

TE069-Física de Semicondutores

## 4-FUNDAMENTOS DA MECÂNICA QUÂNTICA - PARTE 3

PROF. CÉSAR AUGUSTO DARTORA - UFPR

E-MAIL: CADARTORA@ELETRICA.UFPR.BR

CURITIBA-PR

## Roteiro do Capítulo:

- Moléculas e Ligações Químicas
- Do átomo para o sólido: Teorema de Bloch, Redes de Bravais
- Modelo de Kronig-Penney, Estrutura de Bandas, Densidade de Estados
- Condutores, Isolantes e Semicondutores
- O gás de elétrons e os metais

# Moléculas e Ligações Químicas

↪ A solução da equação de Schrödinger para um átomo livre fornece a estrutura eletrônica de cada um deles, de acordo com o número atômico  $Z$  e permite compreender a tabela periódica dos elementos.

↪ As camadas eletrônicas totalmente preenchidas (por exemplo, para o nível  $n = 2$ , corresponderia à uma estrutura  $2s^2 2p^6$ ) tem simetria esférica e compensação quase perfeita de momento angular, momento de dipolo magnético e dipolo elétrico, etc.

↪ Mesmo eletricamente neutros, átomos com momentos multipolares (dipolo elétrico por exemplo) podem interagir eletromagneticamente.

↪ Somente os elementos da coluna VIII-A da tabela periódica, denominados *Gases Nobres* tem camadas eletrônicas totalmente preenchidas, daí sua pouca habilidade para efetuar ligações químicas.

↪ As camadas eletrônicas incompletas, ou não compensadas, denominadas *camadas de valência* dos átomos, fazem com que estes tenham efetivamente momento de dipolo elétrico, momento de dipolo magnético, etc.

↪ Através destes, dois ou mais átomos podem interagir para encontrar uma configuração energética mais estável, formando assim moléculas.

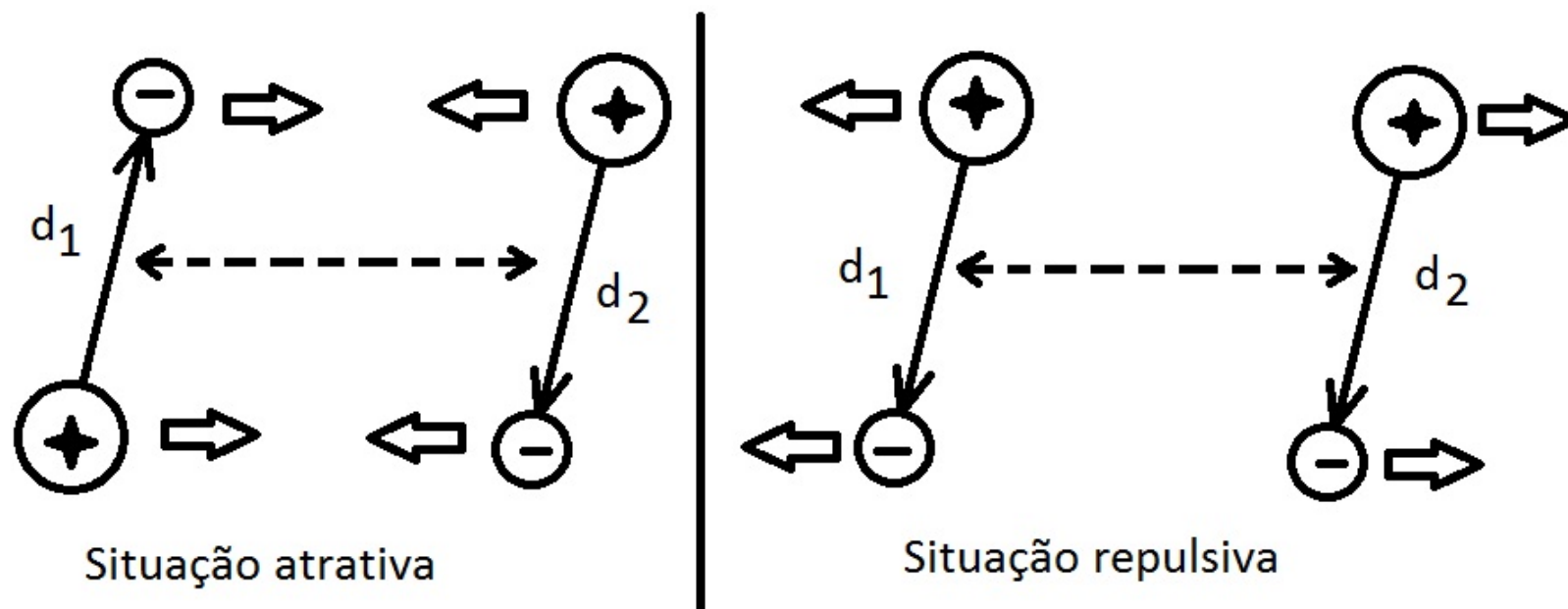
↪ **REGRA DO OCTETO:** os átomos tendem a interagir para encontrar uma configuração mais estável, similar à dos gases nobres, e para tanto formam moléculas, nas quais elétrons são compartilhados de tal modo a completar a camada de valência de cada um dos átomos.

↪ Considerando dois átomos de hidrogênio por simplicidade, cada um contendo um próton e um elétron, é fácil ver que flutuações quânticas permitem a existência de momento de dipolo elétrico instantâneo, tal que quando não muito próximos, os dois átomos vão interagir com energia :

$$\Delta E \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{d}_2 .$$

↪ Se a energia  $\Delta E$  é negativa para uma certa configuração haverá atração e os dois átomos tendem a formar uma molécula com vantagem em relação aos átomos isolados.

Visão pictórica: interação entre dois átomos de Hidrogênio por interação entre momentos de dipolo elétrico instantâneos.



~> É possível, conhecendo-se o raio atômico de Bohr para o hidrogênio, estimar a distância interatômica na molécula  $H_2$  através de considerações eletrostáticas!

↪ O modelo de dipolo elétrico que mencionamos vale apenas para distâncias  $r$  grandes entre os dois dipolos ( no caso do exemplo, os dois átomos de  $H$ ), em comparação ao tamanho dos dois dipolos.

↪ Considerando entretanto as interações coulombianas entre todas as cargas elétricas de um dado problema, temos a energia potencial de interação:

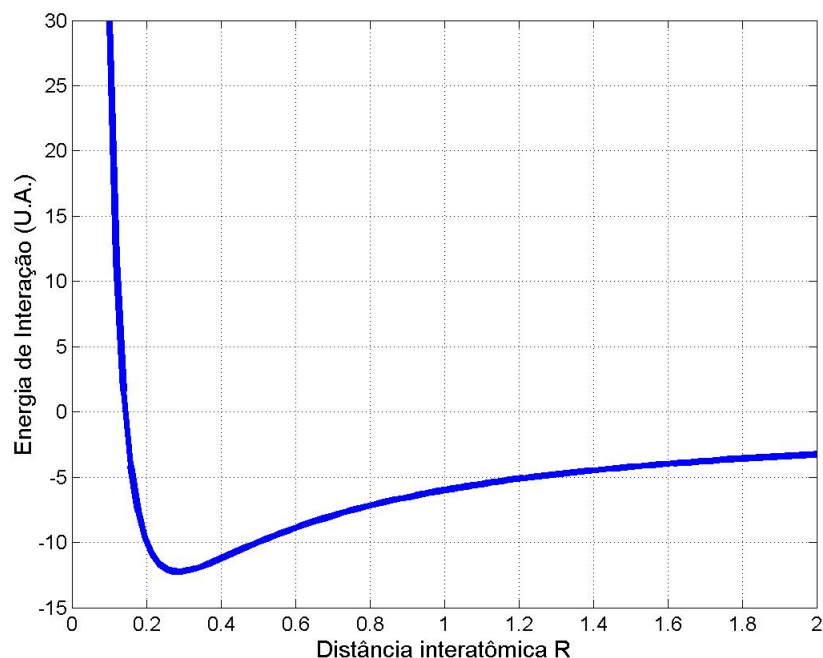
$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{Z_i^{\text{eff}} Z_j^{\text{eff}}}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum \frac{Z_j^{\text{eff}}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (1)$$

→ o primeiro termo é a repulsão elétron-elétron e o segundo a energia de repulsão entre os núcleos cuja carga está compensada parcialmente pelos elétrons de caroço que não participam das interações

→ o último termo é a atração entre elétrons e os núcleos dos átomos.

↪ Essa energia potencial em geral tem uma região atrativa quando a atração entre os elétrons de valência e os núcleos supera a repulsão elétron-elétron e núcleo-núcleo. Aproximando-se demais os átomos a repulsão entre os núcleos de carga positiva e as eletrosferas irá superar as forças atrativas.

- Forma típica da energia potencial de interação para uma molécula diatômica, em função da distância entre os átomos:



↪ O mínimo corresponde à distância de equilíbrio da molécula. Em torno do mínimo é possível aproximar o potencial por aquele de um oscilador harmônico,  $V(x) = m\omega_0 x^2/2$ .

Vibrações moleculares correspondem a pequenas oscilações na distância entre os átomos em relação ao ponto de equilíbrio. Em geral há ressonâncias na faixa de microondas.

## *Moléculas Diatômicas*

- Vamos considerar por simplicidade uma molécula de dois átomos apenas, e ao final generalizar algumas conclusões.
- Se os átomos  $A$  e  $B$  contribuem com apenas um orbital atômico para formar o orbital molecular podemos escrever:

$$\psi = a\psi_A + b\psi_B . \quad (2)$$

- A amplitude  $a$  é o peso do orbital  $\psi_A$  proveniente do átomo  $A$  na formação do orbital molecular e  $b$  o peso do orbital atômico  $\psi_B$  do átomo  $B$ .

↪ Objetivos: determinar os valores de  $a$  e  $b$  bem como das energias da molécula sendo conhecidos os orbitais atômicos e as energias correspondentes a esses orbitais e a energia de interação quando os átomos são aproximados.



→ Na análise que segue é interessante utilizar a forma matricial da Mecânica Quântica.

- O Hamiltoniano do sistema na forma matricial está dado por:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \epsilon_A & -\Delta \\ -\Delta & \epsilon_B \end{pmatrix}, \quad (3)$$

- $\epsilon_A$  é a energia correspondente ao orbital  $\psi_A$  no átomo  $A$  isolado.

$\epsilon_B$  é a energia correspondente ao orbital  $\psi_B$  no átomo  $B$  isolado.

- $\Delta(r)$  é o potencial de interação dos dois átomos, que toma a forma geral apresentada anteriormente, em geral possuindo um mínimo, que corresponderá ao equilíbrio.

- Postulado Fundamental da Mecânica Quântica: Todo e qualquer sistema físico é descrito por uma função de estado correspondente a um raio no espaço de Hilbert.

i) Espaço de Hilbert: é um espaço vetorial normado (com produto interno) complexo de dimensão  $N$ . A dimensão pode ir até infinito, sendo constituída de uma parcela discreta e uma parcela contínua de vetores, dependendo dos graus de liberdade de interesse do sistema.

ii) Raio é um vetor cuja magnitude não é relevante, e sim sua direção e sentido. Vetores paralelos com diferentes magnitudes correspondem ao mesmo raio. Conforme veremos, na Mecânica Quântica adota-se a interpretação probabilística de Copenhague e então os vetores representando os estados físicos devem ser normalizados.

## Notação de Dirac: Bras e Kets

- Espaço dos Kets: Kets são vetores coluna com a seguinte notação:

$$|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ a_N \end{pmatrix}$$

É óbvio nesse caso que o espaço de Hilbert possui dimensão  $N$  e portanto  $N$  vetores da forma acima.

- Espaço dos Bras: são vetores duais aos kets, ou seja, são vetores linha com a seguinte notação:

$$\langle\alpha| = (|\alpha\rangle)^\dagger = (a_1^* \ a_2^* \ \dots \ a_N^*)$$

O símbolo  $\dagger$  corresponde à transposição e conjugação complexa enquanto que  $*$  corresponde à conjugação complexa.

- O produto interno entre dois vetores quaisquer é dado por uma expressão denominada bra(c)ket. Dados dois vetores  $\alpha$  e  $\beta$ , o produto interno é expresso na forma:

$$(\alpha, \beta) = \langle \alpha | \cdot | \beta \rangle = \langle \alpha | \beta \rangle .$$

↪ No espaço de Hilbert é possível sempre obter uma base ortonormal de vetores que cumprem com as seguintes propriedades para uma base de vetores  $\{|\alpha\rangle\} = (|1\rangle, |2\rangle \dots |N\rangle)$  num espaço de Hilbert de dimensão  $N$ :

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \delta_{\alpha\beta} , \quad (4)$$

$$\sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha| = \mathbf{1}_{N \times N} , \quad (5)$$

sendo  $|\alpha\rangle$  e  $|\beta\rangle$  dois kets pertencentes à mesma base ortonormalizada,  $\delta_{\alpha\beta}$  é função delta de Kronecker, ou seja,  $\delta_{\alpha\beta} = 1$  se  $\alpha = \beta$  e  $\delta_{\alpha\beta} = 0$  se  $\alpha \neq \beta$ ,

- A expressão (5) é denominada *completeza*: a soma de todos os produtos tensoriais da forma  $|\alpha\rangle \langle \alpha|$  é igual à matriz identidade de ordem  $N$ , sendo  $N$  a dimensionalidade do espaço.

Qualquer ket  $|\psi\rangle$  correspondente ao estado físico de um sistema pode ser expandido em termos dos kets de uma base completa que cumpre com as condições (4) e (5):

$$|\psi\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha} |\alpha\rangle, \quad (6)$$

onde  $c_{\alpha}$  são coeficientes complexos cujo valor  $|c_{\alpha}|^2$  corresponde à probabilidade de o estado ocorrer em uma medida qualquer do estado físico  $|\psi\rangle$ .

• Todo estado físico  $|\psi\rangle$  deve satisfazer à Equação de Schrödinger na forma:

$$\hat{H}|\psi\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle, \quad (7)$$

o que corresponde à um sistema de equações diferenciais lineares para os coeficientes  $c_{\alpha}(t)$ .

↪ Quando expressamos o Hamiltoniano em uma forma matricial,

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22} & \dots & H_{2N} \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ H_{N1} & H_{N2} & \dots & H_{NN} \end{pmatrix} \quad (8)$$

cada elemento de matriz  $H_{ij}$  deve ser calculado na forma:

$$H_{ij} = \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle = \int d^3 \mathbf{x} \psi_i^\dagger(\mathbf{x}) \hat{H}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \psi_j(\mathbf{x}) . \quad (9)$$

↪ Os elementos da diagonal  $\hat{H}_{nn}$  correspondem ao valor médio da energia  $\langle \hat{H} \rangle$  com relação ao estado  $\psi_n(\mathbf{x})$

↪ Os elementos fora da diagonal  $\hat{H}_{mn}$  correspondem à expectativa de transição entre um estado  $\psi_m$  e outro  $\psi_n$  devido à alguma interação contida em  $\mathbf{H}$ . O Hamiltoniano  $\hat{H}$  toma a forma diagonal para as auto-funções de energia tal que

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = \epsilon_n |\psi_n\rangle .$$

↪ O problema proposto da molécula diatômica com apenas dois orbitais presentes tem dimensão 2 e as funções de onda  $\psi = a\psi_A + b\psi_B$  podem ser representadas por um ket de Dirac:

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} .$$

↪ Temos então um problema de autovalor da forma:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle ,$$

ou explicitamente:

$$\begin{pmatrix} \epsilon_A & -\Delta \\ -\Delta & \epsilon_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

- Solução dos autovalores:

$$\det \begin{pmatrix} \varepsilon_A - E & -\Delta \\ -\Delta & \varepsilon_B - E \end{pmatrix} = 0 ,$$

o que nos dá a equação de 2o. grau abaixo:

$$(E - \varepsilon_A)(E - \varepsilon_B) - \Delta^2 = 0 ,$$

possuindo duas raízes:

$$E_{\pm} = \frac{\varepsilon_A + \varepsilon_B}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\varepsilon_A - \varepsilon_B)^2 + \Delta^2} . \quad (10)$$

cujas auto funções correspondentes, definindo  $\delta\varepsilon = \varepsilon_A - \varepsilon_B$  são:

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}_{\pm}}} \left[ 2\Delta\Psi_A + (\delta\varepsilon \mp \sqrt{\delta\varepsilon^2 + \Delta^2})\Psi_B \right] , \quad (11)$$

onde  $\mathcal{N}_{\pm} = 4\Delta^2 + (\delta\varepsilon \mp \sqrt{\delta\varepsilon^2 + \Delta^2})^2$  é definido para normalizar os estados  $\Psi_{\pm}$ .



## Conclusões importantes:

- Observe o nível de energia  $E_-$ :

$$E_- = \frac{\epsilon_A + \epsilon_B}{2} - \frac{|\delta\epsilon|}{2} \sqrt{1 + \frac{\Delta^2}{\delta\epsilon^2}} .$$

Ele encontra-se abaixo do valor médio de energia dos átomos isolados  $\bar{\epsilon} = (\epsilon_A + \epsilon_B)/2$  e também da menor energia entre  $\epsilon_A$  e  $\epsilon_B$  ou seja  $E_- \leq \min(\epsilon_A, \epsilon_B)$  e nesse caso deve favorecer a ligação molecular em relação aos dois átomos isolados.

Já o outro nível de energia  $E_+$  encontra-se acima do valor médio, sendo favorável energeticamente os átomos não ligarem.

$\rightsquigarrow$  A autofunção  $\psi_-$  é dita *ligante* enquanto  $\psi_+$  é denominada *anti-ligante*.

- A diferença entre as energias dos orbitais atômicos  $\delta\epsilon = \epsilon_A - \epsilon_B$  vai definir o tipo de ligação.

→ *Ligações Polares ou Iônicas:*

Ocorrem quando  $\delta\varepsilon \neq 0$  e nesse caso o peso dos orbitais atômicos provenientes de cada átomo em  $\psi$  é diferente.

Portanto um elétron deverá ficar mais próximo de um átomo do que do outro, formando regiões de carga elétrica não homogeneamente distribuída. A região onde o elétron tem maior probabilidade de estar define o íon negativo.

↪ Ao final pode-se entender a energia de ligação entre os dois átomos como uma interação de Coulomb entre dois íons de cargas opostas.

↪ Vamos tomar por simplicidade que  $\delta\varepsilon = \Delta$  e  $\varepsilon_A > \varepsilon_B$ . Nesse caso:

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{7 \mp 2\sqrt{2}}} [2\psi_A + (1 \mp \sqrt{2})\psi_B]$$

e assumir aproximação gaussiana para orbitais tipo  $s$ :

$$\psi_A = \psi_0 \exp[-c(x + x_0)^2] \text{ e } \psi_B = \psi_0 \exp[-c(x - x_0)^2].$$

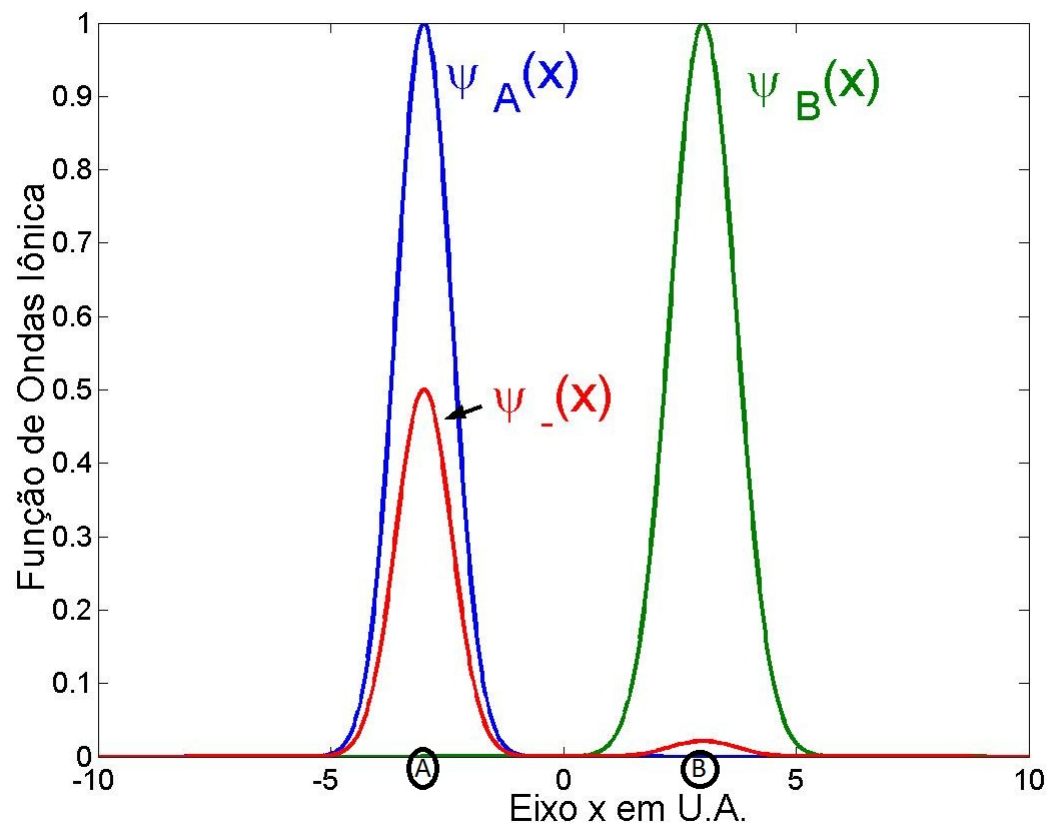


Figure 1: Orbital iônico ligante  $\psi_-$ , comparado aos orbitais atômicos.

↪ Observe como a probabilidade de o elétron estar mais próximo do átomo  $A$  é maior que estar próximo ao átomo  $B$ . Nesse caso o  $A$  será o íon negativo.

→ *Ligações Apolares ou Covalentes:*

Ocorrem quando os átomos que fazem parte da molécula são idênticos ou semelhantes, de tal forma que  $\delta\varepsilon \rightarrow 0$  e nesse caso o peso dos orbitais atômicos provenientes de cada átomo em  $\psi$  torna-se igual.

Portanto a distribuição de cargas tenderá a ser mais homogênea e compartilhada pelos átomos, e tenderá a ficar entre os dois átomos para o caso diatômico.

↪ Fazendo  $\delta\varepsilon = 0$  temos  $\varepsilon_A = \varepsilon_B$  e obtém-se facilmente

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{2}[\psi_A \mp \psi_B]$$

$$E_{\pm} = \varepsilon_A \pm \Delta .$$

Assumindo novamente a aproximação gaussiana para orbitais tipo  $s$ :  $\psi_A = \psi_0 \exp[-c(x+x_0)^2]$  e  $\psi_B = \psi_0 \exp[-c(x-x_0)^2]$ . podemos mostrar graficamente o comportamento dos orbitais covalentes:

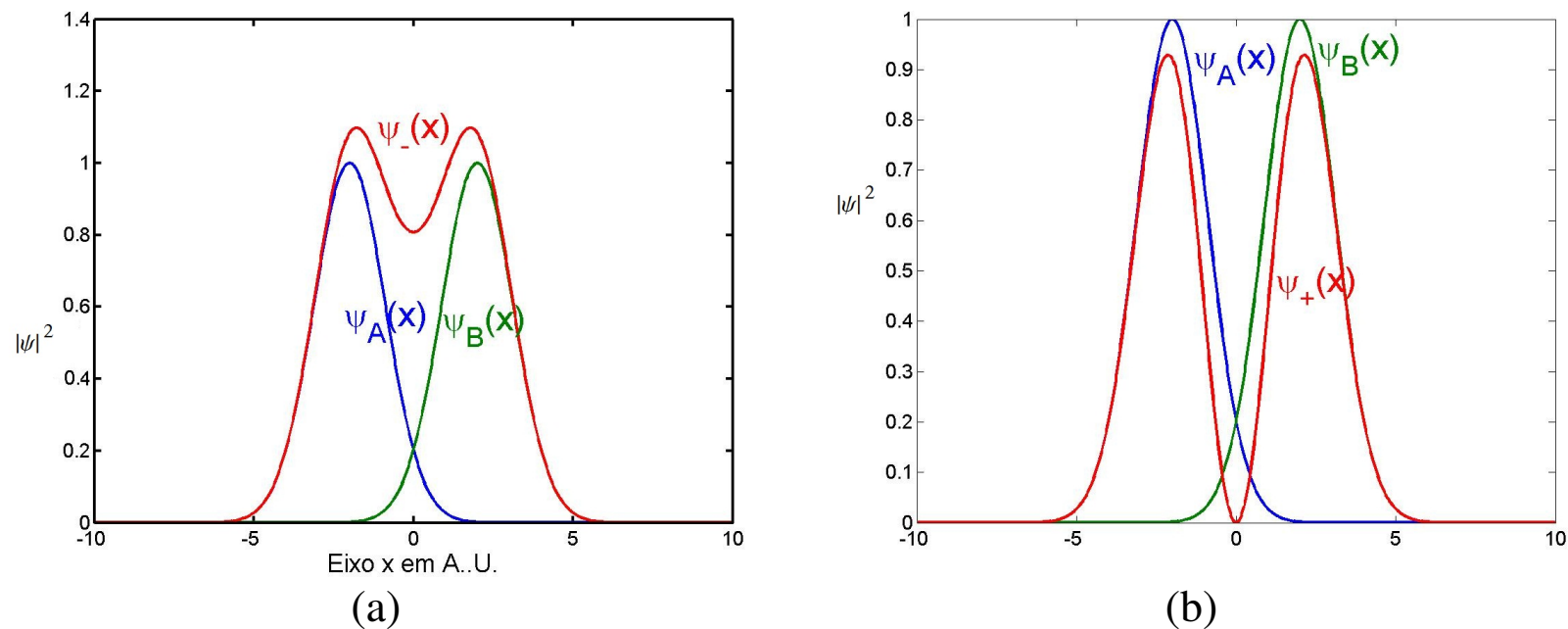


Figure 2: (a) Orbital covalente ligante  $\psi_-$ , comparado aos orbitais atômicos. Os elétrons compartilhados tem maior probabilidade de estar entre os dois átomos. (b) Orbital covalente anti-ligante  $\psi_+$ , comparado aos orbitais atômicos. Os elétrons tendem a ficar em seus próprios átomos e não favorece a ligação.

↪ Observações adicionais importantes:

- Independente do tipo de ligação, se polar ou apolar, à medida que os átomos se aproximam a interação  $\Delta$  aumenta até atingir um ponto de equilíbrio.
- A interação favorece um estado de menor energia do que os dois átomos separados.
- Além disso os níveis de energia se desdobram por efeito de interação. Pode-se dizer que isto é um dos efeitos da quebra de simetria esférica do átomo, para uma simetria menor (axial por exemplo no caso de molécula diatômica), o que produz o levantamento de degenerescências do espectro de energias.
- No caso de dois átomos iguais temos uma ligação covalente:

$$|\Psi_{-}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\Psi_A\rangle + |\Psi_B\rangle) \text{ para } E_{-} = \varepsilon - \Delta, \quad (12)$$

$$|\Psi_{+}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\Psi_A\rangle - |\Psi_B\rangle) \text{ para } E_{+} = \varepsilon + \Delta, \quad (13)$$

- Considerando-se dois elétrons, um proveniente de cada átomo, quando  $\Delta \rightarrow 0$  e a distância é muito grande a energia conjunta dos dois átomos soma  $2\varepsilon$ .

- Aproximando-se os dois átomos ambos irão para o orbital denominado ligante  $|\psi_{-}\rangle$ , que tem menor energia do que os átomos separados. Eles deverão ter spins contrários, pelo princípio de Pauli, e estarão no estado denominado singleto. A energia da molécula passa a ser  $E = 2E_{-} = 2\varepsilon - 2\Delta$ .

- No caso de dois orbitais, um de cada átomo, há o desdobramento do nível de energia  $\varepsilon$  do átomo em dois novos níveis  $\varepsilon + \Delta$  e  $\varepsilon - \Delta$ . Se mais átomos e/ou um número maior de orbitais atômicos participam da ligação molecular o desdobramento de um nível se dá para  $N$  níveis.

~> É interessante notar que as propriedades dos sólidos são ditadas em grau elevado pela forma como os átomos e moléculas que o formam fazem suas ligações.

↪ Um metal é formado por ligações covalentes onde um grande número de átomos participa da ligação, fazendo com que os elétrons de valência fiquem completamente deslocalizados, formando assim a denominada banda de condução, formada por elétrons quase livres.

- Regra do Octeto: todos os átomos tendem a completar as suas últimas camadas eletrônicas para minimizar momentos de dipolo elétrico e magnético total, reduzindo assim a energia total. Os metais tem camadas eletrônicas mais externas com número de elétrons  $\leq 3$ , e para completar essas últimas camadas muitos átomos devem compartilhar a ligação, tornando assim os elétrons praticamente deslocalizados dentro da molécula.

↪ Por outro lado os isolantes são geralmente formados por elementos com número de elétrons  $\geq 5$  e um pequeno número de átomos participa da ligação para dar estabilidade ao sistema, fazendo com que os elétrons fiquem localizados numa região delimitada por poucos átomos, sendo menos aptos a se mover e reduzindo propriedades como a condutividade elétrica.

↪ No meio do caminho ficam os semicondutores, onde o número de elétrons de valência é igual a 4.



## Do átomo ao sólido: Rede Cristalina e o Teorema de Bloch

↪ Sendo conhecidos os espectros de energia dos átomos e sua configuração eletrônica, sabemos que em geral a união de dois ou mais átomos para formar moléculas é favorável energeticamente. Até mesmo os gases nobres, de configuração bastante estável formam moléculas.

↪ É também possível que um grande número de átomos e/ou moléculas interajam entre si, formando clusters cada vez maiores.

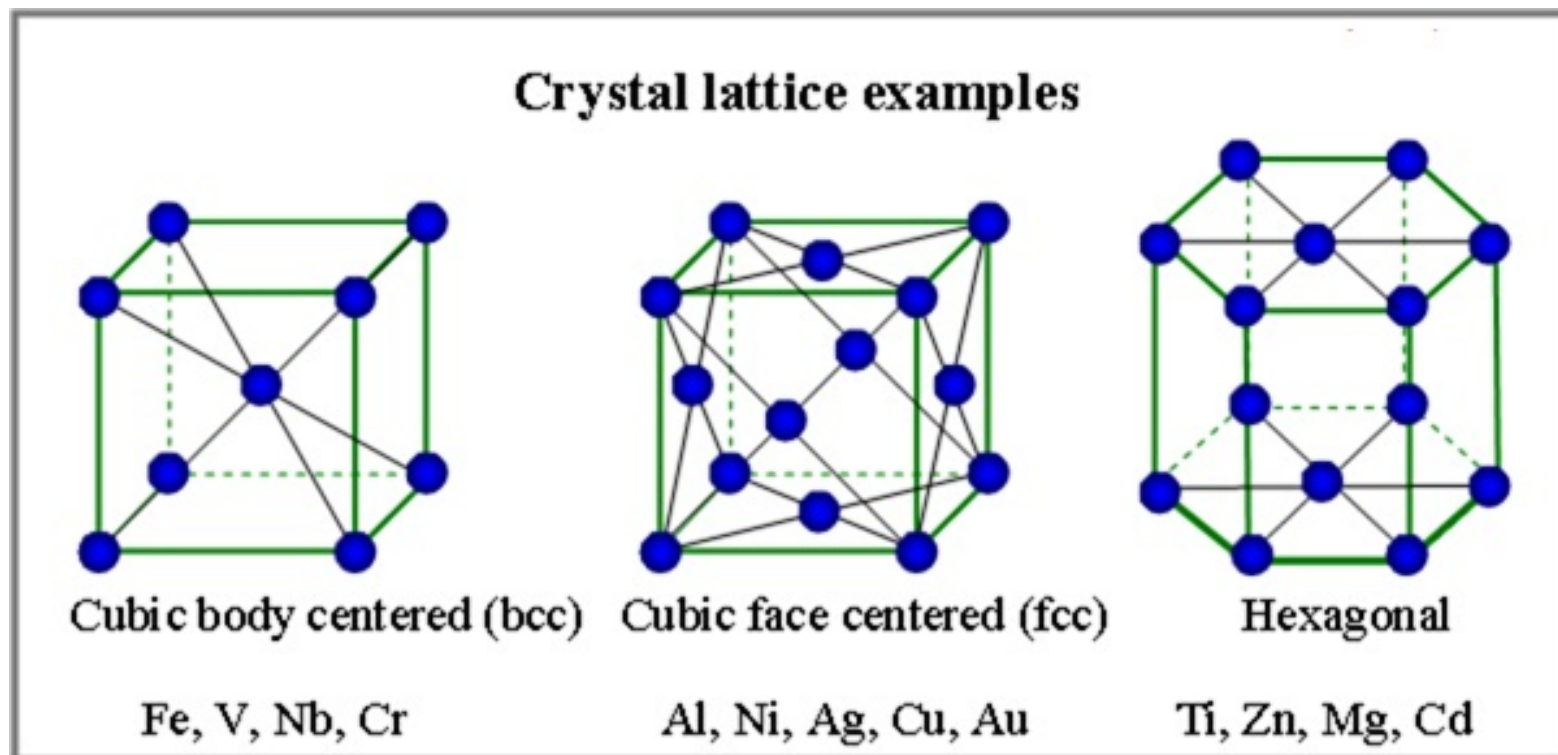
↪ Quando a energia de coesão ultrapassa um certo valor em dada pressão e temperatura, é energeticamente favorável que os átomos se organizem para formar a matéria em estado sólido, caso contrário a matéria poderá se encontrar em outro estado como o líquido ou gasoso.

↪ Ao estudo das propriedades da matéria em estado sólido dá-se o nome de *Teoria do Estado Sólido*, sendo um ramo particularmente importante de toda a Física da Matéria Condensada.

- Sólidos podem ser pensados como uma "molécula macroscópica" formada por um número enorme de átomos, cujo limite macroscópico usualmente assume  $N \rightarrow \infty$  em  $V \rightarrow \infty$  mas com densidade  $\rho = N/V < \infty$ .
- Essa aproximação em geral é válida quando o número de átomos  $N$  é muito maior do que um único e o volume ocupado  $V$  é muito maior do que o volume de um único átomo.
- Nesse caso efeitos de fronteira (ou de superfície) são geralmente desprezados em primeira abordagem. Todavia muitos fenômenos físicos estão associados diretamente à superfície do material (seria o caso da tensão superficial da água líquida).
- Esse arranjo de átomos para formar o sólido pode ser classificado em duas categorias:
  - i) *Sólidos Cristalinos*: o arranjo dos átomos segue um padrão ordenado, contendo um certo número de simetrias inerente a cada tipo de material, como simetria de translação de um ponto da rede cristalina para outro;
  - ii) *Sólidos Amorfos*: embora possa haver arranjo ordenado quando visto localmente, não há ordem de longo alcance, e não há simetria de translação.

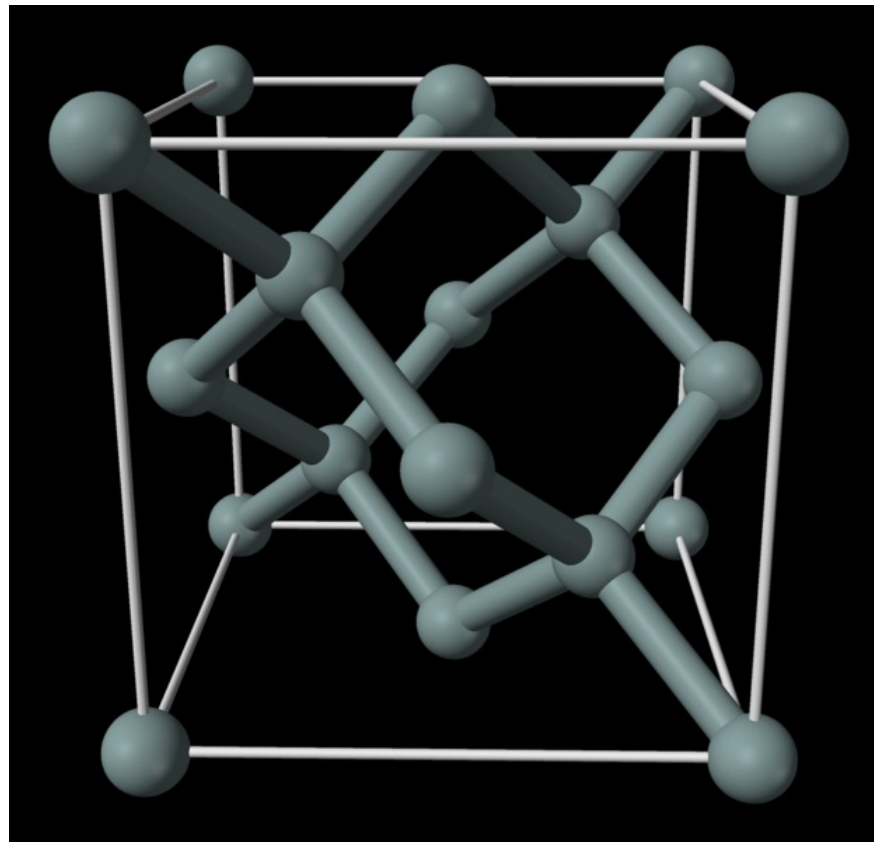
- As propriedades dos sólidos amorfos ainda não são totalmente compreendidas e o formalismo matemático também não está totalmente desenvolvido.
- Aqui iremos abordar apenas os sólidos cristalinos, uma vez que boa parte dos materiais de interesse tem simetria cristalina. É o caso da maioria dos metais e os semicondutores.
- As principais simetrias dos sólidos cristalinos são:
  - Simetria de Translação com Deslocamentos específicos, característicos de cada rede cristalina, que levam de um ponto do cristal a outro equivalente.
  - Simetrias de Grupo de Ponto do Cristal: Rotações do cristal por certos eixos de simetria e Reflexões por planos específicos, ou ainda Rotações Impróprias que consistem de uma Rotação seguida de uma Reflexão.
  - O grupo cristalino é resultado da combinação do grupo de translações com o grupo de ponto do cristal.

- Alguns exemplos comuns de redes cristalinas encontradas nos materiais são ilustradas abaixo:



↪ Translações por vetores apropriados levam de um ponto a outro da rede que são equivalentes. Existem redes cristalinas ditas redes com base, onde o elemento de base consiste de dois ou mais átomos (que podem inclusive ser átomos diferentes, como é o caso de sólidos iônicos).

- Os principais semicondutores, como o Silício e o Germânio tem estrutura do diamante, devido à hibridização  $sp^3$  dos seus orbitais de valência.



↪ Alguns conceitos são bastante importantes aqui:

→ Vetores da rede primitiva: são três vetores ( $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ ), não necessariamente ortogonais entre si, com os quais é possível por uma combinação de translações da forma

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 ,$$

com  $(n_1, n_2, n_3)$  inteiros ir de um ponto a qualquer outro ponto equivalente da rede cristalina.

→ *Célula Unitária (ou de Wigner-Seitz)*: é a mínima porção de volume que permite reconstruir todo o cristal por sucessivas translações dela mesma. Pode conter um ou mais átomos.

O volume da célula unitária é dado por:

$$\text{Vol} = \hat{\mathbf{a}}_1 \cdot (\hat{\mathbf{a}}_2 \times \hat{\mathbf{a}}_3) .$$

## TEOREMA DE BLOCH

↪ Cada célula unitária é equivalente às demais, e aquela unidade primitiva se repete periodicamente por todo o cristal.

↪ O potencial de interação a qual elétrons do material estão sujeitos, criado pelos íons da rede cristalina deve ser o mesmo em dois pontos do cristal que diferem por um vetor de translação  $\mathbf{R}$ .

↪ Em outras palavras, o potencial a que os elétrons estão sujeitos deve ter a periodicidade da rede cristalina:

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} \pm \mathbf{R}) , \quad (14)$$

onde  $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$  é uma translação na rede.

↪ Podemos definir um operador de translação  $\hat{\tau}(\mathbf{R})$ , da seguinte forma:

$$\hat{\tau}(\mathbf{R}) = \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} \mathbf{R} \cdot \mathbf{p} \right] = \exp [ -\mathbf{R} \cdot \nabla ] , \quad (15)$$

Observe que operando sobre uma função  $\psi(\mathbf{r})$  temos:

$$\hat{\tau}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) = \exp [ -\mathbf{R} \cdot \nabla ] \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) - \mathbf{R} \cdot \nabla \psi(\mathbf{r}) + \dots = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) .$$

→ O potencial  $V(\mathbf{r})$ , dito potencial cristalino, a que estão sujeitos os elétrons é invariante por translações, e nesse caso pode ser expandido em séries de Fourier!

$$\hat{\tau}(\mathbf{R})V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}) .$$

→ Se consideramos o Hamiltoniano de um elétron na presença do potencial cristalino, teremos dois termos:

$$\hat{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) ,$$

sendo o termo cinético obviamente invariante por translações.



↪ Observe que  $\hat{\tau}(\mathbf{R})\hat{H} = \hat{H}$ , se a translação realizada pertence ao grupo da simetria de translações de  $\hat{H}$ , ou seja, se  $\mathbf{R}$  é um vetor de translação que leva de um ponto a outro equivalente na rede cristalina.

Agora consideremos a equação de Schrödinger:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) ,$$

aplicando a seguir o operador de translações:

$$\hat{\tau}(\mathbf{R})\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = \hat{\tau}(\mathbf{R})\hat{H}\hat{\tau}^{-1}(\mathbf{R})\hat{\tau}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) = E\hat{\tau}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) ,$$

↪ Observe que:

$$\hat{\tau}(\mathbf{R})\hat{H}\hat{\tau}^{-1}(\mathbf{R}) = \hat{H}$$

uma vez que temos uma transformação de similaridade.

Por outro lado:

$$\hat{\tau}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) ,$$

mas  $\psi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  deve ter a mesma energia que  $\psi(\mathbf{r})$ . Dessa forma,  $\psi(\mathbf{r})$  deve ser idêntica a  $\psi(\mathbf{r})$  a menos de uma fase, que pode ser expressa na forma  $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ !!!

↪ Tendo em vista o exposto, o teorema de Bloch é expresso da seguinte forma:

*A função de ondas do elétron  $\psi(\mathbf{r})$  em um cristal deve conter a mesma periodicidade do potencial da rede cristalina e assume a forma abaixo:*

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) , \quad (16)$$

ou seja, é uma onda plana uniforme modulada pelo potencial cristalino, onde

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) .$$

É fácil verificar que

$$\hat{\mathbf{t}}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \hat{\mathbf{t}}(\mathbf{R})[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})] = e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R})} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

Utilizando a propriedade de  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  temos:

$$\hat{\mathbf{t}}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} [e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})] = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}) ,$$

conforme requer a simetria do grupo de translação do Hamiltoniano.

↪ Def.: **Rede Recíproca e Zonas de Brillouin**

Uma vez que o potencial cristalino é periódico, poderá ser expandido em séries de Fourier:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$$

Aplicando uma translação temos:

$$\hat{\tau}(\mathbf{r})V(\mathbf{r}) = \sum_n V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R})} ,$$

A condição de periodicidade  $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  somente se satisfaz se:

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} = 2m\pi , m = 0, 1, 2, 3, 4... , \quad (17)$$

↪ Escrevendo  $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ , podemos expressar a última condição na forma:

$$\mathbf{K} \cdot (n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3) = 2m\pi ,$$

Definindo três novos vetores:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\hat{\mathbf{a}}_2 \times \hat{\mathbf{a}}_3}{\hat{\mathbf{a}}_1 \cdot (\hat{\mathbf{a}}_2 \times \hat{\mathbf{a}}_3)} , \quad (18)$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\hat{\mathbf{a}}_3 \times \hat{\mathbf{a}}_1}{\hat{\mathbf{a}}_1 \cdot (\hat{\mathbf{a}}_2 \times \hat{\mathbf{a}}_3)} , \quad (19)$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\hat{\mathbf{a}}_1 \times \hat{\mathbf{a}}_2}{\hat{\mathbf{a}}_1 \cdot (\hat{\mathbf{a}}_2 \times \hat{\mathbf{a}}_3)} , \quad (20)$$

podemos escrever simplesmente:

$$\mathbf{K} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3 ,$$

e fica fácil mostrar que a condição (17) se satisfaz caso  $(m_1, m_2, m_3)$  são três números inteiros.

↪ Assim como os vetores  $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$  forma a base para qualquer translação no cristal no denominado *espaço real*, os vetores  $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3)$  definem uma base de translações no espaço dos vetores  $\mathbf{K}$ , que é denominado *espaço recíproco*.

↪ Esse espaço está de certa forma associado ao momento cristalino e nesse espaço também temos uma rede periódica.

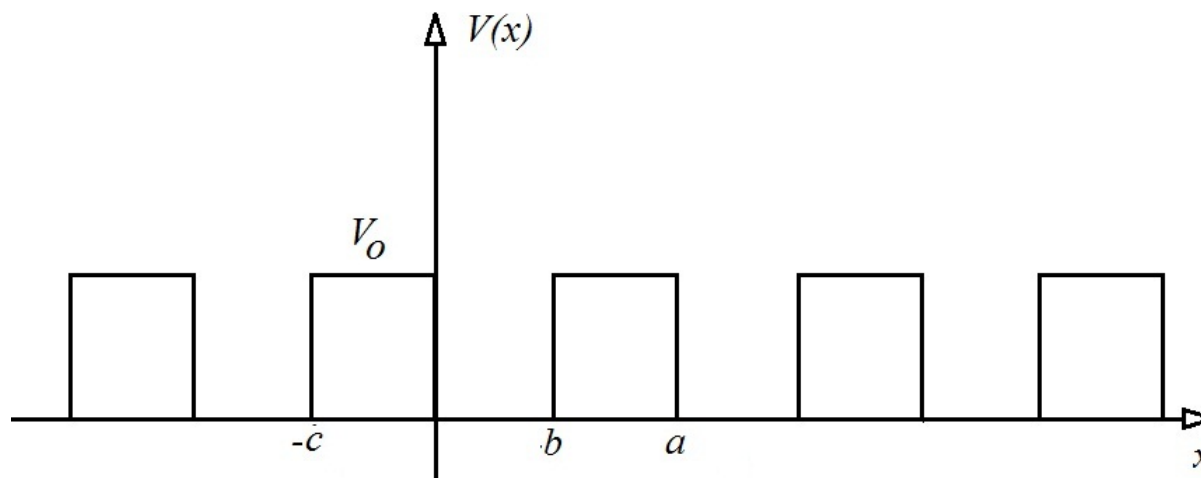
↪ A chamada primeira zona de Brillouin corresponde à célula unitária do espaço recíproco e tem volume no espaço recíproco:

$$V_{\text{rec}} = \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{V_{\text{ol}}} .$$

↪ Podem-se definir outras zonas de Brillouin, além da primeira. Por exemplo, extendendo-se até a segunda zona de Brillouin, temos duas vezes o volume da célula unitária do espaço recíproco.

## Modelo de Kronig-Penney

→ É um modelo unidimensional útil no entendimento do aparecimento de uma estrutura de bandas de energia. O potencial  $V(x)$  periódico é mostrado abaixo:



A equação de Schrödinger a ser resolvida é dada por:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi ,$$

com  $V(x) = V(x - a)$ , sendo  $a$  a periodicidade do potencial.

↪ Para obter a solução devemos levar em conta a periodicidade da função de ondas. A solução denominada função de onda de Bloch,  $\psi(x) = e^{ikx}u_k(x)$ , toma a forma:

$$\psi(x) = A \cos(\beta x) + B \sin(\beta x) \quad , \quad 0 \leq x \leq b \quad , \quad (21)$$

$$\psi(x) = C \exp(\alpha x) + D \exp(-\alpha x) \quad , \quad b \leq x \leq a \quad , \quad (22)$$

onde os coeficientes  $A, B, C, D$  devem ser determinados pelas condições de continuidade da função  $\psi$  e sua derivada  $d\psi/dx$  nas regiões de interface.

↪ As expressões para  $\alpha$  e  $\beta$  são mostradas abaixo:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \quad ,$$

$$\beta = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

- Aplicando a condição de continuidade de  $\psi(x)$  e sua derivada  $d\psi/dx$  em  $x = 0$  e considerando-se a periodicidade da rede cristalina, o que significa que as mesmas condições se aplicam a  $x = a$  temos:

$$A = [C \exp(\alpha a) + D \exp(-\alpha a)] e^{ika}$$

$$\beta B = \alpha [C \exp(\alpha a) - D \exp(-\alpha a)] e^{ika}$$

- Fazendo a condição de continuidade em  $x = b$  obtemos:

$$A \cos(\beta b) + B \sin(\beta b) = C \exp(\alpha b) + D \exp(-\alpha b)$$

$$\beta [-A \sin(\beta b) + B \cos(\beta b)] = \alpha [C \exp(\alpha b) - D \exp(-\alpha b)]$$

~> Finalmente o conjunto de equações pode ser colocado numa forma matricial:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & -e^{ika+\alpha a} & -e^{ika-\alpha a} \\ 0 & \beta & -\alpha e^{ika+\alpha a} & \alpha e^{ika-\alpha a} \\ \cos(\beta b) & \sin(\beta b) & -e^{\alpha b} & -e^{-\alpha b} \\ -\beta \sin(\beta b) & \beta \cos(\beta b) & -\alpha e^{\alpha b} & \alpha e^{-\alpha b} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix} = 0 \quad (23)$$



- O sistema somente terá solução desde que o determinante da matriz  $M$  seja nulo:

$$\det(M) = \left| \begin{pmatrix} 1 & 0 & -e^{ika+\alpha a} & -e^{ika-\alpha a} \\ 0 & \beta & -\alpha e^{ika+\alpha a} & \alpha e^{ika-\alpha a} \\ \cos(\beta b) & \sin(\beta b) & -e^{\alpha b} & -e^{-\alpha b} \\ -\beta \sin(\beta b) & \beta \cos(\beta b) & -\alpha e^{\alpha b} & \alpha e^{-\alpha b} \end{pmatrix} \right| = 0 .$$

cuja solução fornece:

$$\cos(ka) = \cosh(\alpha c) \cos(\beta b) + \frac{\alpha^2 - \beta^2}{\alpha\beta} \sinh(\alpha c) \sin(\beta b) , \quad (24)$$

onde  $c = a - b$ . Sendo  $\alpha = \sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar^2}$ ,  $\beta = \sqrt{2mE/\hbar}$  e especificadas as constantes físicas do problema  $(m, V_0, a, b)$ , devemos buscar soluções de  $E$  em função de  $k$ .

↪ O lado esquerdo acima está limitado a  $-1 \leq \cos(ka) \leq +1$ . Já o direito contém funções hiperbólicas e pode ultrapassar esses valores. Portanto, para certos valores de energia  $E$  no lado direito, não há solução real de  $k$  e essas serão energias proibidas. Formam-se gaps na relação  $E(k)$ !!!

Definindo  $L(E)$  na forma abaixo:

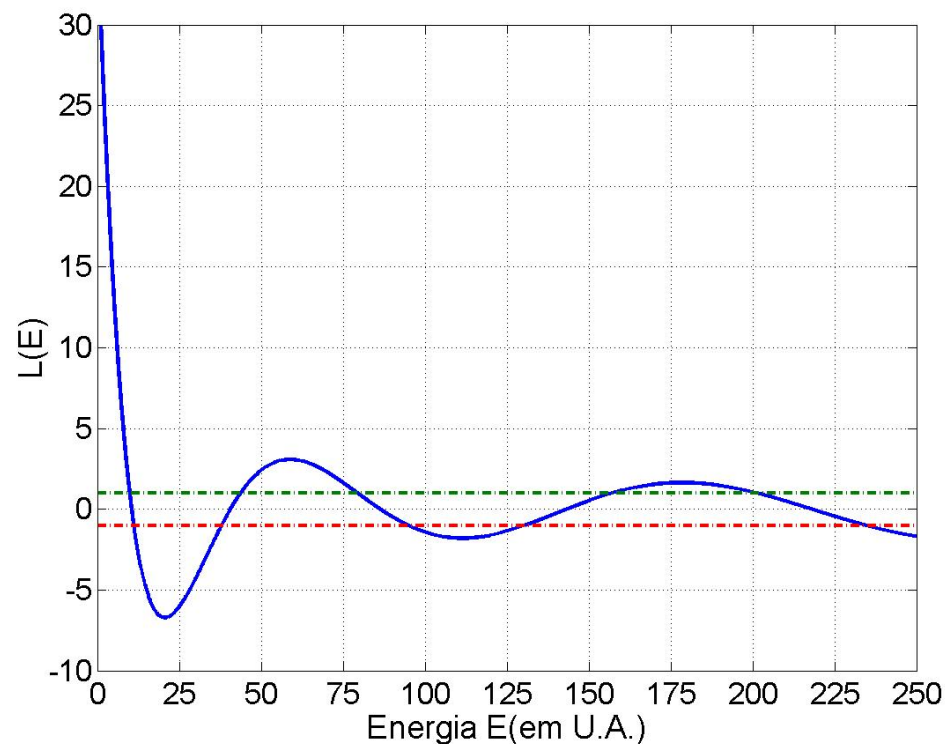
$$L(E) = \cosh(\alpha c) \cos(\beta b) + \frac{\alpha^2 - \beta^2}{\alpha\beta} \sinh(\alpha c) \sin(\beta b)$$

podemos escrever:

$$k = \frac{1}{a} \arccos[L(E)] .$$

Conforme dito anteriormente a função  $L(E)$  não está limitada ao intervalo  $[-1, +1]$  o que significa que para esses valores,  $k$  não será um valor real.

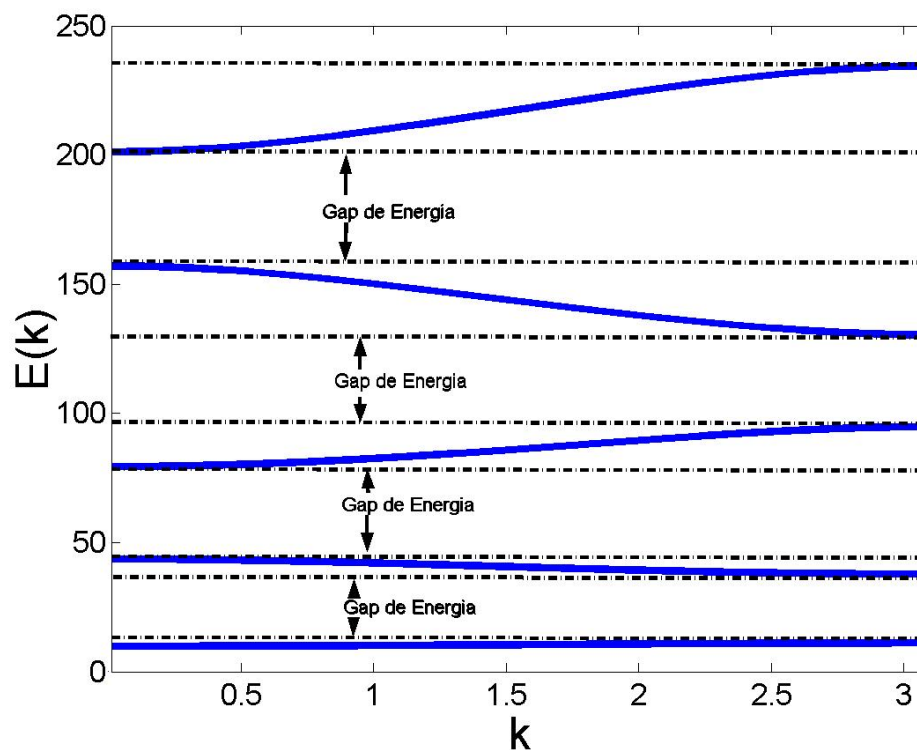
$\rightsquigarrow$  A seguir passamos a um exemplo prático, com os valores  $2mV_0/\hbar^2 = 250$ ,  $a = 1$  unidades de comprimento e  $b = 0.9$  unidades de comprimento



$\rightsquigarrow$  As bandas de energia permitidas correspondem às regiões da função  $L(E)$  no intervalo  $[-1, +1]$ , para o qual temos uma solução real para o número de onda  $k$ .

$\rightsquigarrow$  Entre as bandas permitidas formam-se gaps de energias, ou seja, valores não permitidos. A relação entre  $k$  e  $E(k)$  forma o que é denominado estrutura de bandas.

~> Aqui ilustramos a estrutura de bandas resultante no modelo de Kronig-Penney, em uma dimensão.



~> Em um sólido tridimensional temos o aparecimento de uma estrutura de bandas de energia como a do exemplo unidimensional, mas as características essenciais são ditadas pelo grupo de simetrias do cristal.

• Observando o comportamento da função  $L(E)$  é possível facilmente perceber que esta é linearizável no intervalo  $-1 \leq L(E) \leq +1$  e nesse caso, para as regiões crescentes de  $L(E)$ , tal que  $L(E_1) = -1$ ,  $L(E_2) = +1$ ,  $E_1 < E_2$  temos:

$$\cos(ka) = L(E) = -1 + \frac{2(E - E_1)}{(E_2 - E_1)}$$

e isolando  $E$  podemos obter facilmente:

$$E(k) = \frac{E_1 + E_2}{2} + \frac{E_2 - E_1}{2} \cos(ka) , \quad (25)$$

• Para as regiões decrescentes de  $L(E)$ , tal que  $L(E_3) = +1$ ,  $L(E_4) = -1$ ,  $E_3 < E_4$  temos:

$$\cos(ka) = L(E) = 1 - \frac{2(E - E_3)}{(E_4 - E_3)}$$

ou seja:

$$E(k) = \frac{E_3 + E_4}{2} - \frac{E_4 - E_3}{2} \cos(ka) , \quad (26)$$

↪ Observe que a função de energia  $E(k)$  nas bandas permitidas é periódica e o período em  $k$  é  $2\pi/a$ .

↪ No espaço real o período da rede é  $a$ . Devemos identificar esse período  $2\pi/a$  como a periodicidade da rede recíproca. Uma vez que

$$E(k) = \bar{E} \pm \Delta \cos(ka)$$

é fácil ver que os pontos  $k = -\pi/a$  e  $+\pi/a$  são equivalentes.

↪ A primeira zona de Brillouin no modelo de Kronig-Penney se estende de  $-\pi/a$  até  $+\pi/a$ , pois com esse intervalo, pela propriedade de periodicidade é possível reconstruir toda a rede recíproca!

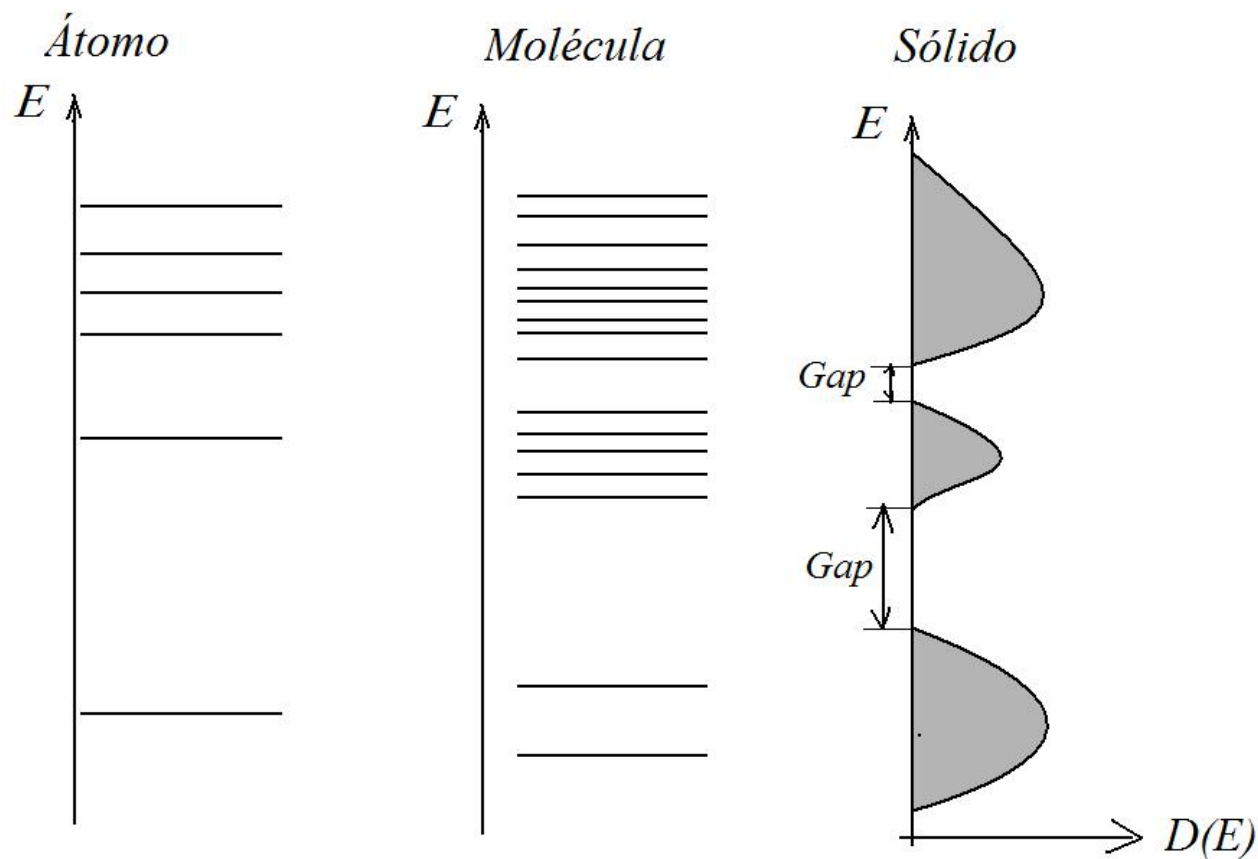
## • Conclusões Importantes:

→ Considerando os problemas já abordados: i) o poço de potencial e o átomo, ii) a molécula diatômica (em uma dimensão representada pelo poço duplo) e iii) o Modelo de Kronig-Penney, que representa um sólido unidimensional formado pela interação de muitos "átomos 1D", que são poços de potencial,

→ observamos que os níveis atômicos discretos se desdobram em outros, removendo degenerescências do espectro para formar uma molécula, e esses mesmos níveis atômicos passam a formar uma banda no limite de número de átomos  $N \rightarrow \infty$ .

→ Níveis atômicos antes discretos assumem no sólido um contínuum e alguns níveis que antes estavam separados agora podem passar a se superpor. Diz-se então que formou-se uma estrutura de bandas.

As conclusões acima citadas são ilustradas diagramaticamente abaixo:



- Estrutura de Bandas: do átomo ao sólido o espectro de energia outrora discreto passa a ser contínuo, em bandas. Entre as bandas passam a existir gaps.



• Ao passar de um único átomo para um sólido, formado por um número muito grande de átomos é conveniente falar em densidades de estados de energia, correspondendo ao número de estados disponíveis para os elétrons ocupar por unidade de energia. Definindo-se então:

$$D(E) = \frac{\Delta N(E)}{\Delta E}, \quad (27)$$

→  $\Delta N = D(E)\Delta E$  é o número de estados disponíveis para os elétrons.

→ Para um átomo ou uma estrutura molecular simples, é claro que os níveis são discretos, e podem ser representados, em termos de uma densidade, por funções delta de Dirac:

$$D(E) = \sum_n D_n \delta(E - E_n). \quad (28)$$

- Quanto à estrutura dos sólidos devemos saber que a estrutura de bandas será definida por um conjunto de fatores como:

→ Estrutura cristalina;

→ Tipos de átomos que compõe a rede cristalina e grau de pureza;

→ Tipos de interações admissíveis entre os átomos desse sólido.

↪ O tipo de átomo também define o número total de elétrons por unidade de volume.

↪ Uma vez determinada a estrutura de bandas a partir do potencial cristalino criado pelos íons positivos e sabendo-se o número total de elétrons, cada nível de energia disponível deve ser preenchido, até que todos os elétrons tenham sido alocados em algum nível de energia, sempre iniciando da mais baixa energia, respeitando o princípio de Exclusão de Pauli.

## *Energia e Nível de Fermi*

↪ Quando todos os elétrons foram alocados em algum estado de energia disponível na estrutura de bandas, o último nível de energia preenchido do sistema é denominado *energia de Fermi*,  $E_F$ .

↪ Já o nível de Fermi corresponde ao potencial químico  $\mu$  em um certo tratamento termodinâmico, no qual, considerando-se a distribuição de Fermi-Dirac:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} ,$$

onde  $\beta = 1/(k_B T)$  é denominada temperatura recíproca,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta medida em kelvin,  $\mu$  corresponderá à energia na qual a propabilidade de ocupação  $f(E)$  tende para 1/2.

↪  $\mu$  é em geral função da temperatura e é comum no tratamento de semicondutores fazer confusão com a terminologia, denominando-se  $E_F$  tanto a energia de Fermi quanto o nível de Fermi.

→ Apenas em  $T = 0\text{K}$  os valores de  $\mu$  e  $E_F$  coincidem.

---

- O comportamento dos materiais é definido pela forma como a estrutura de bandas é preenchida. Do ponto de vista de condutividade elétrica podemos classificar os materiais em:

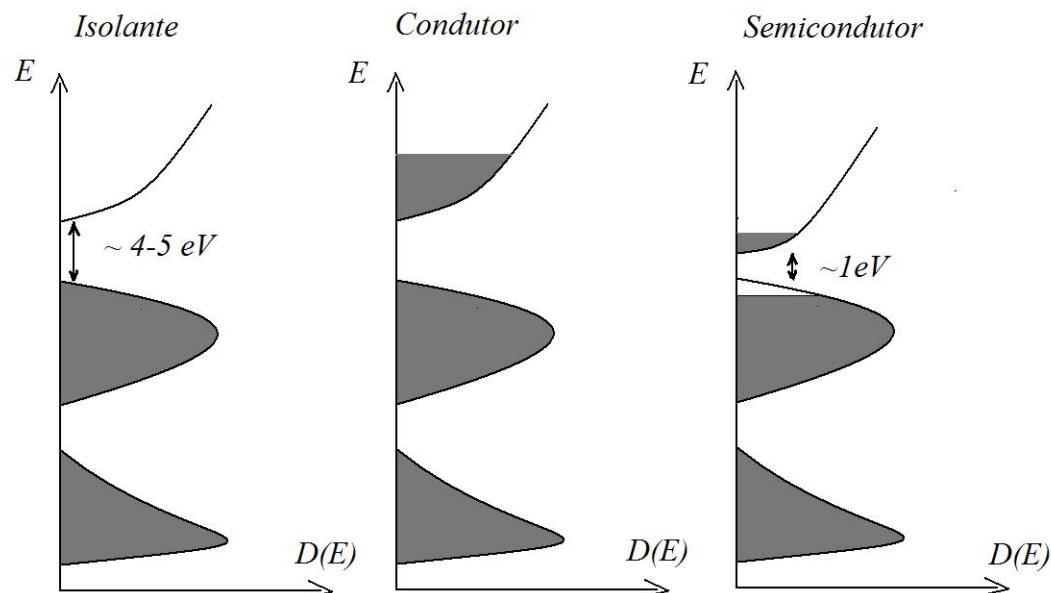
→ Isolantes;

→ Condutores;

→ Semicondutores.

↪ Vale lembrar que a estrutura de bandas é resultado do tipo de átomo do qual o sólido é feito, bem como do grupo de simetria cristalina, ou seja, da forma como esses átomos se arranjam para formar o sólido.

## *Estrutura de Bandas Simplificada dos Materiais:*



- i) no isolante a banda de valência está completamente cheia enquanto a de condução está vazia;
- ii) no condutor a banda de valência confunde-se com a banda de condução pois está parcialmente preenchida;
- iii) os semicondutores seriam isolantes a  $T = 0\text{K}$ , mas o gap é pequeno permitindo excitação térmica da condução.

## Condutores

→ A energia de Fermi  $E_F$  correspondendo ao último nível de energia preenchido, está dentro da chamada banda de condução, confundindo-se com a banda de valência.

↪ Logo acima de  $E = E_F$  há estados disponíveis. Dessa forma pouca energia é suficiente para retirar algum elétron do seu estado fundamental. Essa energia pode ser devida à aplicação de um campo elétrico, por exemplo.

↪ A maioria dos condutores são os metais, encontrados essencialmente nas famílias IA, IIA, IIIA e IIIB da tabela periódica.

↪ Os seus átomos tem a camada de valência menos da metade preenchida. Para satisfazer a regra do Octeto são necessários vários átomos metálicos, formando uma ligação covalente onde os elétrons ficam fracamente localizados. Na formação do sólido a escassez de elétrons na banda de valência do átomo se traduz em uma banda proveniente dos orbitais de valência que terá muitos estados não-preenchidos.

## *Isolantes*

- Em geral tem átomos com sua camada de valência praticamente cheia, e isso se traduz na estrutura de bandas, por uma banda de valência completamente cheia.
- A energia de Fermi encontra-se nos limites da banda de valência e há um grande gap para a próxima região de estados disponíveis. Aquela banda, denominada de condução, encontra-se completamente vazia e a diferença de energia para a banda cheia, denominado gap de energia, é maior do que 4 ou 5eV.
- Em geral são necessários altos campos elétricos aplicados, podendo inclusive produzir ruptura, ou altas temperaturas para promover os elétrons da banda de valência para a banda de condução.
- Alguns isolantes são realizados através de óxidos metálicos, como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , etc.
- Apresentam baixa atenuação para propagação de ondas no domínio óptico, em geral.

## *Semicondutores*

→ Seriam isolantes em temperaturas muito baixas, com gap de energia menor do que 4 ou 5eV. Para o Si o gap está na ordem de 1eV.

→ Os átomos que formam um semicondutor possuem sua camada de valência preenchida até a metade, mas no sólido, por conta das ligações covalentes, sua banda de valência fica praticamente cheia.

→ Porém o gap para a banda de condução é pequeno em comparação com um isolante, e nesse caso, a energia térmica é capaz de promover alguns elétrons da banda de valência para a banda de condução, o que não ocorre em um isolante, em temperaturas ordinárias.

- Em aplicações tecnológicas a dopagem do material introduz interações com um átomo diferente em pontos da rede cristalina, e isso faz com que novos níveis de energia sejam criados, geralmente dentro do gap entre as bandas de valência e condução, aumentando assim a condutividade.

- A condutividade pode ser aumentada por irradiação.



## Modelo de Sommerfeld: O gás de elétrons e os metais

→ O modelo do gás de elétrons livres é um bom ponto de partida para descrever os metais, embora sua acurácia fique restrita aos metais alcalinos.

→ Do modelo de Kronig-Penney, sabemos que:

$$E(k) = E_0 - \Delta \cos(ka) ,$$

↪ Todavia a banda de condução está fracamente preenchida, ou seja, apenas valores tais que  $ka \ll \pi$ , correspondendo à fronteira da primeira zona de Brillouin estarão preenchidos.

Fazendo a expansão  $\cos(ka) \approx 1 - (ka)^2/2$  obtemos:

$$E(k) = E_0 - \Delta + \frac{\Delta a^2}{2} k^2 .$$

Agora se fazem necessárias algumas definições derivadas do caso do elétron livre:

Observe que para um elétron livre, se  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$  e  $H_0 = \mathbf{p}^2/(2m)$ , temos:

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

Nesse caso é fácil mostrar que  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ , a velocidade e a massa serão dadas por:

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E$$

$$m = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k^2} .$$

↪ Veja que a velocidade é nula nas fronteiras da primeira zona de Brillouin!!!

↪ Voltando ao modelo de Kronig-Penney:

$$E(k) = E_0 - \Delta + \frac{\Delta a^2}{2} k^2 .$$

Basta redefinir a escala de energia para  $\varepsilon(k) = E(k) - E_0 + \Delta$  e temos:

$$\varepsilon(k) = \frac{\Delta a^2}{2} k^2 ,$$

Observe que para a região da banda de condução próxima a  $k = 0$  a relação entre energia e  $k$  é a mesma do elétron livre!

- Massa efetiva:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\partial^2 \varepsilon / \partial k^2} = \frac{\hbar^2}{\Delta a^2} ,$$

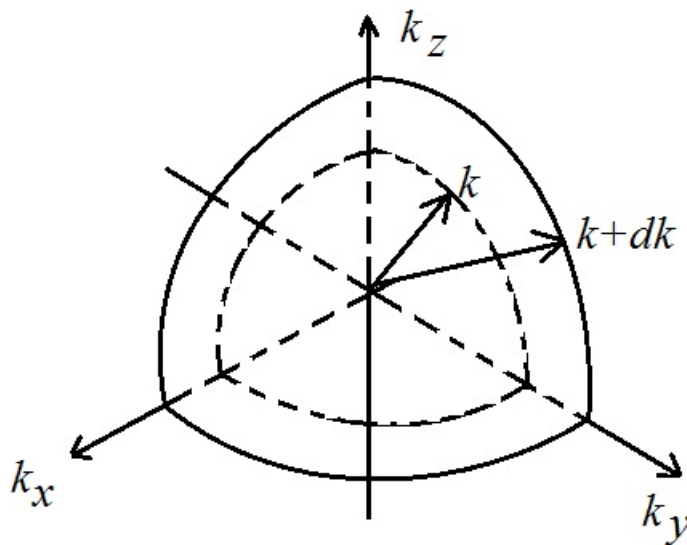
Nesse caso podemos escrever a relação entre  $\varepsilon$  e  $k$  na forma:

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

~> Podemos agora determinar alguns parâmetros importantes nesse modelo do gás de elétrons livres:

1) Densidade de Estados  $D(E) = dN/dE$

Primeiro queremos determinar  $dN$  no intervalo entre  $k$  e  $k + dk$ . Considere a figura, para o caso em três dimensões:



↪ Lembre-se que do ponto de vista ondulatório, o número de onda mínimo de um elétron,  $\Delta k$ , em uma cavidade cúbica de lado  $L$  deve valer  $2\pi/L$ . O volume infinitesimal ocupado no espaço recíproco é dado por  $(\Delta k)^3 = (2\pi/L)^3$ .

↪ Já o número de estados no intervalo entre  $k$  e  $k + dk$  corresponderá ao volume ocupado pela camada esférica contida entre as superfícies  $k$  e  $k + dk$ , dividido pelo volume infinitesimal  $(\Delta k)^3$ , ou seja:

$$dN = \frac{\frac{4\pi}{3}[(k + dk)^3 - k^3]}{(2\pi/L)^3} = \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3} k^2 dk ,$$

↪ Para estados de energia degenerados em spin o resultado acima deverá ser multiplicado por 2, pois cada estado pode ser preenchido por dois elétrons de spins contrários.

↪ Dessa forma temos o resultado desejado em três dimensões:

$$D(\varepsilon) = \frac{\text{Vol}}{\pi^2} \frac{k^2}{d\varepsilon/dk} = \frac{\text{Vol}}{2\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}$$

• Utilizando o resultado anterior podemos determinar o número de elétrons total em um certo volume de sólido, uma vez que  $dN = D(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon$  é o número de elétrons com energia  $\varepsilon$  no intervalo  $d\varepsilon$ . Temos então:

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} D(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon . \quad (29)$$

→ No caso do gás de elétrons livre  $D(\varepsilon)$  está limitada a  $\varepsilon \geq 0$ , e em  $T = 0$  a função de Fermi-Dirac é um degrau de valor unitário para  $\varepsilon < \varepsilon_F$  e anula-se para energias maiores do que a energia de Fermi, então:

$$N = \frac{\text{Vol}}{2\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon . \quad (30)$$

- Realizando a integração obtemos:

$$N = \frac{\text{Vol}}{3\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon_F^{3/2} \quad (31)$$

de onde tiramos a densidade de elétrons  $n = N/\text{Vol}$ :

$$n = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon_F^{3/2} \quad (32)$$

A energia total do gás de elétrons em  $T = 0\text{K}$ ,

$$E_T = \int \epsilon D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon,$$

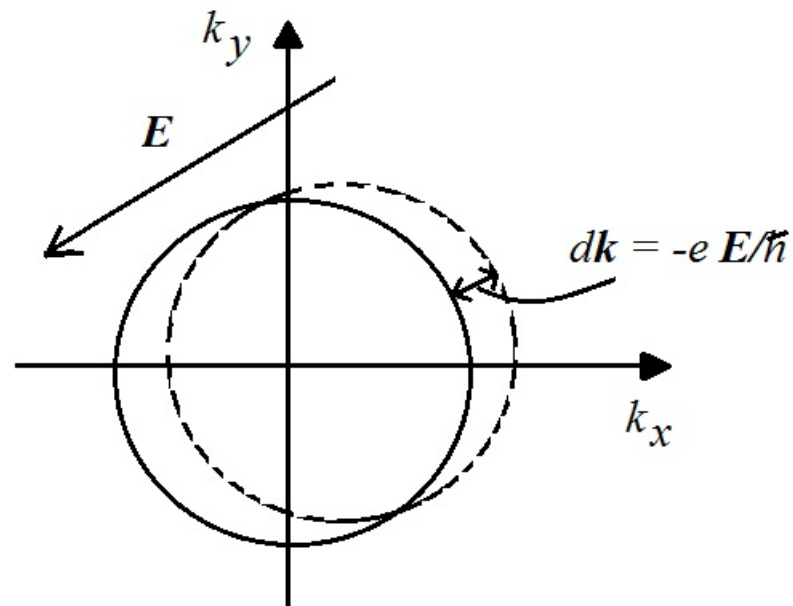
é dada por:

$$E_T = \frac{\text{Vol}}{2\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{3/2} d\epsilon = \frac{\text{Vol}}{5\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon_F^{5/2} = \frac{3}{5} N \epsilon_F .$$

↪ Consideremos agora condutividade DC em um metal. Se nenhum campo elétrico externo está aplicado, então:

$$\mathbf{j} = \rho \mathbf{v} = -\frac{e}{m^*} \frac{1}{\text{Vol}} \sum_{\mathbf{k}} \hbar \mathbf{k} = 0$$

A aplicação de um campo elétrico produz uma força que desloca a esfera de Fermi, em relação ao centro simétrico, conforme pode-se observar na figura:





Observando que o momento de um elétron é dado por  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$  e  $d\mathbf{p}/dt = \mathbf{F}$  obtemos:

$$\hbar \frac{d\delta\mathbf{k}}{dt} = -e\mathbf{E} - \frac{\hbar}{\tau} \delta\mathbf{k} ,$$

onde  $\tau$  é um tempo de amortecimento que leva em conta processos dissipativos, como colisões.

Na condição de equilíbrio  $d\mathbf{p}/dt \rightarrow 0$  e temos

$$\delta\mathbf{k} = -\frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \tau ,$$

fazendo surgir uma densidade de corrente efetiva no metal:

$$\mathbf{j} = -\frac{e}{m^*} \frac{1}{\text{Vol}} \sum \hbar \delta\mathbf{k} = \frac{e^2 \tau}{m^* \text{Vol}} \mathbf{E} \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon = \frac{ne^2 \tau}{m^*}$$

Tem-se então a condutividade de Boltzmann nessa análise simplificada:

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau}{m^*}$$

$\rightsquigarrow$  Nos metais  $n \sim 10^{28} \text{m}^{-3}$ . Mesmo em semimetais como o grafite esse valor chega a  $10^{24} \text{m}^{-3}$

↪ Já o calor específico a volume constante é calculado a partir da seguinte fórmula:

$$c_v = \frac{1}{Vol} \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{N,V}$$

No caso do gás ideal clássico o resultado seria  $c_v = (3/2)nk_B$ , enquanto a teoria quântica prevê para o gás de elétrons:

$$c_v = \frac{\pi^2}{2} nk_B \frac{k_B T}{\epsilon_F} .$$

- Este valor além de depender da temperatura, difere da previsão clássica também porque em temperatura ambiente  $k_B T \ll \epsilon_F$  nos metais, mostrando que o gás de elétrons pouco contribui para o calor específico e a condutividade térmica dos metais, que devem-se sobretudo aos fônons (vibrações da rede cristalina), diferentemente da condutividade elétrica que depende do "gás de elétrons".

- O modelo do gás de elétrons livres é uma primeira aproximação para o comportamento metálico e tem algumas falhas importantes, cuja análise foge ao escopo da disciplina.