Teoria de Bandas – 2
Elétrons Quase Livres

Introdução

- O modelo de elétrons livres fornece alguns resultados interessantes, mas existem pontos não explicados.

- Num sólido periódico, as funções de onda eletrônicas têm essa mesma periodicidade.

- Como consequência, surgem bandas de energia, e pode haver intervalos de energia separando estas bandas. São os *gaps* de energia.

- Os elétrons não podem ter energias nas regiões dos gaps.

Introdução

- Dependendo do valor dos gaps, e do preenchimento das bandas, o material é isolante, semicondutor ou condutor.

- Se as bandas são totalmente preenchidas ou vazias, temos um isolante.

- Se o preenchimento das bandas está entre algo como 10 % e 90 %, temos um condutor.

- Fora destes limites, temos um semicondutor.

Introdução

- Por que há gaps? Considere um sólido periódico 1D, onde a 1ª ZB fica na região $[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$.

- Vetores recíprocos nessa rede são dados por

$$K = \frac{2\pi n}{a}$$

- Condição de Laue:

$$\vec{k} \cdot \hat{K} = \frac{1}{2} K$$

Introdução

- Nesta rede 1D, na condição de difração, temos

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

- Logo, nos limites da 1ª ZB, onde

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

- a condição de Laue é satisfeita. Sendo assim, elétrons que tenham esse vetor de onda são refletidos de volta para dentro da 1ª ZB, resultando em ondas estacionárias.

Introdução

- Estas ondas são da forma

$$\psi_+ \propto 2\cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) \quad , \qquad \psi_- \propto 2i\ \text{sen}\ \left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

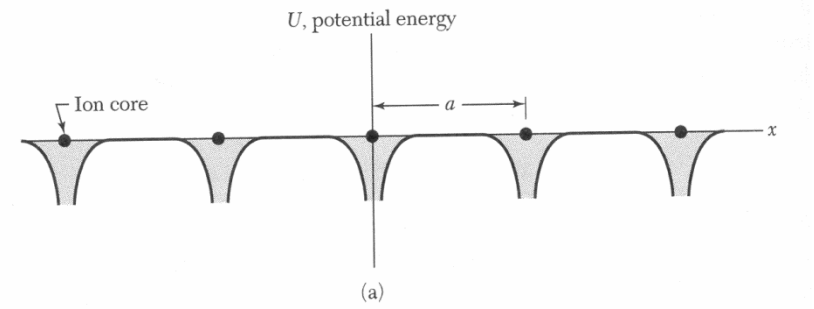
- As formas acima fazem com que os elétrons tenham probabilidades diferentes para locais diferentes, resultando em energias potenciais diferentes.

- Densidade de probabilidade:

$$\varrho(x) = \psi^*\psi = |\psi|^2$$

Introdução

- Os caroços iônicos geram um potencial periódico, como na figura.



- Onda plana: dada por e^{ikx}. Densidade de probabilidade:

$$\varrho(x) = e^{-ikx}e^{ikx} = 1$$

- Não há acúmulo de carga em nenhum ponto.

Introdução

- Para a função de onda ψ^+, a densidade de probabilidade fica

$$\varrho_+(x) = \psi_+^* \psi_+ \propto \cos^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

- Ocorrem máximos em $x = 0, \pm a, \pm 2a, \ldots \rightarrow$ locais dos íons positivos.

- Elétrons ficam localizados nos locais onde o potencial elétrico positivo é alto, resultando numa energia potencial negativa e pequena.

Introdução

- Para a função de onda ψ^{-}, a densidade de probabilidade fica

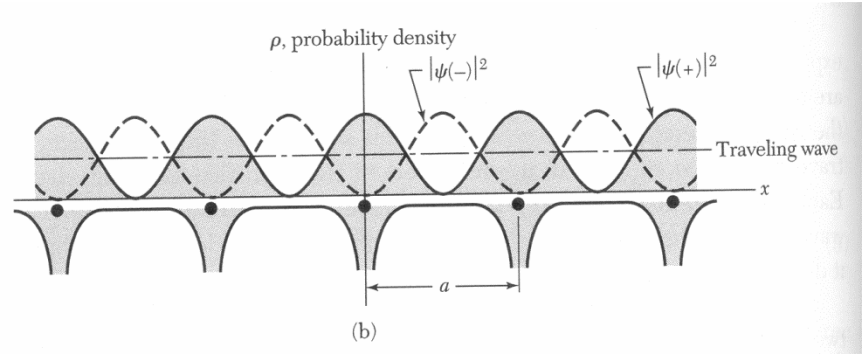
$$\varrho_{-}(x) = \psi_{-}^{*}\psi_{-} \propto \text{sen}^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

- Ocorrem mínimos em $x = 0, \pm a, \pm 2a, \ldots \rightarrow$ locais dos íons positivos.

- Os máximos de probabilidade ocorrem entre os íons.

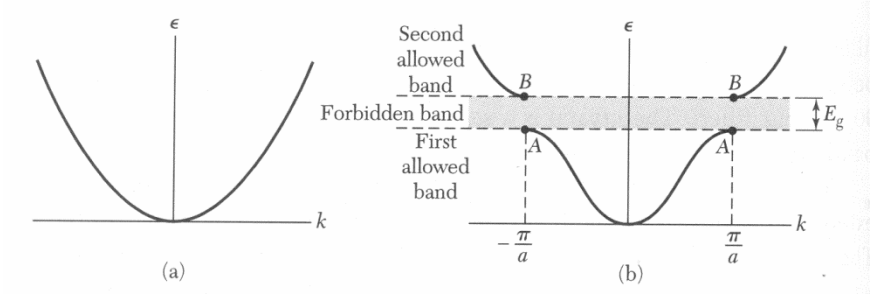
Introdução

- Elétrons ficam localizados nos locais onde o potencial elétrico positivo é baixo ou nulo, resultando numa energia potencial maior que nos dois casos anteriores.



Introdução

- Estas diferenças entre as energias potenciais geram diferenças nas energias totais para as funções $\psi_{\pm}(x) \rightarrow$ gap de energia na borda da ZB.



- Vamos investigar o problema em mais detalhes.

Elétrons de Bloch

- Os elétrons numa estrutura periódica ficam sujeitos a um potencial periódico, de modo que

$$\boxed{U(\vec{r}+\vec{R}) = U(\vec{r})}$$

- $\vec{R}$: qualquer vetor da rede de Bravais.
- Hamiltoniana do sistema:

$$\boxed{\mathcal{H}\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})\right]\psi = \mathcal{E}\psi}$$

- onde $U(\vec{r})$ é o potencial periódico.

Elétrons de Bloch

- Elétrons descritos pela equação acima: elétrons de Bloch.
- Elétrons livres: caso particular de elétrons de Bloch quando $U(\vec{r}) = 0$.
- Soluções de Bloch $\psi(\vec{r})$: descrevem elétrons de Bloch e são autofunções (autovetores) do operador $\mathcal{H}$ com autovalor $\mathcal{E}$.

Teorema de Bloch

- Os autovetores ψ da hamiltoniana apresentada acima, onde $U(\vec{r})$ é periódica para qualquer vetor $\vec{R}$ da rede de Bravais são dados por

$$\boxed{\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\, u_{n\vec{k}}(\vec{r})}$$

- onde $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \rightarrow$ onda plana (elétron livre) e $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ segue

$$\boxed{u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r})}$$

Teorema de Bloch

- Outro modo de escrever o teorema (demonstrar equivalência):

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

- Demonstração 1: quadro.

- Condições de contorno: Born – von Karman. Nesse caso, supor N_i células unitárias na direção definida por $\vec{a}_i$. Então,

$$\psi(\vec{r}+N_i\vec{a}_i) = \psi(\vec{r}) \ , \qquad i = 1, \dots, 3$$

Elétrons de Bloch

- Há $N = N_1 N_2 N_3$ células primitivas no sólido. Das equações anteriores, temos

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{iN_i \vec{k}\cdot\vec{a}_i}\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

- Logo,

$$e^{iN_i \vec{k}\cdot\vec{a}_i} = 1$$

- Mas,

$$\vec{k} = x_1\vec{b}_1 + x_2\vec{b}_2 + x_3\vec{b}_3$$

Elétrons de Bloch

- Com isso, os valores de $\vec{k}$ são:

$$\vec{k} = \frac{m_1}{N_1}\vec{b}_1 + \frac{m_2}{N_2}\vec{b}_2 + \frac{m_3}{N_3}\vec{b}_3$$

- Cada possível $\vec{k}$ ocupa um volume

$$v_k = \frac{\vec{b}_1}{N_1} \cdot \frac{\vec{b}_2}{N_2} \times \frac{\vec{b}_3}{N_3} = \frac{1}{N}\ \vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \times \vec{b}_3$$

- Note que o volume da célula primitiva na rede recíproca vale

$$V_k = \vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \times \vec{b}_3$$

Elétrons de Bloch

- Assim, o número de valores possíveis para $\vec{k}$ numa célula primitiva (1ª ZB) vale

$$\boxed{\frac{V_k}{v_k} = N}$$

- Note que N é também o número de pontos de rede. $N \sim 10^{23}$.

- Relação com rede real (volume v da célula primitiva):

$$\boxed{v_k = \frac{1}{N}\,\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \times \vec{b}_3 = \frac{1}{N}\frac{(2\pi)^3}{v} = \frac{(2\pi)^3}{V}}$$

Elétrons de Bloch

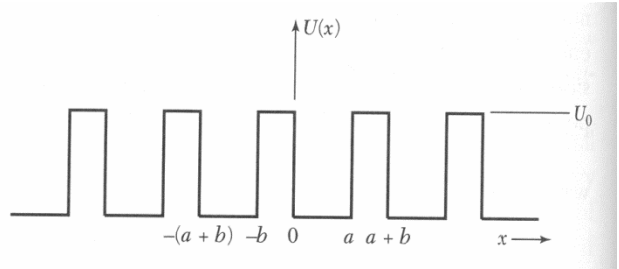
- Densidade de estados:

$$\boxed{\mathcal{D}(\vec{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3}}$$

- Igual a elétrons livres.

Modelo de Kronig-Penney

- Exemplo de potencial periódico 1D: modelo de Kronig-Penney: sucessão periódica de poços finitos.



- Região $0 \leq x \leq a$: equação de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = \mathcal{E}\psi$$

Modelo de Kronig-Penney

- Definindo-se

$$Z = \sqrt{\frac{2m\mathcal{E}}{m}} \quad , \qquad \mathcal{E} = \frac{\hbar^2 Z^2}{2m}$$

- temos soluções

$$\psi_1(x) = Ae^{iZx} + Be^{-iZx} \quad , \qquad 0 \leq x \leq a$$

Modelo de Kronig-Penney

- Região $-b \leq x \leq 0$: equação de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + U_0 = \mathcal{E}\psi$$

- Definindo-se

$$Q = \sqrt{\frac{2m(U_0 - \mathcal{E})}{m}}\ , \qquad U_0 - \mathcal{E} = \frac{\hbar^2 Q^2}{2m}$$

- temos soluções

$$\psi_2(x) = Ce^{Qx} + De^{-Qx}\ , \qquad -b \leq x \leq 0$$

Modelo de Kronig-Penney

- As soluções devem seguir o teorema de Bloch, ou seja,

$$\psi\big(x+(a+b)\big)=e^{ik(a+b)}\psi(x)$$

- Considerando as continuidades de ψ e $\frac{d\psi}{dx}$ em $x=0$ e $x=a$, temos

$$A+B=C+D\ ,\qquad iZ(A-B)=Q(C-D)\ ,\qquad x=0$$

$$Ae^{iZa}+Be^{-iZa}=e^{ik(a+b)}\big(Ce^{-Qb}+De^{Qb}\big)$$

$$iZ\big(Ae^{iZa}-Be^{-iZa}\big)=Qe^{ik(a+b)}\big(Ce^{-Qb}-De^{Qb}\big)$$

Modelo de Kronig-Penney

- Resolvendo o sistema de equações, chega-se a

$$\frac{Q^2 - Z^2}{2QZ} \operatorname{senh}(Qb) \operatorname{sen}(Za) + \cosh(Qb)\cos(Za) = \cos[k(a+b)]$$

- Vamos definir $P = \frac{Q^2 ab}{2}$

- Considerando os limites $b \to 0$ e $U_0 \to \infty$, com P fixo, temos uma sucessão de funções delta como potencial.

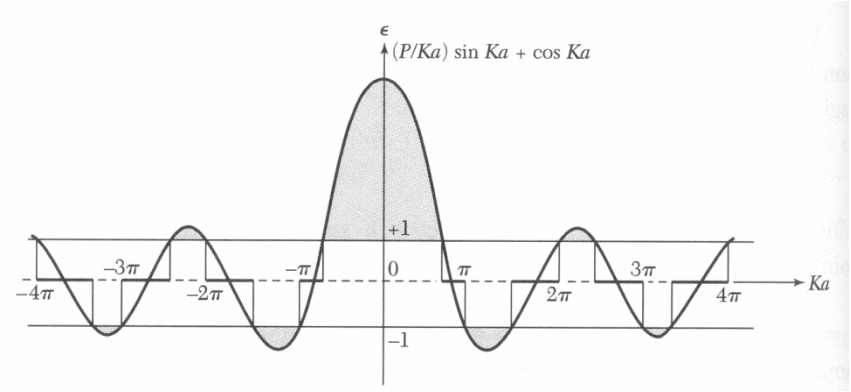
Modelo de Kronig-Penney

- Nesse caso, a condição entre os parâmetros é

$$\frac{P}{Za}\,\text{sen}\,(Za) + \cos(Za) = \cos(ka)$$

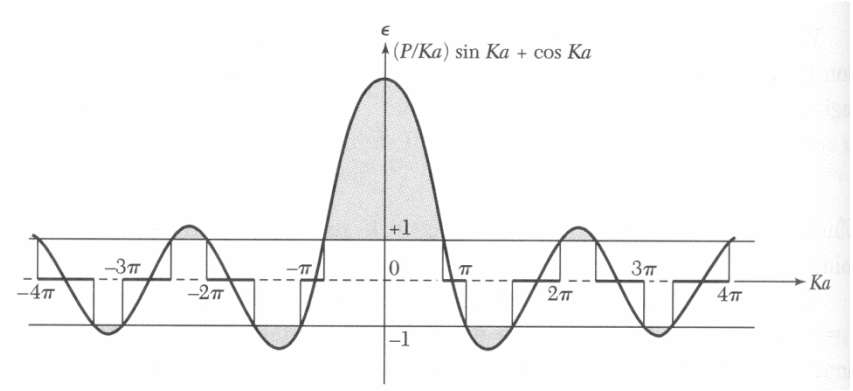
- Só há solução na faixa $-1 \leq \cos(ka) \leq 1$.

- Um dado P fixa o valor de $\mathcal{E}$.
- Se há solução para esse P, temos o(s) valor(es) de k correspondentes.

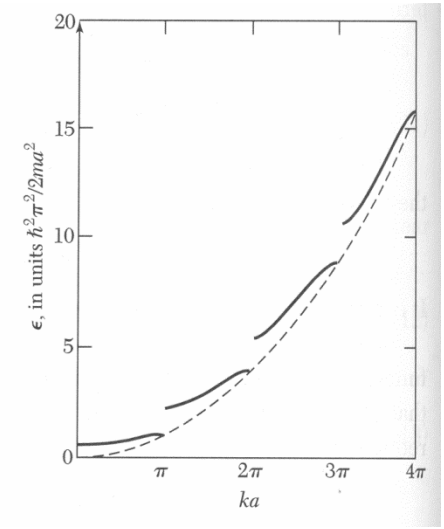


Modelo de Kronig-Penney

- Há valores de $\mathcal{E}$ não acessíveis nas bordas das ZB → gaps.

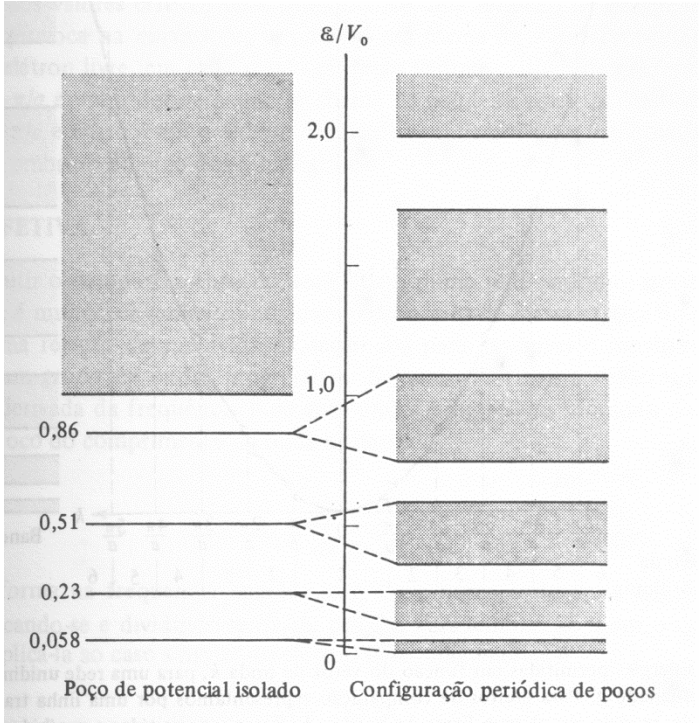


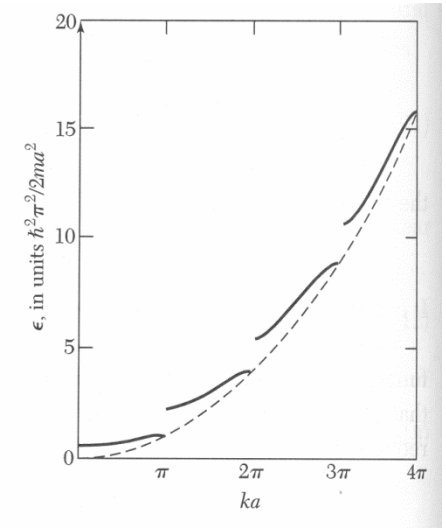
$$\frac{P}{Za}\ \text{sen}\ (Za) + \cos(Za) = \cos(ka)$$



Modelo de Kronig-Penney

- Comparação entre um poço finito e uma sucessão periódica de poços





Equação Central e T. de Bloch

- Vamos obter outra relação que permite provar o teorema de Bloch, além de reescrever a equação de Schrödinger.

- Solução em série de Fourier:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

- $\vec{q}$: vetores permitidos pelas condições Born – von Karman.
- Na 1ª ZB, $\vec{q} = \vec{k}$.

Equação Central e T. de Bloch

- Potencial é periódico. Em série,

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} U_{\vec{K}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$$

- onde

$$U_{\vec{K}} = \frac{1}{v}\int_{\text{celula}} U(\vec{r}) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}}\, dv$$

- Por hipótese, $U_0 = 0$, além disso, como U é real,

$$U^*_{\vec{K}} = U_{-\vec{K}}$$

Equação Central e T. de Bloch

- Se $U(\vec{r})$ tiver simetria de inversão, $U_{\vec{K}}$ é real.
- Calculamos agora

$$\frac{p^2}{2m}\,\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\left[\sum_{\vec{q}} c_{\vec{q}}\, e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}\right] = \sum_{\vec{q}} \frac{\hbar^2 q^2}{2m}\, c_{\vec{q}}\, e^{i\vec{q}\cdot\vec{\mathrm{r}}}$$

- e

$$U\psi = \sum_{\vec{K},\vec{q}} U_{\vec{K}} c_{\vec{q}}\, e^{i\left(\vec{K}+\vec{q}\right)\cdot\vec{r}}$$

Equação Central e T. de Bloch

- Definindo $\vec{q}' = \vec{K} + \vec{q}$ e manipulando, chega-se a

$$U\psi = \sum_{\vec{K},\vec{q}} U_{\vec{K}} c_{\vec{q}-\vec{K}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

- Substituindo na eq. de Schrödinger, obtém-se a equação central, dada por

$$\left(\frac{\hbar^2 q^2}{2m} - \mathcal{E}\right) c_{\vec{q}} + \sum_{\vec{K}} U_{\vec{K}} c_{\vec{q}-\vec{K}} = 0$$

Equação Central e T. de Bloch

- Na 1ª ZB, $\vec{q} = \vec{k}$, e ficamos com

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mathcal{E}\right) c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{K}} U_{\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}} = 0$$

- Fora da 1ª ZB, introduzimos um $\vec{K}'$ tal que obtemos

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}\left(\vec{k} - \vec{K}'\right)^2 - \mathcal{E}\right) c_{\vec{k}-\vec{K}'} + \sum_{\vec{K}} U_{\vec{K}-\vec{K}'} c_{\vec{k}-\vec{K}} = 0$$

- onde $\vec{k}$ está na 1ª ZB.

Equação Central e T. de Bloch

- Para um dado $\vec{k}$ na 1ª ZB, os coeficientes $c_{\vec{k}-\vec{K}'}$ envolvem vetores $\vec{q}$ que diferem de $\vec{k}$ por um vetor da rede recíproca.

- Há N valores de $\vec{k}$ na 1ª ZB $\Rightarrow$ N problemas independentes.

- Soluções:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}} e^{i(\vec{k}-\vec{K})\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left(\sum_{\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} \right)$$

Bandas de Energia

- Com isso, a função $u(\vec{r})$ do teorema de Bloch fica

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{k}-\vec{K}} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}}$$

- Obs.:
  1. $\vec{k}$ não é dado por $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$ para elétrons de Bloch pois $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ não é autoestado de $\vec{p}$ (verificar) ($\psi_{\vec{k}}$ é de $\mathcal{H}$). $\hbar\vec{k}$ é o momento cristalino do elétron de Bloch.
  2. Para um dado $\vec{k}$, há diversas soluções para $\mathcal{E}$, o que dá origem ao índice *n* em $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$. Então, $\mathcal{E} = \mathcal{E}_n(\vec{k})$.

Bandas de Energia

3. Se $\vec{k}$ não está restrito à 1ª ZB, então deve ocorrer

$$\psi_{n,\vec{k}+\vec{K}} = \psi_{n\vec{k}} \ , \qquad \mathcal{E}_n\left(\vec{k}+\vec{K}\right) = \mathcal{E}_n\left(\vec{k}\right)$$

4. Os níveis de energia têm a periodicidade da rede, e formam as bandas do sólido. $\mathcal{E}_n(\vec{k})$ são funções periódicas e contínuas de $\vec{k}$, de modo que têm máximos e mínimos.

Bandas de Energia

5. A velocidade média eletrônica num dado nível é dada por

$$v_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \mathcal{E}_n(\vec{k})$$

6. Com isso, apesar da interação com a rede, os elétrons se movem sem degradar sua velocidade média, que é alterada por impurezas, defeitos, etc, não pela rede em si.

Bandas de Energia

- O preenchimento das bandas no estado fundamental de N elétrons de Bloch é feito de forma similar ao caso de elétrons livres. Os índices n e $\vec{k}$ representam os elétrons.

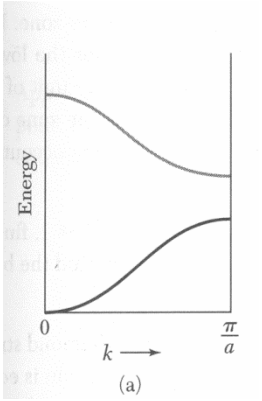
- Por hipótese, consideramos $\vec{k}$ na 1ª ZB, para evitar repetição. Há, então, duas situações.

- Algumas bandas ficam totalmente vazias enquanto outras ficam totalmente preenchidas. Nesse caso, a diferença de energia entre o topo da mais alta banda preenchida e a base da banda vazia imediatamente superior é o gap E_g de energia.

Bandas de Energia

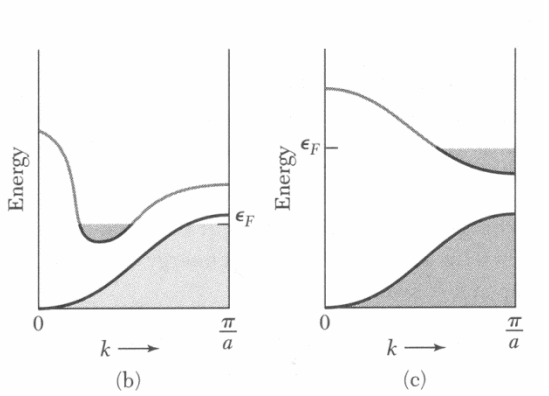
- Se $E_g \gg k_B T$, temos um isolante. Se $E_g \sim k_B T$, temos um semicondutor intrínseco.

- Como o número de níveis numa banda é igual ao número de células primitivas, e como cada nível acomoda dois elétrons, se o número de elétrons na célula primitiva é par, então nesses casos pode ocorrer um gap de energia.



Bandas de Energia

- Se algumas bandas ficam parcialmente preenchidas, é possível ter um metal ou semimetal. Nesse caso, a energia do elétron mais energético (energia de Fermi) fica no intervalo entre bandas ou intrabanda.

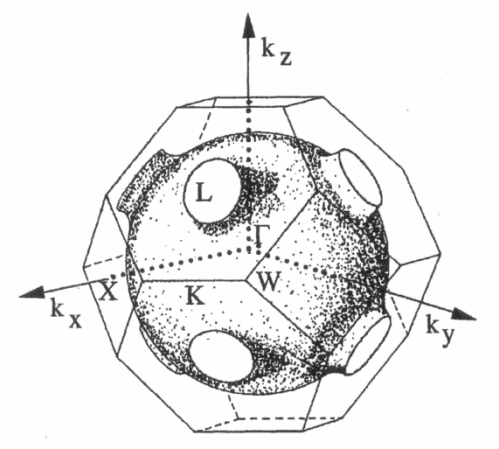


- Há uma superfície de energia que separa os níveis preenchidos dos vazios, que é a superfície de Fermi (análogo à esfera de Fermi para elétrons livres), dada matematicamente por

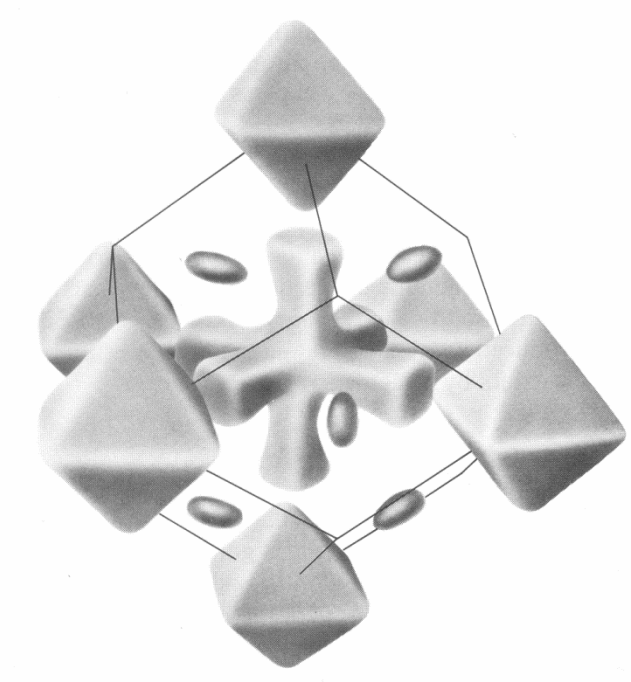
$$\boxed{\mathcal{E}_n(\vec{k}) = E_F}$$

Bandas de Energia

- Se existe uma superfície de Fermi, o sólido é metálico.



Cu (FCC)



W (BCC)

Bandas de Energia

- Vamos agora investigar dois casos importantes.
- Começamos com elétrons livres, onde $U = 0$ e $U_{\vec{K}} = 0$. A equação central fica

$$\boxed{\left(\mathcal{E}^0_{\vec{k}-\vec{K}'} - \mathcal{E}\right) c_{\vec{k}-\vec{K}'} = 0}$$

- onde

$$\boxed{\mathcal{E}^0_{\vec{k}-\vec{K}'} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\vec{k} - \vec{K}'\right)^2 \ , \qquad \mathcal{E}^0_{\vec{q}} = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}}$$

- $\mathcal{E}^0$ é a energia de um nível para elétron livre.

Bandas de Energia

- Para cada $\vec{K}'$, há duas opções:
  1. $c_{\vec{k}-\vec{K}'} = 0$. Nesse caso, o termo associado a esse coeficiente não aparece em $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$.
  2. $\mathcal{E} = \mathcal{E}^0_{\vec{k}-\vec{K}'}$. Esse caso ocorre apenas uma vez, a menos que alguns valores de $\vec{K}'$ correspondam ao mesmo $\mathcal{E}^0_{\vec{k}-\vec{K}'}$, ou seja, o nível é degenerado.
  3. As funções de onda ficam, nesse caso, ondas planas, dadas por

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \propto e^{i(\vec{k}-\vec{K}')\cdot\vec{r}}$$

Bandas de Energia

- Outro caso importante: $U_{\vec{K}}$ não é nulo, mas é muito pequeno, e os elétrons estão sujeitos a um potencial fraco. Temos novamente dois casos.

- No primeiro caso, para um dado $\vec{k}$, considere um vetor recíproco $\vec{K}_1$ tal que a energia $\mathcal{E}^0_{\vec{k}-\vec{K}_1}$ para elétrons livres é bem diferente dos valores $\mathcal{E}^0_{\vec{k}-\vec{K}}$ para outros $\vec{K}$ quando comparado com os valores de $U_{\vec{K}}$ (ou U, em geral), ou seja,

$$\left|\mathcal{E}^0_{\vec{k}-\vec{K}_1} - \mathcal{E}^0_{\vec{k}-\vec{K}}\right| \gg U \ , \qquad \forall \vec{K} \neq \vec{K}_1$$

Bandas de Energia

- Queremos investigar o entorno do nível $\mathcal{E} = \mathcal{E}^0_{\vec{k}-\vec{K}_1}$ com $c_{\vec{k}-\vec{K}} = 0$ pois $\vec{K} \neq \vec{K}'$. A equação central fica

$$\left(\mathcal{E} - \mathcal{E}^0_{\vec{k}-\vec{K}_1}\right) c_{\vec{k}-\vec{K}_1} = \sum_{\vec{K}} U_{\vec{K}-\vec{K}_1} c_{\vec{k}-\vec{K}}$$

- Temos, também, da equação central, com $\vec{K}' \neq \vec{K}_1$,

$$\left(\mathcal{E} - \mathcal{E}^0_{\vec{k}-\vec{K}'}\right) c_{\vec{k}-\vec{K}'} = \sum_{\vec{K}} U_{\vec{K}-\vec{K}'} c_{\vec{k}-\vec{K}} = U_{\vec{K}_1-\vec{K}'} c_{\vec{k}-\vec{K}_1} + \sum_{\vec{K}\neq\vec{K}_1} U_{\vec{K}-\vec{K}'} c_{\vec{k}-\vec{K}}$$

Bandas de Energia

- ou,

$$c_{\vec{k}-\vec{K}'} = \frac{U_{\vec{K}_1-\vec{K}'} c_{\vec{k}-\vec{K}_1}}{\mathcal{E} - \mathcal{E}^0_{\vec{k}-\vec{K}'}} + \sum_{\vec{K}\neq\vec{K}_1} \frac{U_{\vec{K}-\vec{K}'} c_{\vec{k}-\vec{K}}}{\mathcal{E} - \mathcal{E}^0_{\vec{k}-\vec{K}'}}$$

- $c_{\vec{k}-\vec{K}} \sim 0$ para $\vec{K} \neq \vec{K}_1$, logo $c_{\vec{k}-\vec{K}'} \sim \mathcal{O}(U)$, e então (quadro),

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0_{\vec{k}-\vec{K}_1} + \sum_{\vec{K}} \frac{\left|U_{\vec{K}-\vec{K}_1}\right|^2}{\mathcal{E}^0_{\vec{k}-\vec{K}_1} - \mathcal{E}^0_{\vec{k}-\vec{K}}} + \mathcal{O}(U^3)$$

- A correção dos níveis não degenerados é de 2ª ordem em *U*.

Bandas de Energia

- Considere agora um dado $\vec{k}$ e m vetores $\vec{K}_1, \vec{K}_2, \ldots, \vec{K}_m$ onde

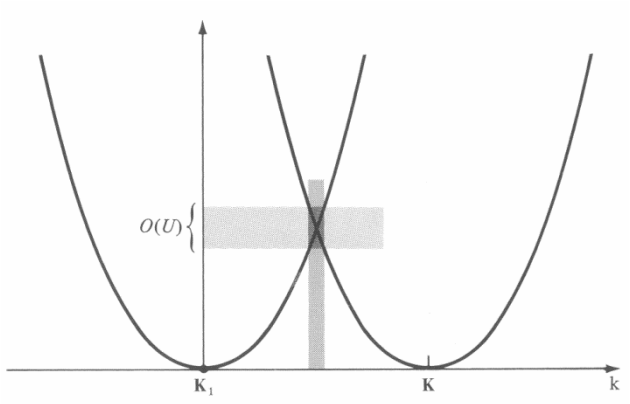
$$\left|\mathcal{E}^0_{\vec{k}-\vec{K}_i} - \mathcal{E}^0_{\vec{k}-\vec{K}_j}\right| \sim \mathcal{O}(U) \quad \text{e} \quad \left|\mathcal{E}^0_{\vec{k}-\vec{K}} - \mathcal{E}^0_{\vec{k}-\vec{K}_j}\right| \gg U \ , \qquad \vec{K} \neq \vec{K}_j$$

- Neste caso, desenvolvendo chega-se a (quadro)

$$\left(\mathcal{E} - \mathcal{E}^0_{\vec{k}-\vec{K}_i}\right) c_{\vec{k}-\vec{K}_i} = \sum_j U_{\vec{K}_j-\vec{K}_i} c_{\vec{k}-\vec{K}_j} \ , \qquad i = 1, \ldots, m$$

Bandas de Energia

- Caso particular: dois níveis eletrônicos próximos entre si, com uma diferença $\sim \mathcal{O}(U)$, mas muito longe de outros níveis.



Bandas de Energia

- Neste caso, desenvolvendo chega-se a (quadro)

$$\boxed{\left(\mathcal{E}-\mathcal{E}^0_{\vec{q}}\right)c_{\vec{q}}=U_{\vec{K}}c_{\vec{q}-\vec{K}}}$$

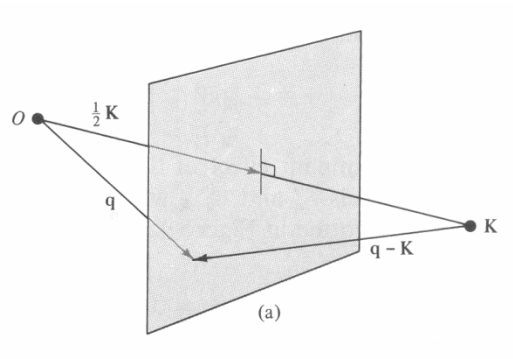
$$\boxed{\left(\mathcal{E}-\mathcal{E}^0_{\vec{q}-\vec{K}}\right)c_{\vec{q}-\vec{K}}=U_{-\vec{K}}c_{\vec{q}}=U^*_{\vec{K}}c_{\vec{q}}}$$

- Devemos ter $\mathcal{E}^0_{\vec{q}} \approx \mathcal{E}^0_{\vec{q}-\vec{K}}$, pois os níveis estão próximos entre si, e também $\left|\mathcal{E}^0_{\vec{q}}-\mathcal{E}^0_{\vec{q}-\vec{K}'}\right| \gg U$, para $\vec{K}' \neq 0, \vec{K}$.

Bandas de Energia

- Para ocorrer $\mathcal{E}^0_{\vec{q}} = \mathcal{E}^0_{\vec{q}-\vec{K}}$, deve ocorrer $\boxed{|\vec{q}| = |\vec{q} - \vec{K}|}$

- Portanto, $\vec{q}$ deve terminar num plano de Bragg, que é um plano que bissecta $\vec{K}$, correspondendo ao limite da 1ª ZB.



Bandas de Energia

- Quando dois níveis eletrônicos estão próximos entre si, isso ocorre perto da fronteira da ZB.
- Estes níveis são os mais afetados pelo potencial fraco.
- Apenas na fronteira da ZB a diferença entre elétrons livres e elétrons de Bloch tornam-se relevantes.
- Apenas na fronteira da ZB o potencial realmente importa.

Bandas de Energia

- Para obter $\mathcal{E}$, devemos resolver

$$\begin{vmatrix} \mathcal{E} - \mathcal{E}^0_{\vec{q}} & -U_{\vec{K}} \\ -U^*_{\vec{K}} & \mathcal{E} - \mathcal{E}^0_{\vec{q}-\vec{K}} \end{vmatrix} = 0$$

- Então (quadro),

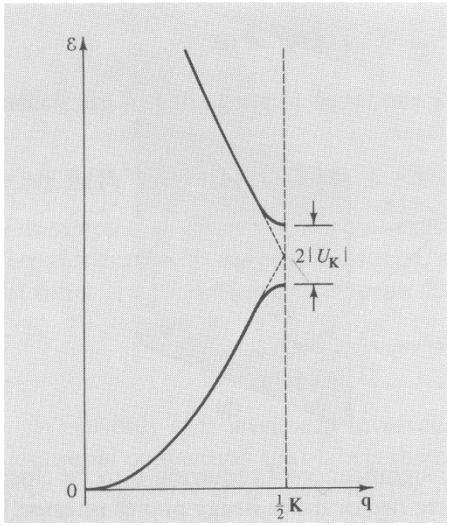
$$\mathcal{E} = \frac{\mathcal{E}^0_{\vec{q}} + \mathcal{E}^0_{\vec{q}-\vec{K}}}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{\left(\mathcal{E}^0_{\vec{q}} - \mathcal{E}^0_{\vec{q}-\vec{K}}\right)^2 + 4\left|U_{\vec{K}}\right|^2}$$

Bandas de Energia

- Exatamente na 1ª ZB ($|\vec{q} = |\vec{q} - \vec{K}$), temos

$$\boxed{\mathcal{E}_{\vec{q}} = \mathcal{E}^0_{\vec{q}} \pm |U_{\vec{K}}|}$$

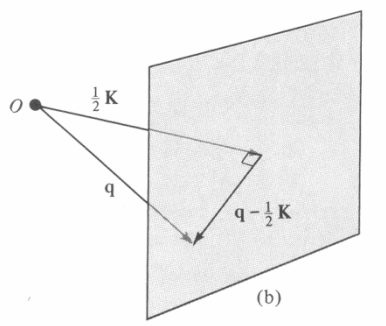
- No plano de Bragg, a diferença entre níveis vale $2\left|U_{\vec{K}}\right|$.



- Em 1D, introduzimos a variável

$$\boxed{\tilde{K} = q - \frac{K}{2}}$$

- que mede o afastamento do plano



Bandas de Energia

- Com isso, desenvolvendo chega-se a (quadro)

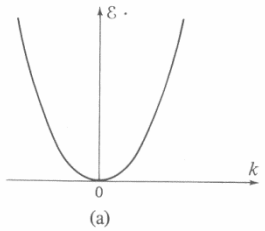
$$\mathcal{E}_+ = \mathcal{E}^0_{K/2} + |U_K| + \frac{\hbar^2 \widetilde{K}^2}{2m}\left(1 + \frac{2\mathcal{E}^0_{K/2}}{|U_K|}\right)$$

$$\mathcal{E}_- = \mathcal{E}^0_{K/2} - |U_K| + \frac{\hbar^2 \widetilde{K}^2}{2m}\left(1 - \frac{2\mathcal{E}^0_{K/2}}{|U_K|}\right)$$

Bandas de Energia

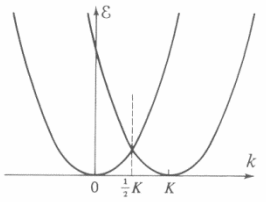
- Representação (1D):

A. Desenha-se um nível de elétron livre



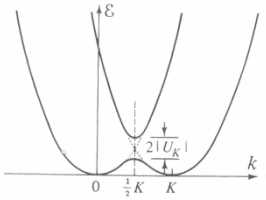
(a)

B. Outro nível de elétron livre é colocado em K



(b)

C. Separa-se a degenerescência em $\frac{K}{2}$

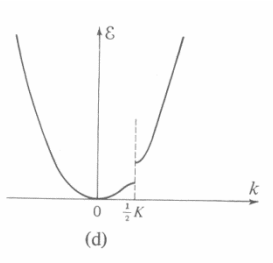


(c)

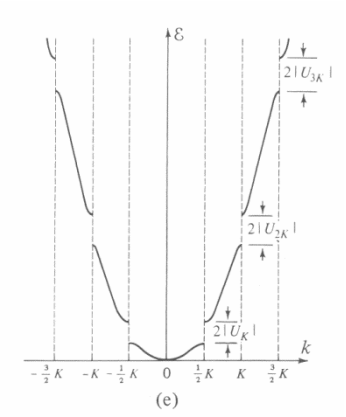
Bandas de Energia

D. Representação da distorção no nível de elétron livre.

E. Efeito das outras ZBs no nível de elétron livre. Note o surgimento dos outros gaps associados aos outros vetores da rede recíproca. Esse modo de apresentar chama-se esquema de zona estendida.



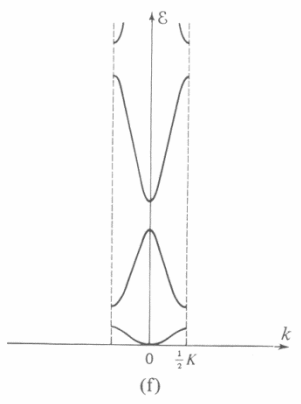
(d)



(e)

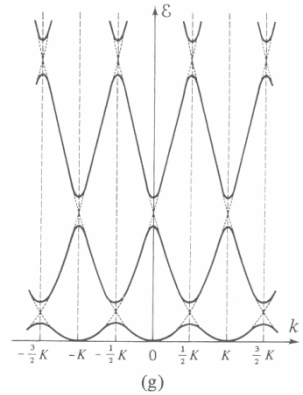
Bandas de Energia

F. Níveis apresentados no esquema de zona reduzida, onde os vetores *k* possíveis são apresentados apenas na 1ª ZB, após uma translação apropriada.



(f)

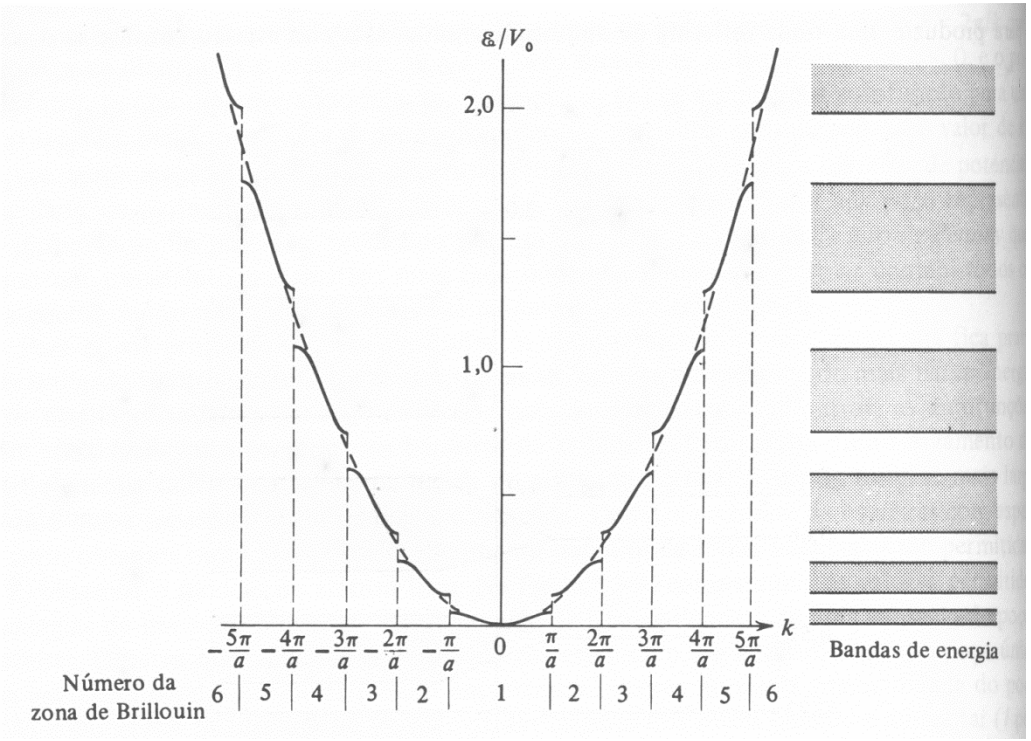
G. Níveis apresentados no esquema de zona repetida, explicitando a periodicidade dos níveis.



(g)

Bandas de Energia

- Comparação entre o esquema de zona estendida e bandas.



Bandas de Energia

- Note que, se $U_K = 0$ para um dado K, não há descontinuidade nas bandas em $k = \frac{K}{2}$, e não aparece um gap na fronteira dessa ZB.

- Quando elétrons em bandas de energias ficam sujeitos a campos externos, é interessante introduzir a ideia de massa efetiva m^* ou m_{ef}, que é particularmente importante no estudo de semicondutores.

- Considere inicialmente a velocidade de grupo do elétron, dada por

$$\boxed{v_g = \frac{d\omega}{dk}}$$

Massa Efetiva

- Podemos associar uma energia $\mathcal{E}$ à frequência ω, mediante $\mathcal{E} = \hbar\omega$. Então,

$$\boxed{v_g = \frac{1}{\hbar}\frac{d\mathcal{E}}{dk}}$$

- Generalizando:

$$\boxed{\vec{v}_g = \frac{1}{\hbar}\,\nabla_{\vec{k}}\mathcal{E}(\vec{k})}$$

- Ao aplicar um campo elétrico sobre um elétron, durante um tempo dt, executando um deslocamento $d\vec{\ell}$, realiza-se um trabalho

$$\boxed{dW = -eEd\ell = -eEv_g dt}$$

Massa Efetiva

- Podemos escrever, também,

$$\boxed{d\mathcal{E} = \frac{d\mathcal{E}}{dk}\, dk = \hbar v_g\, dk}$$

- O trabalho transferido ao elétron varia sua energia pelo mesmo valor, de onde sai

$$\boxed{\frac{dk}{dt} = -\frac{eE}{\hbar}}$$

- E, então,

$$\boxed{\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{F}}$$

Massa Efetiva

- Se houver um campo magnético $\vec{\mathcal{B}}$ agindo sobre o elétron, obtemos

$$\boxed{\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e\vec{v} \times \vec{\mathcal{B}}}$$

- ou

$$\boxed{\frac{d\vec{k}}{dt} = -\frac{e}{\hbar^2} \nabla_{\vec{k}} \mathcal{E} \times \vec{\mathcal{B}}}$$

- Com isso, no espaço recíproco, $\vec{k}$ varia de forma que é perpendicular tanto a $\vec{\mathcal{B}}$ como a $\nabla_{\vec{k}} \mathcal{E}$.

Massa Efetiva

- O elétron se move numa superfície isoenergética ($\mathcal{E} = c^{te}$).
- A projeção de $\vec{k}$ sobre $\vec{\mathcal{B}}$, ou seja, $\vec{k}_{\mathcal{B}}$, é constante de movimento.
- A órbita do elétron fica na intersecção entre a superfície de energia constante e o plano perpendicular a $\vec{\mathcal{B}}$, caracterizado por $\vec{k}_{\mathcal{B}}$.

Massa Efetiva

- Para elétrons livres, a energia é dada por

$$\boxed{\mathcal{E} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}}$$

- onde m é a massa usual (de repouso) do elétron.

- Se há um campo elétrico externo aplicado, temos

$$\boxed{\frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar}\frac{d}{dt}\left(\frac{d\mathcal{E}}{dk}\right)}$$

Massa Efetiva

- Podemos escrever (quadro)

$$\boxed{\frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{d^2\mathcal{E}}{dk^2}\ F}$$

- ou

$$\boxed{F = \hbar^2 \left(\frac{d^2\mathcal{E}}{dk^2}\right)^{-1} \frac{dv}{dt}}$$

- Comparando com 2a lei de Newton, temos a massa efetiva

$$\boxed{m^* = m_{ef} = \hbar^2 \left(\frac{d^2\mathcal{E}}{dk^2}\right)^{-1}}$$

Massa Efetiva

- Outra forma de escrever

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{d^2\mathcal{E}}{dk^2}$$

- Para superfícies de energia anisotrópicas (Ge ou Si, p. ex.), temos um tensor massa efetiva, dado por

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\mu,\nu} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{d^2\mathcal{E}_k}{dk_\mu dk_\nu}$$

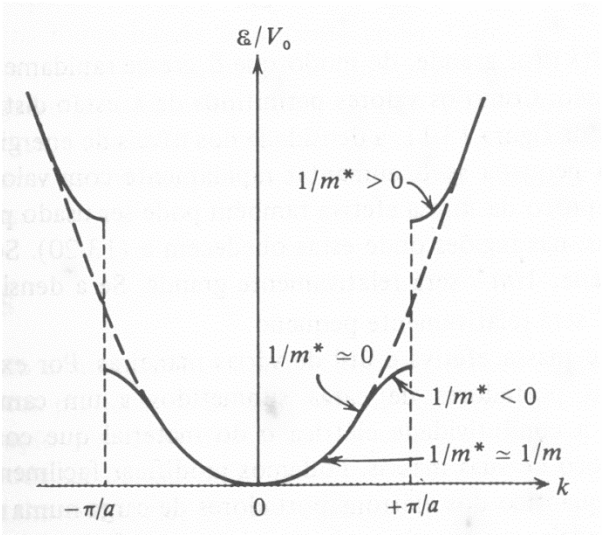
$$\frac{dv_\mu}{dt} = \sum_\nu \left(\frac{1}{m^*}\right)_{\mu,\nu} F_\nu$$

Massa Efetiva

- Note que $\frac{d^2\mathcal{E}}{dk^2}$ estabelece a concavidade da curva $\mathcal{E}(k)$, ou seja, da banda de energia.

- Na região do centro da 1ª ZB, $k \simeq 0$, e a energia é dada por $\mathcal{E} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ (elétrons livres). Então, $m^* = m$.

- Nessa região, ao aplicar um campo elétrico, o elétron se comporta como um elétron livre sujeito ao campo.



Massa Efetiva

- Afastando-se do centro da 1ª ZB e indo em direção à borda da zona, a concavidade muda.
- Em algum ponto há um ponto de inflexão, onde $\frac{d^2\mathcal{E}}{dk^2} = 0$. Nesse ponto, $m^* \rightarrow \infty$, e o elétron não responde ao campo elétrico.
- Passando desse ponto, em direção à borda da ZB, a curvatura é negativa, e o elétron acelera em sentido oposto ao do campo.
- Ao passar para a próxima ZB, a concavidade muda novamente, e a resposta volta a ser "normal", mas m^* pode ser bem diferente da massa do elétron.

Massa Efetiva

- Qual a razão para esses comportamentos? Há relação com a condição de difração de Bragg ($|\vec{k}| = \frac{\pi}{a}$).

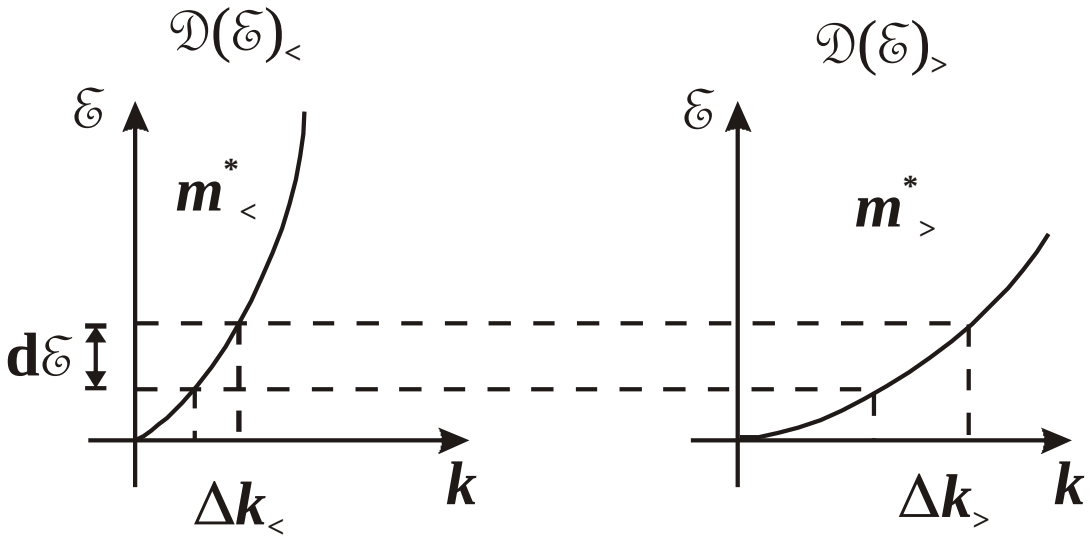
- Em $k \simeq 0$ (centro da ZB), estamos longe da condição de difração, e não há participação do cristal. O elétron adquire energia ao ser acelerado, e também momento.

- Quando $k \to \left(\frac{\pi}{a}\right)^{-}$, aumentar sua energia faz com que o momento fique ainda mais perto da condição de difração, dando origem a uma reflexão e a uma troca de sentido no momento do elétron (compensada em parte pela rede).

- A compensação é exata no ponto de inflexão.

Massa Efetiva

- Outra questão: se $\frac{d^2\mathcal{E}}{dk^2}$ é grande, então $\frac{1}{m^*}$ é grande, e $\mathcal{E}(k)$ cresce rapidamente com $k \Rightarrow$ número de estados k num intervalo $d\mathcal{E}$ é pequeno $\Rightarrow$ $\mathcal{D}(\mathcal{E})$ é pequena.



Massa Efetiva

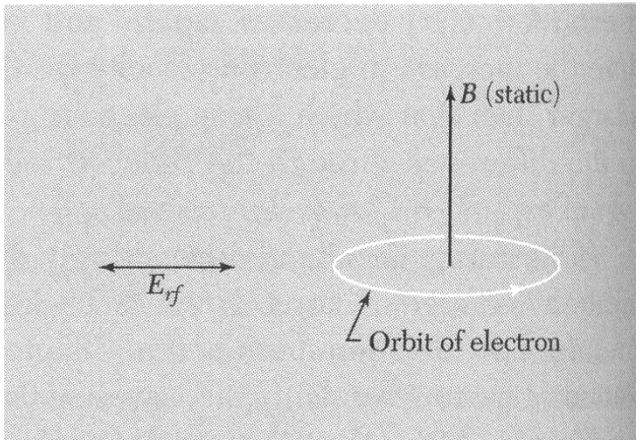
- Como estimar m^*? Usando ressonância cíclotron.
- Submete-se a amostra a um campo magnético $\vec{\mathcal{B}}$ estático e intenso perpendicular ao plano da amostra.
- Os elétrons executam órbitas helicoidais em torno das linhas de campo. No plano perpendicular a $\vec{\mathcal{B}}$, elas descrevem circunferências.
- A frequência angular de giro é dada por $\omega_c = \frac{|q|}{M}\mathcal{B}$
- ω_c é a frequência cíclotron.

Massa Efetiva

- Aplica-se um campo elétrico oscilante com frequência ω_E paralelo ao plano da amostra.

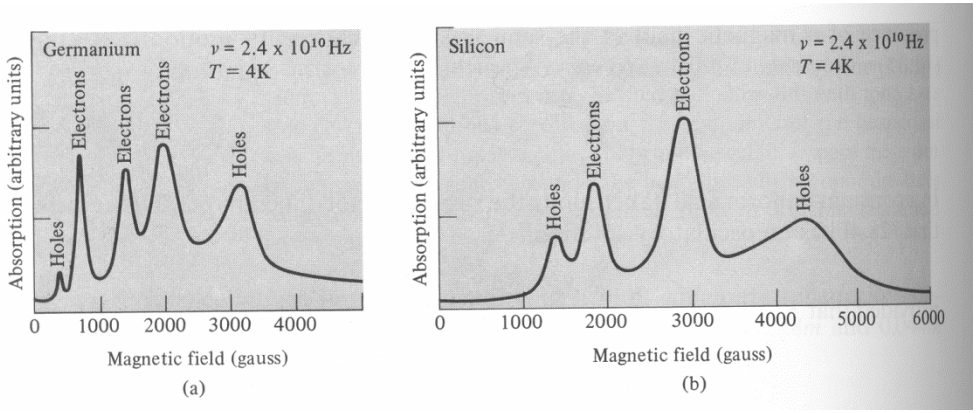
- Quando $\omega_E = \omega_c$, ocorre ressonância, e energia é absorvida pelos elétrons do material.
- Com isso, acham-se as massas efetivas dos elétrons, mediante

$$m^* = \frac{e}{\omega_E}\mathcal{B}$$



Massa Efetiva

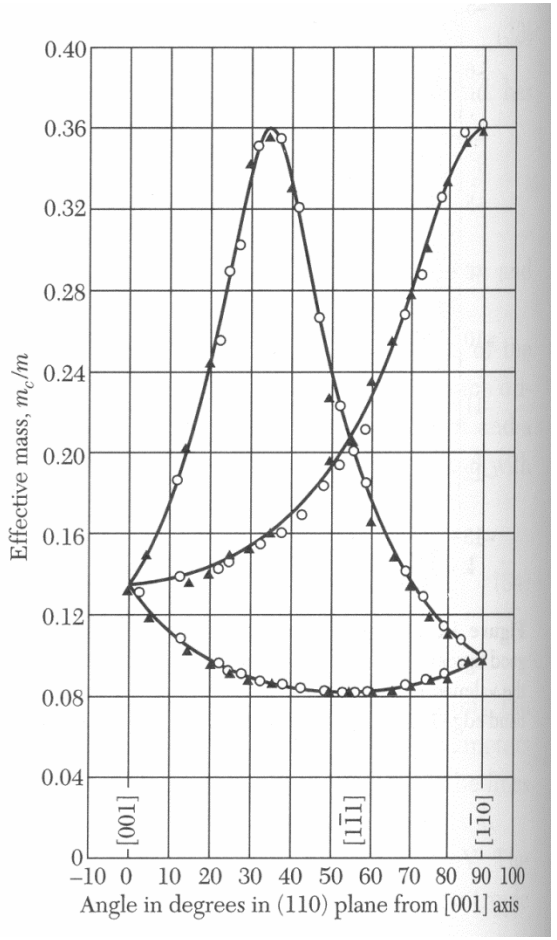
- Variando-se ω_E ou $\vec{\mathcal{B}}$, faz-se uma varredura e, cada vez que alguma frequência ω_c é atingida, há um pico de absorção.



Massa Efetiva

- A partir das frequências de ressonância, acham-se as respectivas massas efetivas m^*.

- Para ocorrer ressonância, o tempo médio entre colisões deve ser da ordem ou maior que o período cíclotron.
- Para diminuir a frequência de colisões, diminui-se a temperatura.



Ge - 4 K

Bandas de Energia

- Voltando à questão das bandas de energia, note que, se $U_K = 0$ para um dado K, não há descontinuidade nas bandas em $k = \frac{K}{2}$, e não aparece um gap na fronteira dessa ZB.

- Nosso próximo passo é investigar algumas propriedades de materiais semicondutores, em particular propriedades ópticas e os gaps de energia.