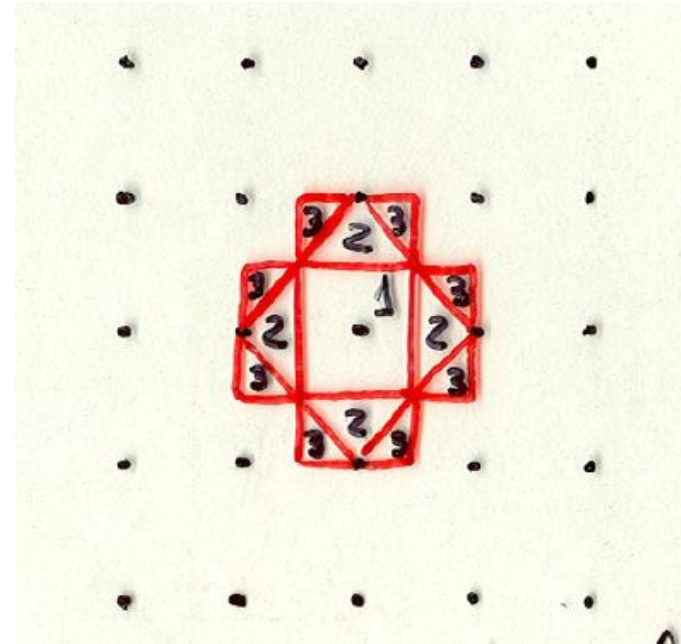


Real: a

Reciproco: $2\pi/a$

Construção da 1ª, 2ª e 3ª e ZB de uma rede quadrada

- i) toma-se qualquer ponto na rede como centro e
- ii) Une-se esse ponto aos seus 1ros vizinhos
- iii) desenhando bissectores perpendiculares entre esse ponto e todos os pontos da rede recíproca que o rodeiam
- iv) Se só se escolher os 1ros vizinhos temos a 1ra ZB
- v) **Se se escolher os 2dos vizinhos: 2da ZB, e assim sucessivamente...**

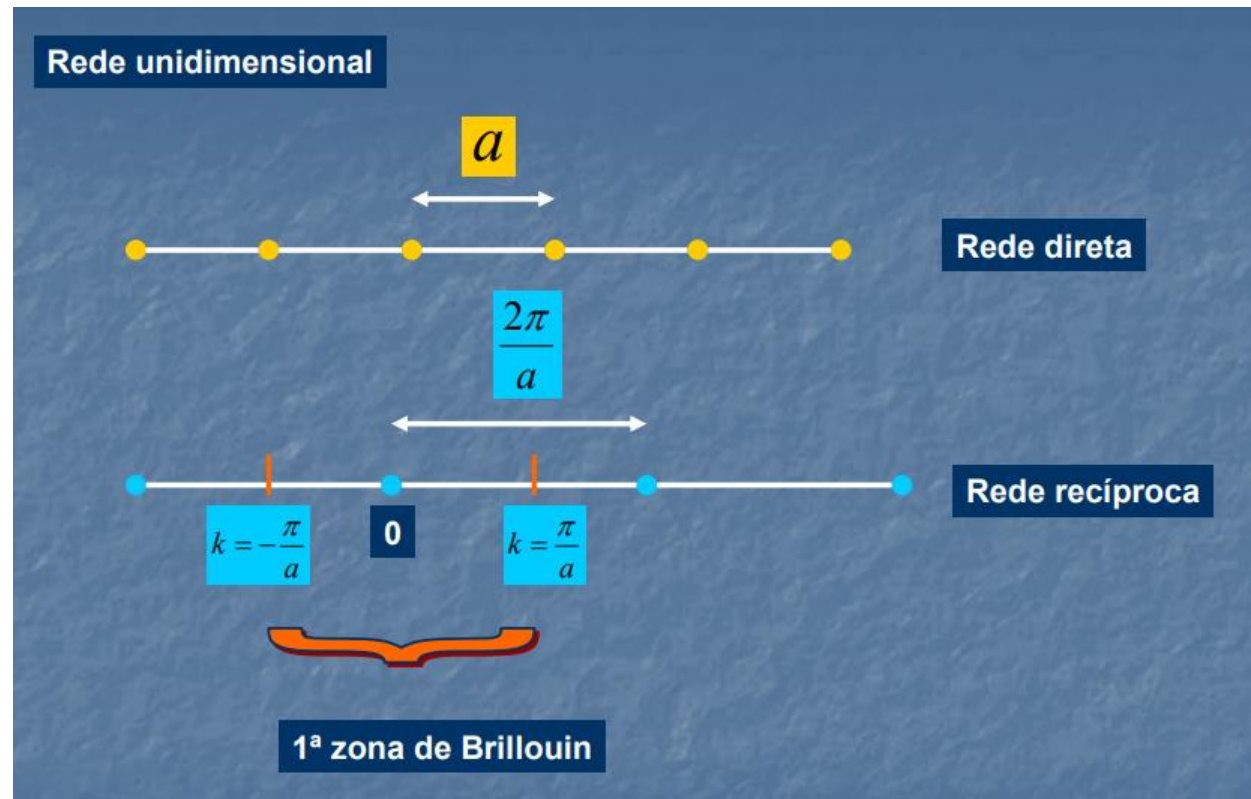


Exemplo para uma rede unidimensional

Representação dos átomos num cristal unidimensional.

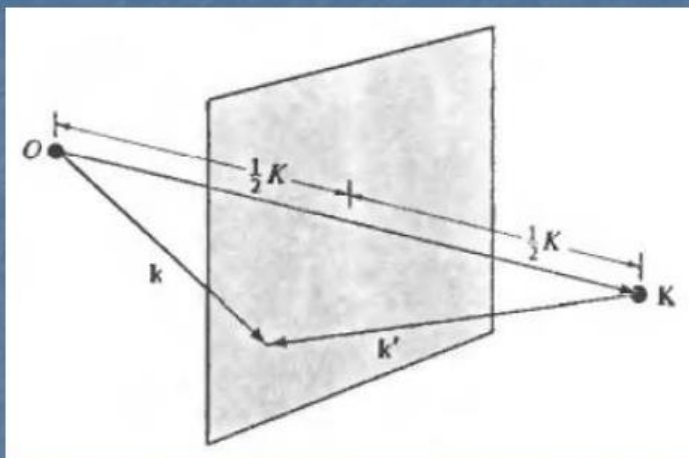
Rede recíproca e a correspondente zona de Brillouin.

Os limites de zona são “planos” que passam pelos pontos $k = -\pi/a$ e $k = \pi/a$.



“Planos”: A Reflexão de Bragg (cristais) no espaço recíproco ocorre nos planos de Bragg

PLANO DE BRAGG



espaço recíproco

Plano perpendicular a linha bissetriz
que liga a origem a um ponto da
rede recíproca **K**

Exemplos (3D)

1ra Zona de Brillouin

Cúbica simples

Rede direta

$$\vec{a}_1 = a \hat{x}$$

$$\vec{a}_2 = a \hat{y}$$

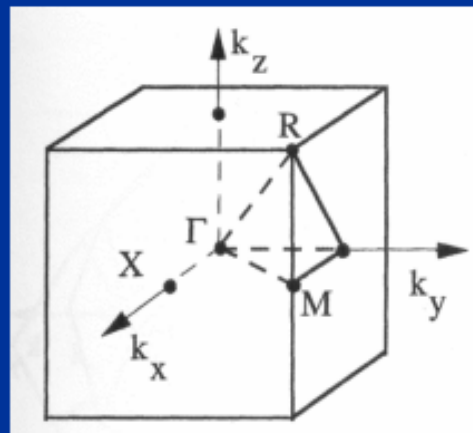
$$\vec{a}_3 = a \hat{z}$$

Rede recíproca

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \hat{x}$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \hat{y}$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \hat{z}$$



FCC

Rede direta

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (\hat{y} + \hat{z})$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2} (\hat{z} + \hat{x})$$

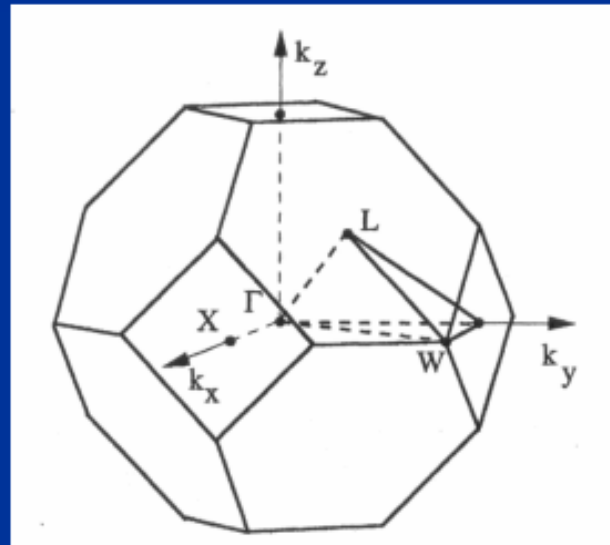
$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2} (\hat{x} + \hat{y})$$

Rede recíproca

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (\hat{y} + \hat{z} - \hat{x})$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (\hat{z} + \hat{x} - \hat{y})$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$$



BCC

Rede direta

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (\hat{y} + \hat{z} - \hat{x})$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2} (\hat{z} + \hat{x} - \hat{y})$$

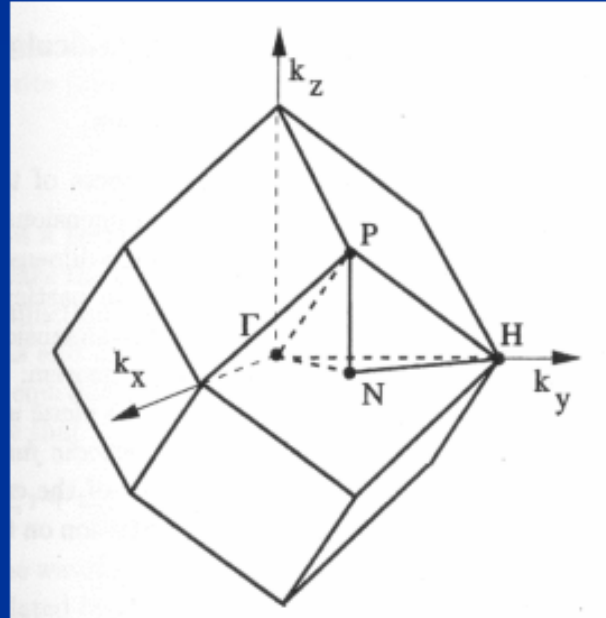
$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2} (\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$$

Rede recíproca

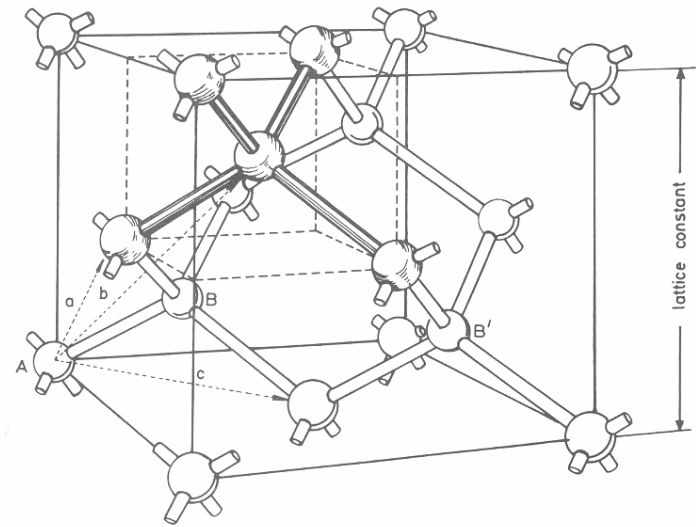
$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (\hat{y} + \hat{z})$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (\hat{z} + \hat{x})$$

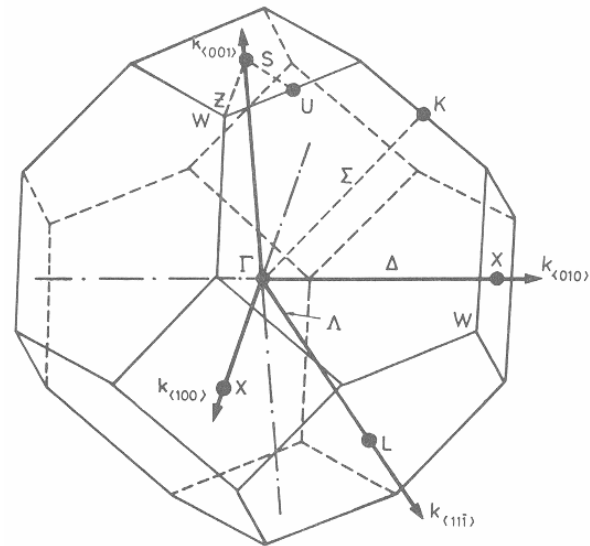
$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (\hat{x} + \hat{y})$$



- Os SC importantes do grupo IV cristalizam na estrutura de diamante



- A 1ª Z.B. da estrutura do diamante e Zinc Blend (III-V) é a seguinte



Rede direta

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (\hat{y} + \hat{z})$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2} (\hat{z} + \hat{x})$$

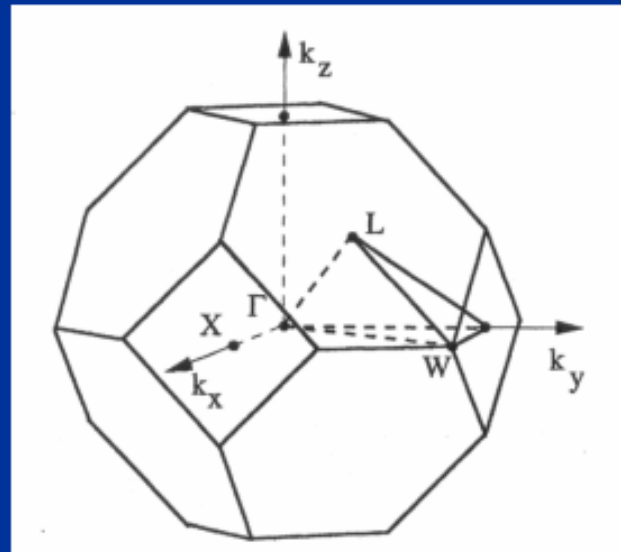
$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2} (\hat{x} + \hat{y})$$

Rede recíproca

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (\hat{y} + \hat{z} - \hat{x})$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (\hat{z} + \hat{x} - \hat{y})$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$$



2.4 - Aproximação do campo médio- Teorema de Bloch

O potencial efetivo não é conhecido explicitamente, sabe-se no entanto que é um **potencial periódico**

$$V_{\text{eff}}(\vec{r} + \vec{a}) = V_{\text{eff}}(\vec{r})$$

(onde **a** é um vetor de translação da rede cristalina).

O facto de existir esta periodicidade permite tirar algumas conclusões relativas ao espectro eletrónico do cristal.

A) *Teorema de Bloch (1ª Zona de Brillouin)*

B) *Consequências do teorema de Bloch (1928)*

A) – Teorema de Bloch

- Devido à periodicidade da rede cristalina o potencial cristalino visto por cada el é periódico,
- Resultando assim que as propriedades dos el são invariantes sob operações de translação da rede.
- Assim as funções de onda do el representam estados eletrônicos idênticos, não podendo assim diferir a menos de uma constante.
- A função de onda num cristal é a **onda de Bloch** e é descrita por pelo **teorema de Bloch**

$$V_{\text{eff}}(\vec{r} + \vec{a}) = V_{\text{eff}}(\vec{r})$$

$$\vec{d} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}$$

$$\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{a})$$

$$\psi(\vec{r}) = u_{\kappa}(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r})$$

Bloch demonstrou que as soluções da equação de Schrodinger para um **potencial periódico** são do tipo:

$$\psi(\vec{r}) = u(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

\vec{k} é um vetor arbitrário

Onda plana

Possui a periodicidade da rede cristalina, ou seja:

$$u(\vec{r}) = u(\vec{r} + \vec{t})$$

Exponencial de Bloch

Vetor de translação da
rede cristalina

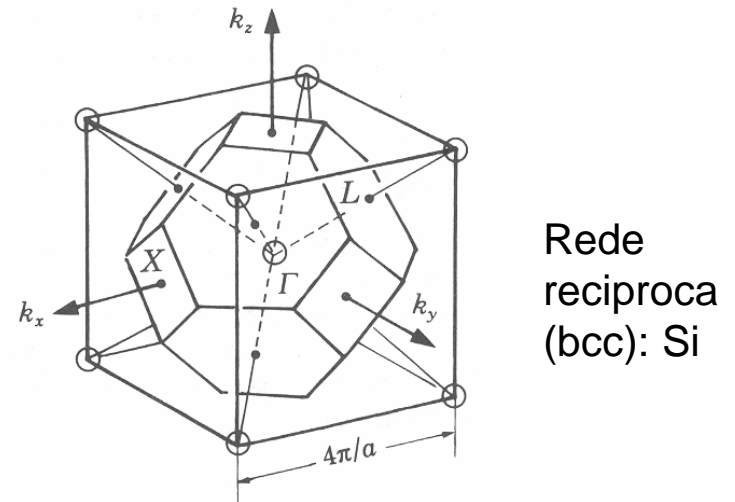
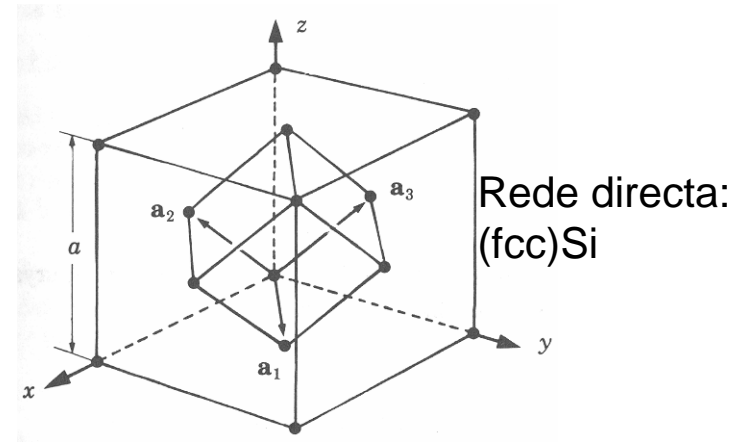
PERIODICIDADE

Revendo....

- Porque **as funções periódicas**, podem sempre ser decompostas numa série de Fourier.
 - a periodicidade **a** no espaço normal, passa a periodicidade **$2\pi/a$** no espaço de Fourier.
- A uma rede direta de periodicidade **a** corresponde sempre uma rede recíproca (no espaço de Fourier do cristal) de periodicidade **$A=2\pi/a$** .

Na rede direta ou de Bravais, a zona compreendida entre **$-a/2$ e $a/2$** é denominada **malha elementar** da rede direta

a zona compreendida entre **$-\pi/a$ e π/a** é a malha elementar da rede recíproca, denominada **1ª Zona de Brillouin**.



Importância da 1ª Zona de Brillouin

- Todas as **grandezas físicas** de um cristal **são periódicas** no espaço direto, daí que seja suficiente representa-las na malha unitária para as conhecer em todo o cristal.
- O mesmo acontece no espaço recíproco, ou seja é suficiente representa-las na **1ª Zona de Brillouin**.

B) Consequências do teorema de Bloch (1928)

(I) A onda de Bloch $\psi(\vec{r}) = u_{\kappa}(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$
é válida para um qualquer \vec{k}

assim, também é válida para outro vetor de onda

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}_i$$

sendo \vec{G}_i um vetor da rede recíproca.

Assim, os estados eletrônicos com \vec{k} e \vec{k}' são fisicamente indistinguíveis

Assim, a energia do elétron num cristal é também uma função periódica em... \vec{k}

Ou seja:

- **A energia do elétron num cristal é uma função periódica em \vec{k}**

$$E(\vec{k}') = E(\vec{k} + \vec{G}_i)$$

- **Todos os estados fisicamente indistinguíveis correspondem aos vetores de onda da 1ª Zona de Brillouin.**
- Além disso existe simetria (devido à simetria da equ. de Schrodinger relativamente à inversão do tempo), ou seja,

$$E(\vec{k}) = E(-\vec{k})$$

(II) O vetor de onda (\vec{k}) está associado a um conjunto de 3 números quânticos que permitem distinguir entre si os vários estados eletrónicos do cristal. \vec{k} é o número quântico para o eletrão no cristal, da mesma forma que números quânticos n, l, m para os átomos.

A grandeza $\frac{h}{2\pi} \vec{k}$ chama-se **quase-momento**

Este quase-momento (ou momento efetivo) tem o mesmo significado que o momento de um eletrão livre (no vácuo) só que se encontra num cristal, daí a alteração na sua designação.

- Os valores permitidos para as componentes de \vec{k} são obtidos aplicando condições fronteira à equação do teorema de Bloch e são os seguintes:

$$K_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x, \quad K_y = \frac{2\pi}{L_y} n_y, \quad K_z = \frac{2\pi}{L_z} n_z$$

Dimensão da 1ra Zona de Brillouin é: $\frac{2\pi}{L}$

k pode ser limitado à denominada **1ra Zona de Brillouin**, pois qualquer $k^* = k + \text{vetor da rede recíproca}$.

2.5 - Aproximação adiabática: Aproximação do elétron quase livre

Os estados eletrônicos (níveis de energia/bandas de energia) de sólidos pode, em boa aproximação ser descrito pelo modelo do elétron quase livre.

Os elétrons são tratados como fracamente perturbados pelo potencial periódico.

A reflexão de Bragg é uma característica da propagação de ondas em cristais. É desta reflexão (das ondas eletrônicas em cristais periódicos) que surgem os intervalos de energia proibidos para os elétrons.

OU seja, relativamente ao elétron livre, surgem regiões de energia para as quais não existe solução para a eq de Shrodinger.

? Onde surgem estes intervalos de energia?

Lei de Bragg no espaço recíproco-Condição de Laue

Condição de von Laue: vetores de onda das ondas incidente e refletida devem diferir por um vetor da rede recíproca do cristal

Quadro a (representação de $E(k)$ do el livre para vários k e lei de Bragg)

Lei de Bragg no espaço recíproco-Condição de Laue

$$\vec{k} + \vec{G} = \vec{k}'$$



Vetor da rede recíproca

Como trabalhar
esta eq????

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = |\vec{a}| |\vec{b}| \cos(a,b)$$

$$(\vec{k} + \vec{G}) \cdot (\vec{k} + \vec{G}) = (\vec{k}') \cdot (\vec{k}')$$

$$(k + G)^2 = k'^2 \quad \text{Como } |\vec{k}| = |\vec{k}'|$$

$$(k + G)^2 = k^2$$

$$k^2 + G^2 + 2kG = k^2$$

Se e só se



$$G^2 + 2kG = 0$$



$$G^2 = 2kG$$



$$k = \frac{G}{2}$$

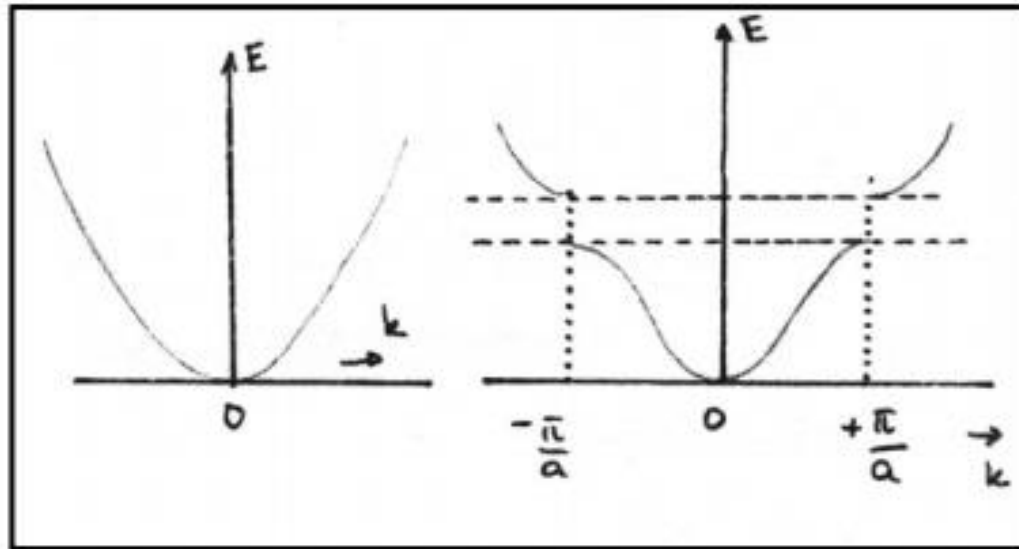
Como $G = \frac{2n\pi}{a}$  $k = \pm \frac{n\pi}{a}$

Ou seja as reflexões de Bragg ocorrem para valores de $k = \pm \frac{1}{2} G$

Valores de k para os quais ocorrem descontinuidades em E

Portanto, qualquer vetor que está no plano que corta ao meio e é perpendicular a um vetor da rede recíproca será difratado.

Num sólido estas energias correspondem a uma banda de energia.



Nas zonas afastadas dos valores criticos de k , a curva de dispersão $E-k$ é a do **el livre**, com E a aumentar com k de acordo com:

$$E(k_n) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

As reflexões de Bragg ocorrem a:

$$k = \pm \frac{n\pi}{a}$$

Logo a 1^{ra} reflexão (ou seja, o **1^{ro} gap de energia**) ocorre a $k = \pm \frac{\pi}{a}$

Apenas os eletrões, aos quais estão associados valores críticos de k , é que não se comportam como partículas livres.

Isto significa que ondas associadas a eletrões com $k = \pm n\pi/a$ estão em condições de ser reflectidas, tal como um feixe de raios-X é reflectido por famílias de planos que satisfazem a lei de Bragg.

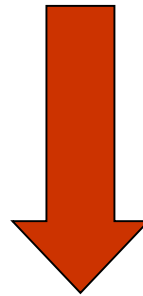
Esta reflexão traduz uma interacção muito forte com a rede cristalina.

Assim, **eletrões aos quais correspondem valores de k afastados dos valores críticos** comportam-se como livres, não interagindo com a rede cristalina.

Relativamente à partícula livre surgem as seguintes alterações pela presença de um potencial periódico:

Surgem descontinuidades a $k = n\pi/a$ (a periodicidade do potencial)
Estes valores de k correspondem a ondas estacionárias - não se podem propagar devido às múltiplas reflexões nas fronteiras periódicas.

Como consequência



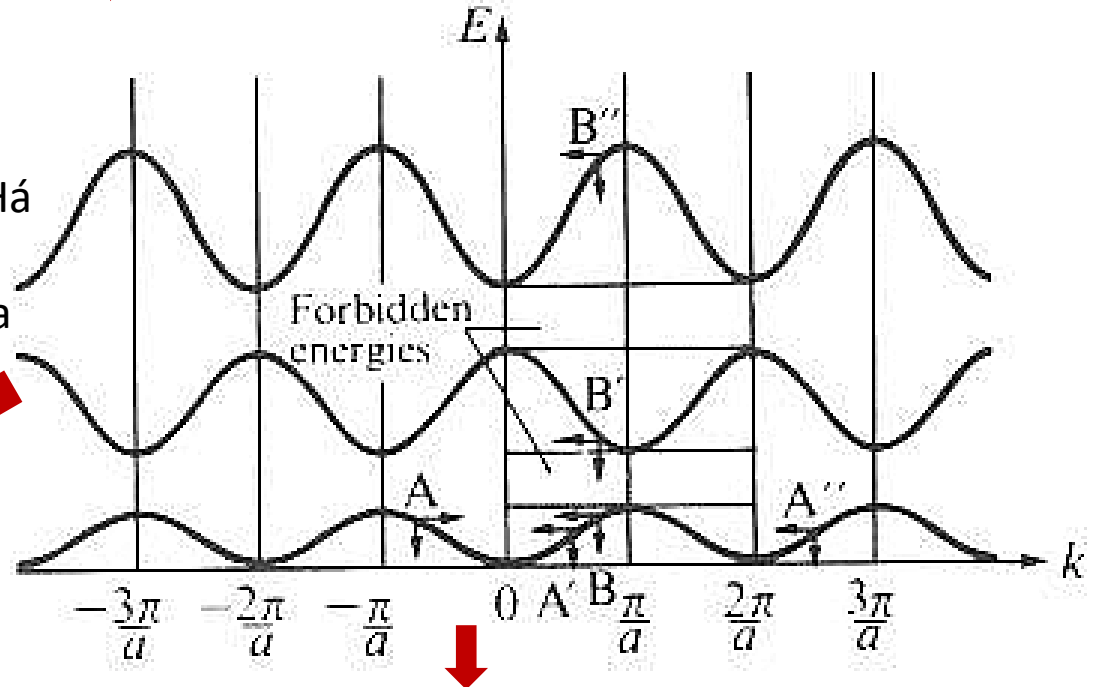
o espectro de energia separa-se em bandas separadas por
zonas de energia proibida

Potencial periódico:

A diferença mais importante entre a teoria do potencial periódico e a teoria do electrão livre:

- A relação entre E e k já não é uma função parabólica simples.
- Mas sim uma função multi-valor. Há bandas de energia proibidas: não existem valores de k permitidos para elas.

- As curvas repetem-se num intervalo em k de $2\pi/a$ (**vector básico da rede recíproca**)



Para cada k há várias E permitidas: uma em cada banda de energia (e.g. B, B', B'').

Há estados eletrónicos idênticos: Os estados eletrónicos A, A' e A'' são estados idênticos.

Para evitar a confusão, em lugar de utilizar o conjunto completo de curvas multi-valor, é convencional usar certas secções das curvas escolhidas **tal que quando k aumenta E também aumenta.**

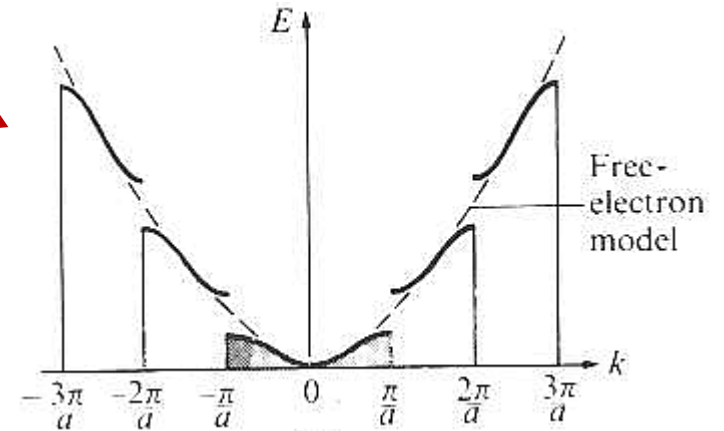
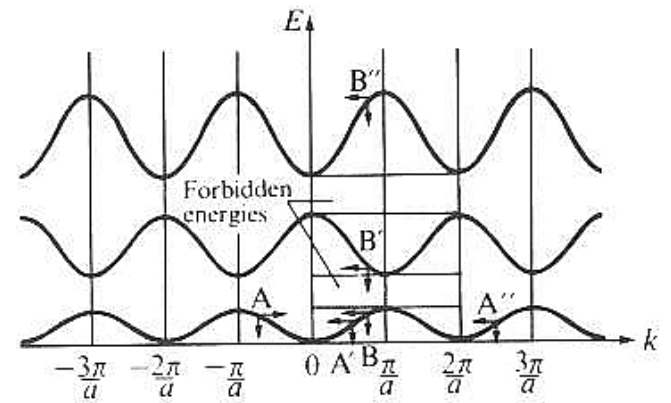
Como se constroem essas representações?

Os valores menores, **começando em $k=0$, são reservados para a banda de menor E** (curva inferior);

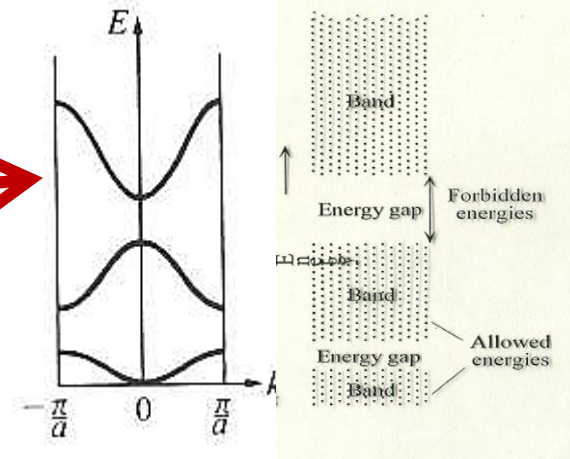
o seguinte conjunto de $k = \pi/a$ a $2\pi/a$ e $-\pi/a$ a $-2\pi/a$ é reservado à segunda banda de energia (uma curva acima); etc...

Este é o chamado **esquema de zona estendida**.

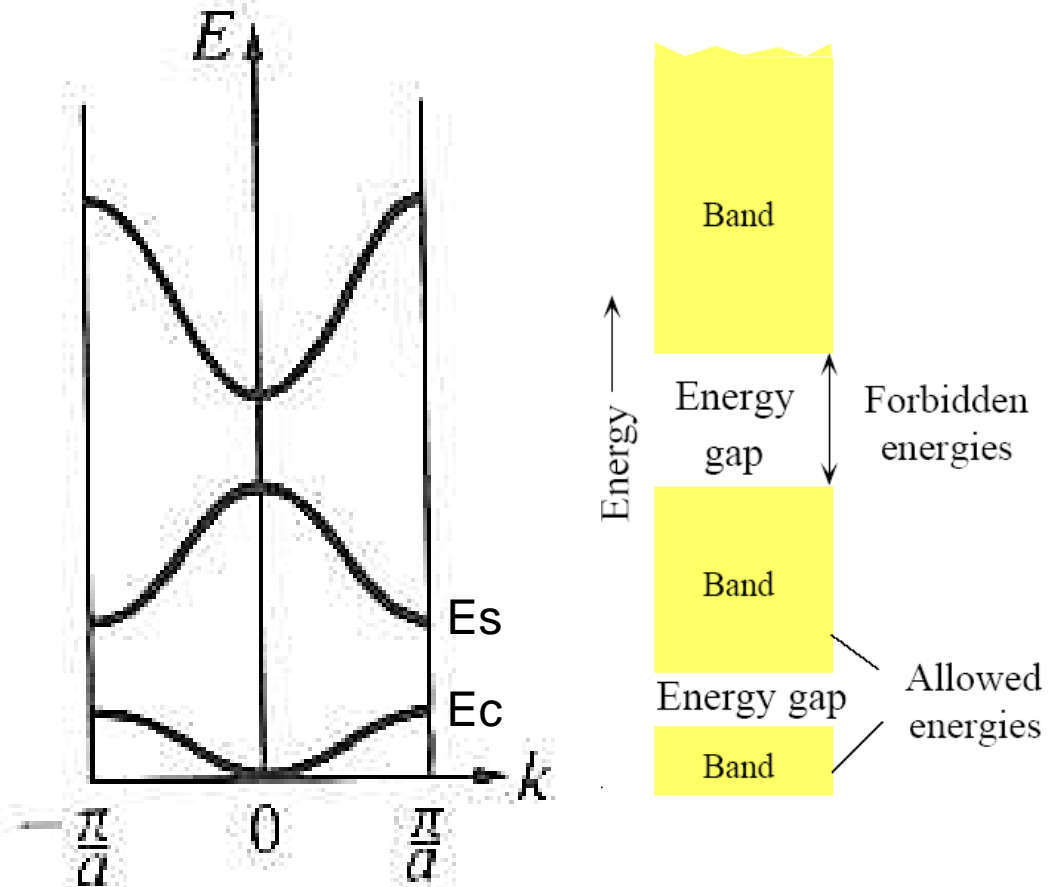
PS: “similaridade” entre a Z. estendida e $E \sim k$ para o modelo de electrão livre.



O **esquema de zona reduzida** possui toda a informação da zona estendida e é conseguida utilizando o mesmo intervalo de k , **de $-\pi/a$ a π/a** para representar todas as bandas de energia. (shift de $2\pi/a$)



Curva de dispersão:
Energia do el em
função do vector de
onda k num cristal
(uni-dimensional).

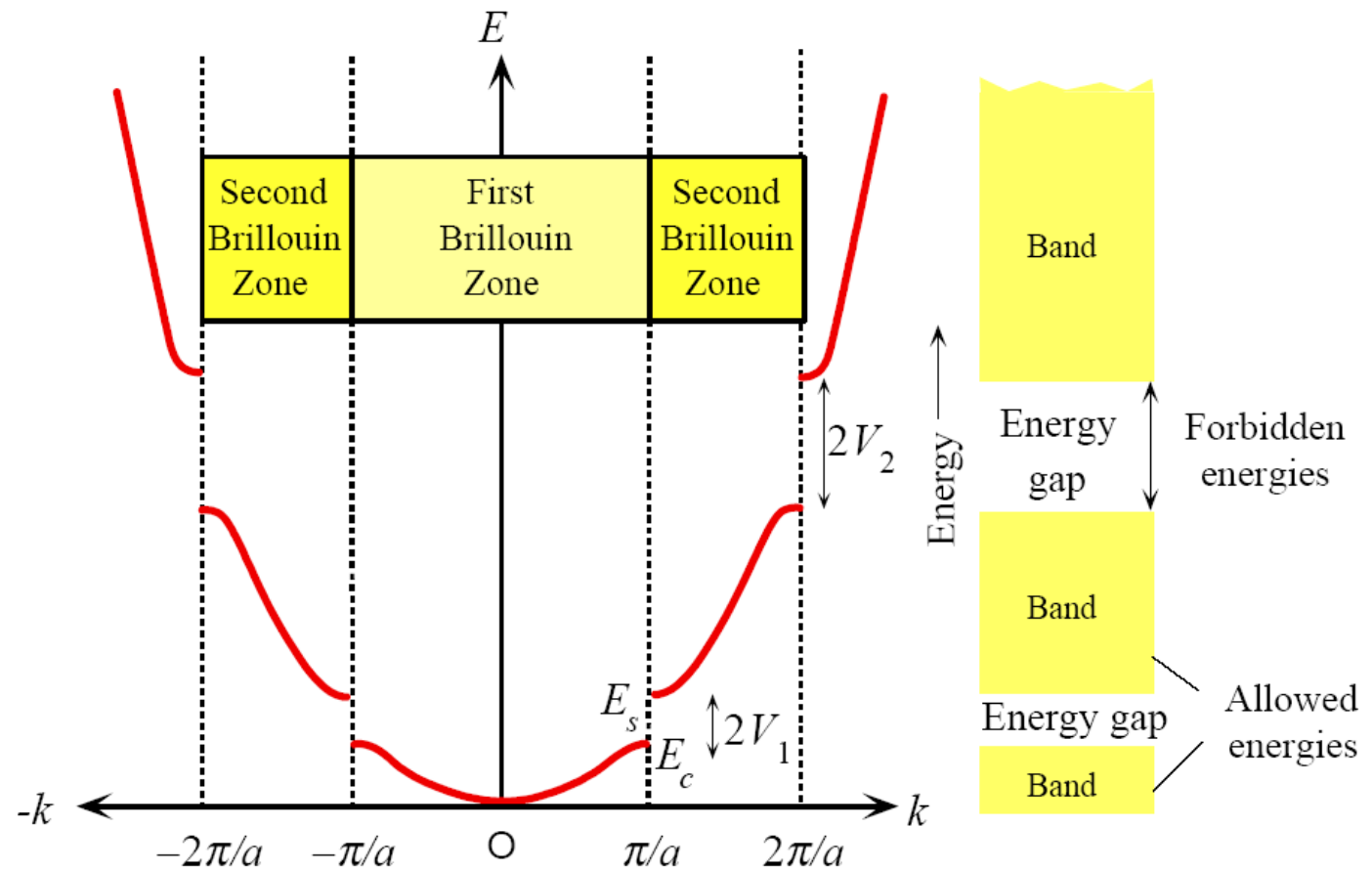


Existem discontinuidades na energia para valores de $k = \pm n\pi/a$, ou seja onde as ondas sofrem reflexão de Bragg.

EX: não existe nenhum valor de energia para o el entre E_c e E_s .

Assim, $E_s - E_c$ é o gap de energia a $k = \pm \pi/a$.

Curva de dispersão:
Energia do el em
função do vector de
onda k num cristal
uni-dimensional.



Existem discontinuidades na energia para valores de $k = \pm n \pi/a$, ou seja onde as ondas sofrem reflexão de Bragg.

EX: não existe nenhum valor de energia para o el entre E_c e E_s .

Assim, $E_s - E_c$ é o gap de energia a $k = \pm \pi/a$.

Resumindo, uma partícula num potencial periódico é descrita por:

- i) uma **onda plana modulada** com o período do potencial
- ii) a **ZB** contém todos os valores de k (momento) não equivalentes
- iii) o espectro de energias consiste em **bandas contínuas** separadas por **bandas proibidas (gaps de energia)**
- iv) relativamente a uma força externa o comportamento da partícula é descrito em termos de **massa efectiva**. (m^* é uma função complicada de energia, mas pode considerar-se constante nas vizinhanças dos extremos das bandas)

O efeito do potencial periódico do cristal no movimento do electrão nas bandas está na curva $E(k)$

Propriedades do elétron livre e do elétron num cristal

Elétron livre	Elétron num cristal.
Momento varia de forma contínua	Quase-momento varia de um modo discreto e basta considerar apenas os estados na 1ª Zona de Brillouin
Energia é uma função contínua $E_0(\vec{p}) = \frac{p^2}{2m_0}$	Energia é uma função periódica $E_0(\vec{p}) = E_0(\vec{p} + \hbar\vec{b})$
Função de onda: onda plana $\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\vec{k}\vec{r})$	Função de onda: onda de Bloch $\psi(\vec{r}) = u_{\kappa}(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r})$

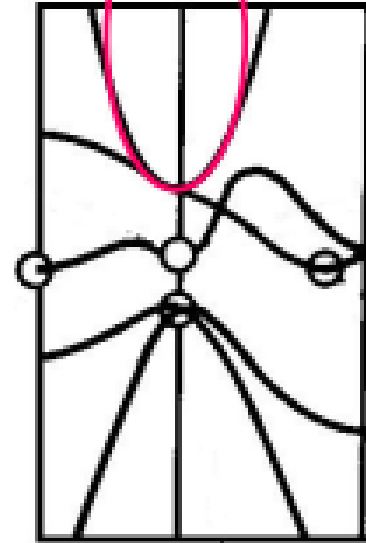
PS: uma *onda plana* possui amplitude constante

PS: uma *onda de Bloch* não possui uma amplitude constante devido às variações do potencial associado aos iões da rede, ou seja, a amplitude tem a periodicidade da rede.

Massa efetiva & Movimento de elétrons nas bandas

O espectro de energias é representado como uma função parabólica.

No entanto a função não é realmente parabólica e é esse facto que traduz a interação do elétron com a rede cristalina e origina o conceito de **massa efetiva**.



A relação $E(k)$ pode ser escrita (de forma equivalente à partícula livre) mas introduzindo m^* :

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*(k)}$$

onde m^* é a massa efetiva. Num ponto extremo da estrutura de bandas é dada por:

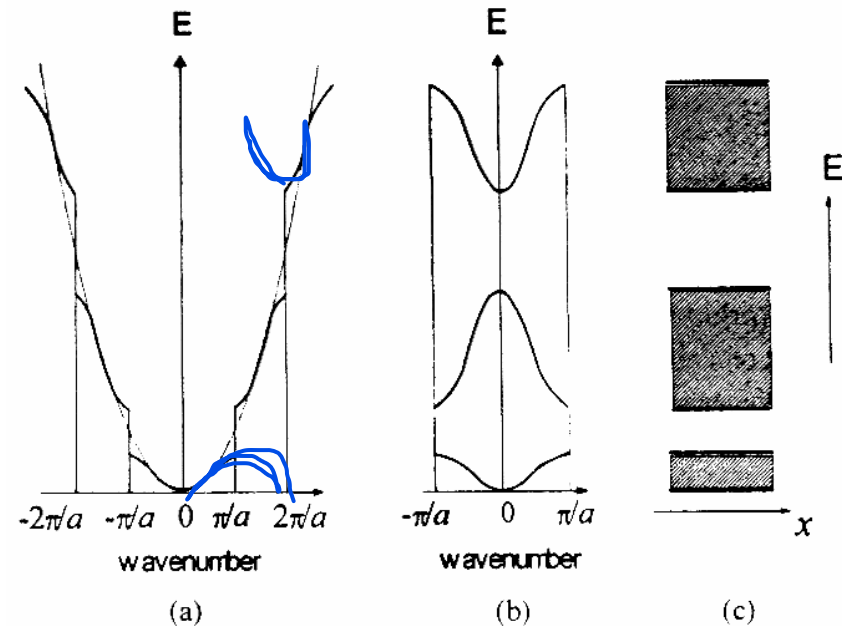
$$\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \Big|_{E_{\min} \text{ ou } E_{\max}} = \frac{1}{m^*}$$

$m^* \neq m_0$ significa que sob ação de um campo externo (elétrico ou magnético), o eletrão num potencial periódico é acelerado em relação à rede, como se ele possuísse uma massa m^* , de acordo com a relação $E(K)$

A massa efectiva, m^* , determina a reacção de uma partícula a uma força externa (2ª lei de Newton: $m^*a = F$).

Assim sendo, uma partícula (elétron) num potencial periódico, por vezes pode ser:

- i) mais leve** do que no espaço livre,
- ii) mais pesada**, do que no espaço livre
- iii) massa negativa** - nas regiões de curvatura positiva, traduzindo que o momento da partícula diminui na presença de um potencial externo. Isto ocorre devido à reflexão nas fronteiras periódicas.



Relação de dispersão de uma partícula num potencial periódico unidimensional (b –z. Reduzida e a-z. Estendida)

Quadro

Quadro

Movimento de elétrons nas bandas

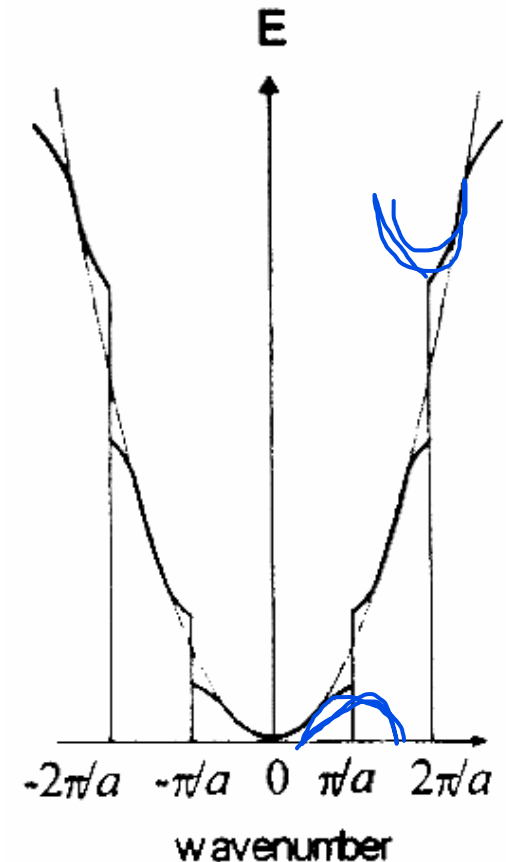
A- Relação entre energia e vector de onda (k)

Em mecânica quântica a velocidade duma partícula é dada pela velocidade de grupo $d\omega/dk$.

Como $E = (\hbar/2\pi) \omega$ então a velocidade é proporcional ao coeficiente angular da curva $E \sim k$: (dE/dk) .

- Começando em $k=0$, v aumenta inicialmente com E
- Perto do topo da banda o coeficiente angular diminui e v diminui, embora E aumente: a interação do eletrão com o potencial iónico periódico aumenta.

Classicamente pode-se pensar como um aumento da energia potencial com a perda de energia cinética.



(a)

- Nas bordas da banda $dE/dk=0$ logo $v=0$
não implica que o eletrão fique estacionário: significa que o movimento nas direções $+k$ e $-k$ são igualmente prováveis
($\langle v \rangle = 0$ mas $\langle v^2 \rangle \neq 0$ e portanto a energia cinética é diferente de zero).

B-

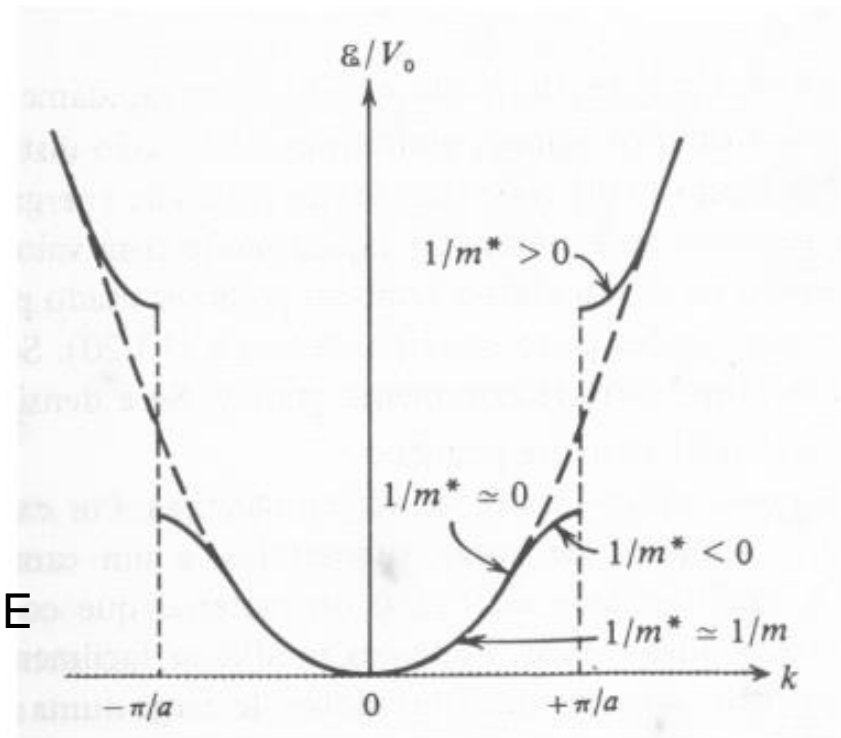
$$\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \Big|_{E_{\min} \text{ ou } E_{\max}} = \frac{1}{m^*}$$

Estabelece a concavidade da curva $E(k)$, ou seja da banda de energia

Na região no centro da ZB, $k \approx 0$ e a energia é dada por (eletrão livre ($m^* = m_0$))

$$E(k_n) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

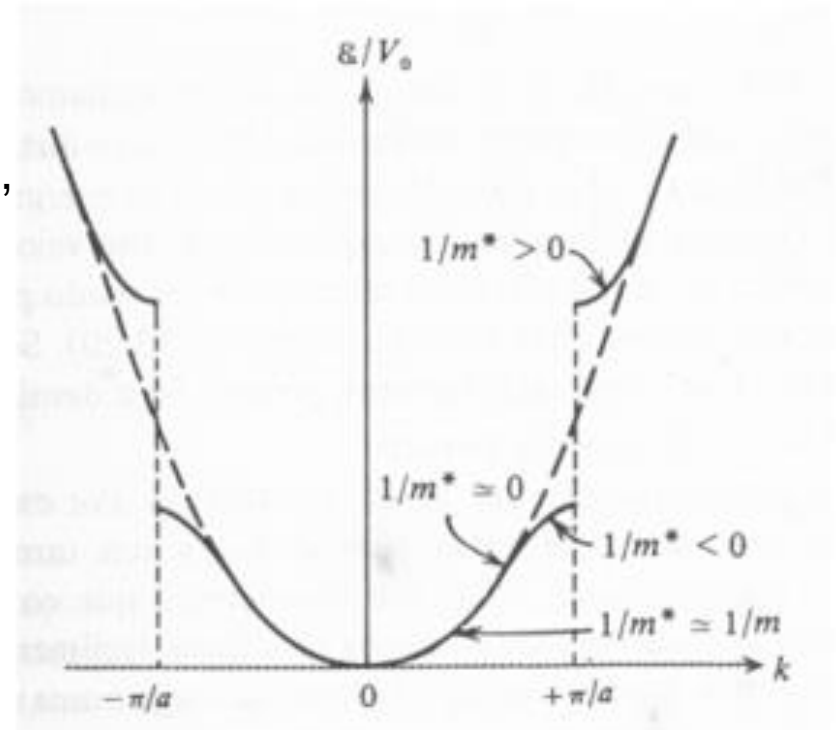
Aplicando um campo elétrico o elétron comporta-se como livre sujeito ao campo E



Saindo do centro da ZB, em direção à borda, a concavidade da curva muda.

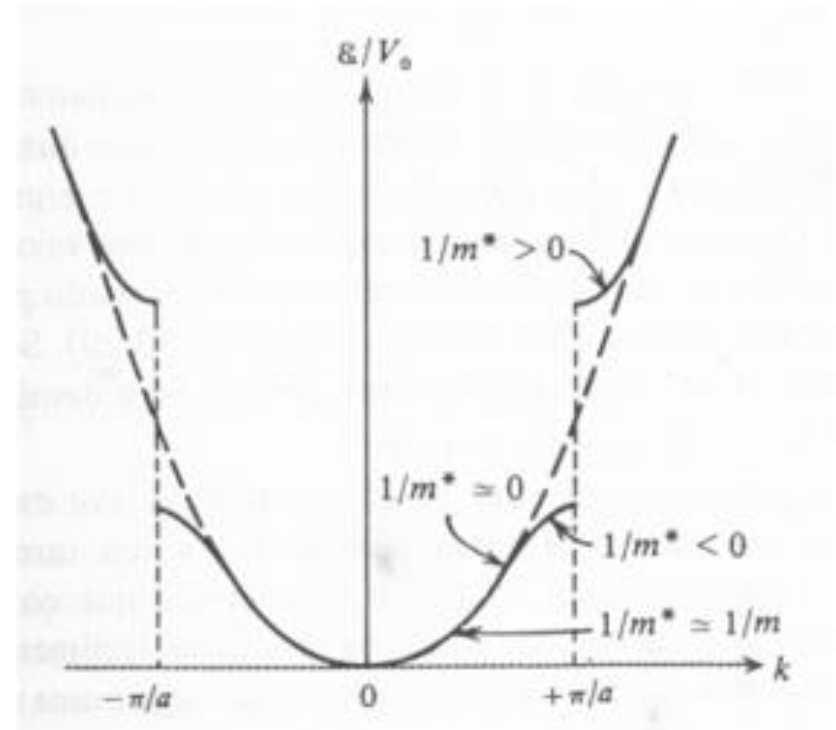
Havendo uma inflexão onde:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} = 0$$



Nesse ponto ($k \approx \frac{\pi}{2a}$) a m^* tende para ∞ ($1/m^*$ tende para zero) e o elétron não responde ao campo elétrico.

Passando esse ponto, em direção à borda, a curvatura fica negativa...significa que sob ação de um campo externo, o elétron acelera no sentido do campo.

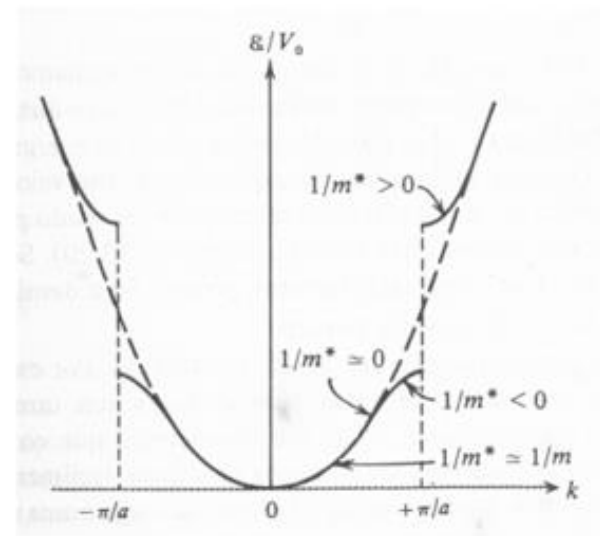


Ao passar para a próxima ZB, a concavidade muda novamente e a “resposta” do elétron ao campo volta a ser a “normal”

A massa efetiva, m^* , determina a reação de uma partícula a uma força externa (2ª lei de Newton: $m^*a = F$).

A resposta ao campo externo de um eletrão (carga: $-e$) com massa menor que zero ($m < 0$) pode ser descrita a resposta de uma carga POSITIVA ($+e$) com massa positiva ($m > 0$).

Desta forma o comportamento do “eletrão” a um campo elétrico aplicado é igual no topo da banda de baixo e no mínimo da banda de cima (embora podendo ter massas efetivas diferentes).



PS: Os processos importantes ocorrem entre o topo da BV e o mínimo da BC e nestes pontos $m^* = \text{cte}$.

2.6- Métodos de cálculo da Estrutura de bandas

- Método do pseudopotencial

Ideia: Desprezar o carácter oscilatório da f.d.o. Junto aos núcleos

Estratégia:


- uma pseudofunção de onda **suave e regular** e
- um **pseudopotencial** correspondente a esta nova f.d.o

- Método $\vec{k} \cdot \vec{p}$

Ideia: Considerar unicamente para a amplitude de Bloch

Estratégia: Resolver a equação de Schrodinger para a parte periódica da f.d.o.

- Método *LCAO* / Aproximação “Tight-binding


Linear Combination of Atomic Orbitals

Ideia: Considerar o estado do eletrão no sólido semelhante ao seu estado atómico (desprezando as interações com outros átomos)

Estratégia: Construir a f.d.o. Do eletrão no cristal a partir da combinação linear das orbitais atómicas.

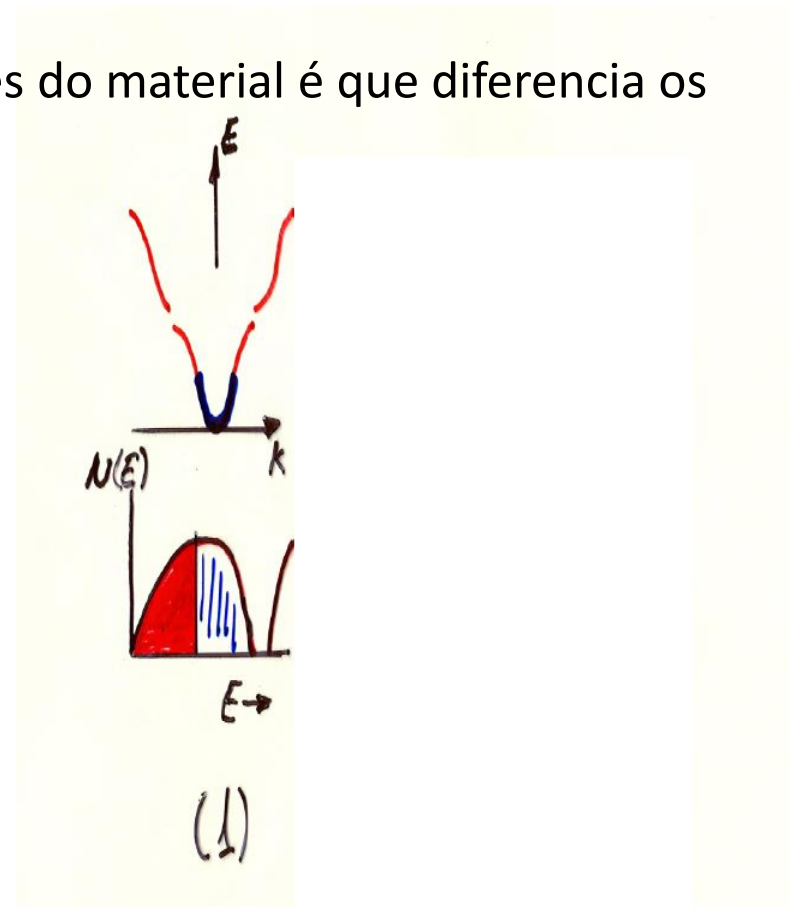
2.7- Teoria de bandas aplicada a: Metais, isoladores e semicondutores

- **O número de valores k permitidos é igual ao número de iões, N_i , no cristal** (na realidade é igual ao número de células primitivas).
- Como na teoria Sommerfeld, cada estado k pode estar associado com um de dois estados de spin. Assim, o **número de total de (els) estados é $2N_i$** .

A ocupação destes estados com os electrões do material é que diferencia os materiais:

metais, isolantes e semicondutores

Se um material tem só **um electrão de condução por átomo** ENTÃO no cristal eles ocuparão metade dos estados –em termos energéticos os estados de menor energia, ou seja na metade inferior. (situação: (1))



As diferenças importantes ocorrem quando há um **número par de eletrões por átomo....**

pois ocuparão todo o espaço existente.

Assim, se um campo eléctrico externo é aplicado para produzir corrente no cristal,

uma **variação na distribuição electrónica** só pode ocorrer se as regiões de estados permitidos estiverem muito próximas (energeticamente).

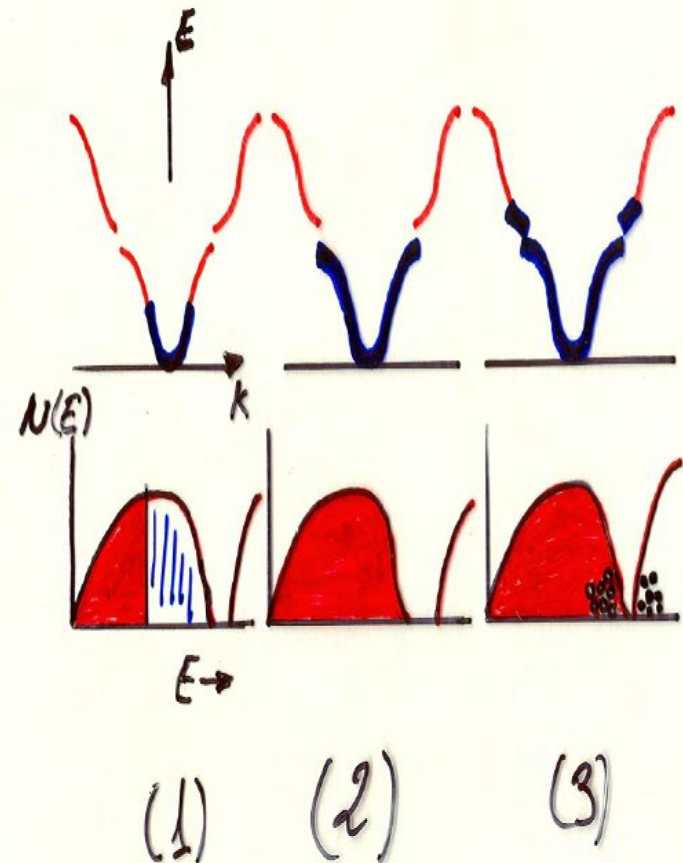
Desta forma é possível que os electrões no topo da zona ocupada possam obter energia extra suficiente (e.g. térmica) para saltar o hiato de energia (**energy gap**) proibida e ocupar os estados permitidos na zona superior (de maior energia)



Hiato de energia é a chave

- Se o **hiato de energia** for de alguns eV (grande comparado com a energia térmica), a excitação para a banda superior não pode ocorrer e a corrente não pode fluir. O material é um **isolador** (situação: (2))
- Se o **hiato de energia** não for demasiado grande, ≤ 3 eV, alguns electrões podem ser excitados à T ambiente através do hiato de energia, e dará lugar a uma corrente pequena.

A excitação aumentará quando a T aumentar levando a que mais electrões podem ser excitados passando para próxima banda. **A condutividade aumenta com a T:** comportamento típico dos **semicondutores**. (situação: (3))



- O modelo de bandas oferece uma explicação para os três tipos de comportamento eléctrico:
- Materiais tetravalentes como o Ge e o Si são semicondutores
- Os elementos com um **número ímpar de electrões por átomo** são, normalmente, condutores eléctricos.

Contradição aparente: elementos divalentes – Mg, Zn, Hg-cada átomo contribui um número par de electrões

↓

têm bandas completas → deveriam ser isoladores.....

MAS são bons condutores: isto é explicado pela sobreposição das bandas nesses metais LOGO os electrões podem passar duma banda a outra sem excitação térmica

