

Métodos de Cálculo da Estrutura de Bandas

Física dos Semicondutores e Nanoestruturas

Beatriz Sousa Demétrio

PG50256

Mestrado em Engenharia Física

4 de fevereiro de 2023



Universidade do Minho
Escola de Engenharia



1 Objetivo

O objetivo deste trabalho é fornecer uma ideia ou visão geral sobre um método de forma a calcular a estrutura de bandas de um semicondutor, ou seja, vai ser fornecidas explicações detalhadas sobre como o método funciona, bem como os seus princípios teóricos subjacentes. Além disso, irão ser dados exemplos de como esse métodos pode ser aplicado em diferentes semicondutores. No final deste trabalho, espero ter fornecido uma compreensão mais profunda deste método de cálculo da estrutura de bandas e das suas aplicações práticas na física dos semicondutores.

2 Introdução

Os **semicondutores** são materiais cuja condutividade elétrica varia entre a dos materiais condutores e a dos materiais isoladores. Este tipo de materiais são usados numa variedade de dispositivos, como transístores, díodos e células solares. A física destes materiais envolve o estudo da movimentação e interação dos eletrões e das lacunas com a estrutura cristalina do material, e se existir, com as impurezas adicionadas ao mesmo. Daí que a estrutura de bandas é um conceito bastante importante e fundamental na física dos semicondutores, pois descreve como a energia dos eletrões e das lacunas está distribuída num material semicondutor. Ora, o seu estudo é essencial para compreender as várias propriedades do material, tais como elétricas e óticas, e também é crucial no desenvolvimento de dispositivos eletrónicos e óticos mais avançados.

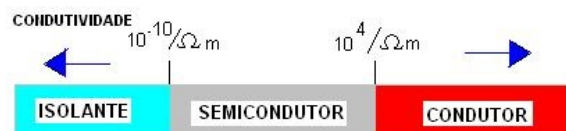


Figure 1: Condutividade dos materiais isoladores, semicondutores e condutores.

Mas então o que é a estrutura de bandas de um material semicondutor? É a distribuição de energia dos estados eletrónicos disponíveis no material e é determinada pela configuração eletrónica do material, bem como pela sua estrutura cristalina.

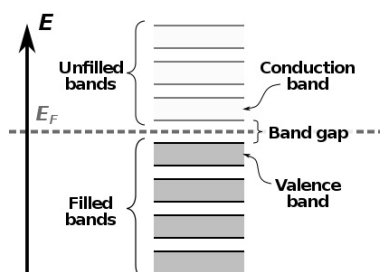


Figure 2: Exemplo de uma estrutura de bandas.



Tal como se vê na figura, existem duas bandas importantes: a **banda de valência**, que corresponde à banda com energia mais elevada que está parcialmente ocupada com elétrons a uma temperatura de $T = 0\text{K}$; a **banda de condução** é a banda com energia mais baixa que está parcialmente vazia, ou seja, sem elétrons, à mesma temperatura. Já a **banda de gap** é a variação de energia entre a banda de valência e a banda de condução, onde não existe quaisquer estados eletrônicos disponíveis. Ora, esta distribuição permite que, num material semiconductor, os elétrons possam ser facilmente excitados da banda de valência para a de condução, permitindo assim que o material conduza corrente elétrica.

Relembrando que os elétrons e as lacunas são os dois portadores de carga existentes num material semiconductor, e são estes que permitem a existência de corrente elétrica. Enquanto que os elétrons possuem carga negativa, as lacunas possuem carga positiva, sendo basicamente a *ausência do elétron*. Completando o que eu disse em cima, ficamos com, a $T = 0\text{K}$: a banda de valência é a banda de energia preenchida por elétrons; já a banda de condução é preenchida com lacunas, ou seja, é uma banda de energia "vazia" ou sem elétrons.

Além disso, a estrutura cristalina do material também pode ter um grande impacto na estrutura de bandas. No semiconductor GaAs , por exemplo, a estrutura cristalina é cúbica de face centrada, o que implica que os elétrons estão colocados de forma simétrica em torno do centro de cada célula cristalina. Se pensarmos bem, reparamos que isto tem um grande impacto na mobilidade dos elétrons e por isso na condutividade elétrica do material (devido ao Modelo de Drude).

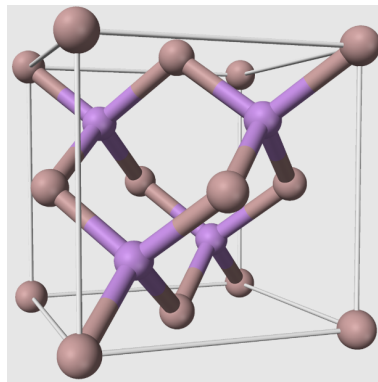


Figure 3: Estrutura Cristalina do semiconductor GaAs

Os métodos de cálculo da estrutura de bandas de um semiconductor normalmente baseiam-se em modelos teóricos semi-empíricos, que levam em conta as interações entre os elétrons e as lacunas no material, e apoiam-se na definição de alguns parâmetros de ajuste, cujo valor foi obtido por comparação do comportamento simulado com os resultados experimentais. Existem vários métodos para calcular esta estrutura de bandas nos semicondutores, mas neste trabalho irei falar apenas de um: Método do Pseudopotencial.

É óbvio que cada método tem as suas vantagens e desvantagens, e que o método mais apropriado ou o melhor método irá depender do sistema ou material que estamos a estudar.



3 Métodos de Cálculo da Estrutura de Bandas

Nesta secção, vai ser explorado o método referido anteriormente para calcular a estrutura de bandas de materiais semicondutores: o **método do Pseudopotencial**. Este método é amplamente utilizado no estudo da física dos semicondutores e também é fundamental para a compreensão de certos materiais utilizados em tecnologias avançadas.

3.1 Método do Pseudopotencial

O método do pseudopotencial é utilizado para calcular a estrutura de bandas de materiais semicondutores, onde a estrutura cristalina é complexa.

Sobre um dos eletrões de valência atua um **potencial atómico** $U(\vec{r})$, que para átomos com vários eletrões pode se tornar bastante complexo. A forma deste potencial atómico converge para o potencial de Coulomb $-e^2/2$, para distâncias suficientemente grandes, mas para as regiões das camadas de eletrões mais inferiores é desconhecida. Mas sabe-se que nestas regiões, a função de onda oscila rapidamente, mas este comportamento tem pouca importância para as propriedades do cristal (para as ligações químicas entre os átomos) nestas regiões.

Portanto, o Método do Pseudopotencial basicamente despreza este comportamento da função de onda nestas regiões mais interiores e utiliza potenciais fictícios, ou pseudopotenciais, para representar os efeitos dos núcleos dos átomos no movimento dos eletrões, e que corresponde à pseudo-função de onda de um átomo isolado. Este potencial fictício, ao contrário do potencial atómico falado anteriormente, é finito e estes pseudopotenciais são obtidos através da resolução de certas equações, que incluem informações sobre as interações eletrão-núcleo, e sobre as propriedades das orbitais atómicas.

Este método baseia-se na resolução da equação de Schrödinger para um sistema cristalino periódico, isto é, o potencial que é usado na equação de Schrödinger é substituído por um pseudopotencial, que é uma aproximação para o potencial real. Daí que esta equação fica da seguinte forma:

$$\frac{-\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E(\vec{k}) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

onde se tem os seguintes valores:

- \hbar é a constante de Planck;
- m_0 é a massa do eletrão;
- $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ é a pseudo-função de onda introduzida;
- $E(\vec{k})$ é a energia que queremos saber;
- $V(\vec{r})$ é o pseudopotencial, que é dado por: $V(\vec{r}) = \sum_j U_p(\vec{r} - \vec{R}_j)$, onde $U_p(\vec{r})$ é o potencial atómico real e $U_p(\vec{R}_j)$ é o potencial que atua no núcleo do átomo em questão;
- \vec{k} é o vetor de onda.



O pseudopotencial é construído de forma a reproduzir as propriedades físicas desejadas do material em questão, tais como a estrutura de bandas, e com a maior precisão possível. Daí que se começa por considerar estes pseudopotenciais como perturbações, o que por sua vez implica que se pode escrever a pseudo-função de onda como uma combinação linear de ondas planas:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}}(\vec{G}) |\vec{k} + \vec{G}\rangle$$

onde $c_{\vec{k}}(\vec{G})$ é uma constante que corresponde a um certo nó da rede recíproca.

Verifica-se que esta equação obedece ao *Teorema de Bloch* quando os vetores \vec{G} correspondem aos nós da rede recíproca, ou seja, $e^{i\vec{G}\vec{r}} = e^{i\vec{G}(\vec{r}+\vec{a})}$.

Portanto, se substituirmos isto na equação de Schrödinger escrita em cima, multiplicarmos por $\langle \vec{k} + \vec{G}' |$ e integrarmos sobre o volume do cristal, tem-se o seguinte:

$$\sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}}(\vec{G}) \left(\left(\frac{(\vec{k} + \vec{G})^2}{2m_0} - E(\vec{k}) \right) \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + \langle \vec{G}' | V(\vec{r}) | \vec{G} \rangle \right) = 0$$

Os valores de Energia $E(\vec{k})$ são determinados quando o determinante desta matriz é nulo. Podemos escrever esta equação para cada ponto pertencente à primeira zona de Brillouin. Na verdade, pode-se pensar nesta equação como um conjunto/sistema de equações homogêneas para os vários nós da rede recíproca.

Falta apenas saber como podemos calcular os elementos da matriz dados por $\langle \vec{G}' | V(\vec{r}) | \vec{G} \rangle$. Sabe-se que $|\vec{G}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{G}\vec{r}}$, onde N é o número de células unitárias no cristal. Então ficamos com:

$$V_{\vec{g}} = \langle \vec{G}' | V(\vec{r}) | \vec{G} \rangle = \left(\frac{1}{N} e^{-i\vec{g}\vec{R}_j} \right) \cdot \left(\frac{1}{V_{cu}} \int U_p(\vec{r}) e^{-i\vec{g}\vec{r}} d\vec{r} \right)$$

onde V_{cu} é o volume da célula unitária e \vec{g} é dado por $\vec{G}' - \vec{G}$.

Ora, resolvendo isto vai-se ter basicamente o seguinte:

$$V_{\vec{g}} = \sum_{\alpha} S_{\vec{g}}^{\alpha} U_{\vec{g}}^{\alpha}$$

onde os fatores são os seguintes:

- $S_{\vec{g}}^{\alpha}$, que é o **fator de forma** e basicamente contém a informação sobre a estrutura cristalina do material e é dada por:

$$S_{\vec{g}}^{\alpha} = \frac{1}{N} \sum_j e^{-i\vec{g}\vec{R}_j^{\alpha}}$$

Não esquecendo que \vec{R}_j é o vetorrespetivo da rede de Bravais do cristal e a soma é sobre as várias células unitárias.

- $U_{\vec{g}}^{\alpha}$, que é a componente de Fourier do pseudopotencial atómico.

Outra coisa importante de referir é o facto de que α serve para o caso em que o material é constituído por diferentes átomos, e por isso é necessário definir o fator de forma para cada



tipo de átomo. Mas no caso em que só se tem um tipo de átomo, ou seja, onde são todos iguais, então tem-se que:

$$V_{\vec{g}} = S_{\vec{g}} U_{\vec{g}}$$

Mas falta saber é como se pode calcular estas componentes de Fourier do pseudopotencial atômico? Ora, basicamente existem dois métodos para se obter estas componentes:

- considerá-las como parâmetros de ajuste, que são obtidas a partir de dados experimentais - método semi-empírico;
- escrevê-las de uma forma semi-analítica do pseudopotencial atômico - método ab initio.

Este último método permite ter resultados mais precisos atualmente (devido ao desenvolvimento tecnológico), mas é óbvio que é necessário sempre fazer uma verificação experimental. Daí que nenhum método é melhor do que o outro.

Por fim, é importante salientar também duas características deste método:

- a) não é necessário calcular todas as componentes de Fourier e os respectivos fatores de forma para podermos calcular então a estrutura de bandas do material. Isto é explicado pelo facto de que $V_{\vec{g}}$ diminui com g^{-2} , o que para uma certa distância no espaço recíproco pode ser possível descartar valores e mesmo assim conseguirmos obter bons resultados;
- b) por vezes estes pseudopotenciais atômicos podem ser comuns para certas substâncias, embora isto deva ser feito com atenção pois existem características de cada semicondutor que não podem ser descritos dentro da aproximação que é feita neste método e explicada anteriormente.

	Lattice constant (Å)	Cohesive energy (eV)	Bulk modulus (Mbar)
Silicon			
Calculated	5.45	4.84	0.98
Experimental	5.43	4.63	0.99
Germanium			
Calculated	5.66	4.26	0.73
Experimental	5.65	3.85	0.77
Diamond			
Calculated	3.60	8.10	4.33
Experimental	3.57	7.35	4.43

Figure 4: Valor do Pseudopotencial para diferentes materiais obtidos pelos dois métodos descritos em cima

4 Exemplo de Aplicação

Nesta penúltima secção, vai ser apresentado um exemplo prático da aplicação deste método do Pseudopotencial para calcular a estrutura de bandas de um material específico.



Irá ser considerado um cristal com uma estrutura cúbica de faces centradas (c.f.c.). Ora, isto pode ser um dos seguintes materiais: alumínio, cálcio, níquel, cobre, prata, ouro, platina, chumbo, entre outros.

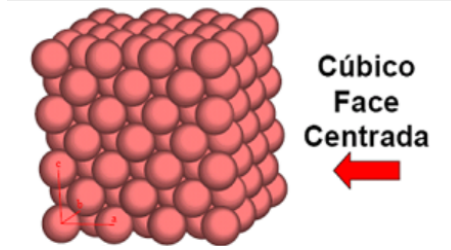


Figure 5: Cristal com a estrutura cúbica de faces centradas (c.f.c.).

A rede recíproca correspondente   a rede cúbica corpo-centrada (c.c.c.). Vai ser considerado que o centro do cubo é a origem da célula unitária da rede recíproca, tendo que os tais nós desta rede vão ser dados por:

- $\vec{g}_0 = \frac{2\pi}{a}(0, 0, 0)$
- $\vec{g}_3 = \frac{2\pi}{a}(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$
- $\vec{g}_4 = \frac{2\pi}{a}(\pm 2, 0, 0), \frac{2\pi}{a}(0, \pm 2, 0), \frac{2\pi}{a}(0, 0, \pm 2)$
- $\vec{g}_8 = \frac{2\pi}{a}(\pm 2, \pm 2, 0), \frac{2\pi}{a}(\pm 2, 0, \pm 2), \frac{2\pi}{a}(0, \pm 2, \pm 2)$
-

De forma a facilitar os cálculos, vamos considerar que queremos calcular as energias para o centro da zona de Brillouin. Utilizando as equações da secção anterior, vamos ter o seguinte:

$$\det \begin{pmatrix} -E(0) & V_{\vec{g}_3} & V_{\vec{g}_4} & \dots \\ \bar{V}_{\vec{g}_3} & \frac{\hbar^2 g_3^2}{2m_0} - E(0) & V_{\vec{g}_3} & \dots \\ \bar{V}_{\vec{g}_4} & \bar{V}_{\vec{g}_3} & \frac{\hbar^2 g_4^2}{2m_0} - E(0) & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} = 0$$

onde $\bar{V}_{\vec{g}}$ é o complexo conjugado de $V_{\vec{g}}$.

Calculando este determinante, sabendo os valores do pseudopotencial claro, saber mos o valor então do espectro de energia pretendido, ou seja, da estrutura de bandas.

Verificamos que estes elementos não diagonais v o alterar os valores da energia claro, que irão provocar um levantamento da degenerescência, tal como já acontecia na *Aproximação dos El tr es Quase Livres*.

5 Conclusão

O **Método do Pseudopotencial**   amplamente utilizado na simulação numérica da estrutura de bandas de materiais semicondutores, devido à capacidade de prever com pre-



cisão as propriedades dos elétrons em sólidos cristalinos. Além disso, este método também permite a realização de cálculos relativamente rápidos e com uma boa precisão, o que o torna uma ferramenta valiosa para o desenvolvimento de novos materiais semicondutores.

Em suma, podemos dizer que ele fornece bastante precisas e confiáveis e em comparação com outros métodos, tais como o **Método $\vec{k} \cdot \vec{p}$** , este é capaz de incluir as interações entre os elétrons e o potencial do material, que no fundo é o que torna as soluções mais precisas e realistas.

Além disso, o método do pseudopotencial pode ser aplicável a uma grande gama de materiais, ou seja, não apenas a materiais semicondutores, mas também a metais e isoladores, tornando-o assim uma ferramenta versátil e importante na investigação da física dos materiais.

Um dos trabalhos futuros seria analisar outro método para calcular a estrutura de bandas do material, tal como o Método $\vec{k} \cdot \vec{p}$, e depois comparar os resultados.

Referências

- [1] "Introduction to Solid State Physics" de Charles Kittel
- [2] "Theory of the Electronic Structure of Solids" de Walter A. Harrison
- [3] "Calculation of Electronic Band Structures and Fermi Surfaces" de John W. Wilkins, Jürgen L. Lyon-Caen, e Thomas A. Weber
- [4] "Física dos Semicondutores: Fundamentos, Aplicações e Nanoestruturas" de Mikhail I. Vasilevskiy e Isabel C. Ferreira