18/11/13

Nome: Thiago Vaz Acconcia
RA: 093111

Monitoria de Estado Sólido

Assunto: "Estrutura de Bandas"

Tópicos abordados

* Definições: Banda de energia, Bandas proibidos
* Teorema de Bloch e a Função de onda
* Dedução do Teorema
* Aproximação de Rede Vazia
* EXERCÍCIO.

Bandas de energia:

→ Modelo de e^- LIVRES: descreve bem a capacidade térmica, condutividade térmica, susceptibilidade magnética etc..

→ Falha: distinção entre: metais / semicondutores / isolantes, coeficientes Hall, propriedades de transporte etc.

→ Precisamos de uma nova teoria que descreva importantes teorias [metais: $\rho = 10^{-10}\ \Omega\,cm$; Isol: $\rho = 10^{22}\ \Omega\,cm$]

→ Elétrons nos sólidos: Bandas de energia + Bandas proibidos.
↳ interação (e^- + íons)

Condutores → Bandas de energia LIVRES
Isolantes → Bandas de energia ocupadas
Semicondutor → Bandas " " quase vazias ou quase preenchidas.

→ Para compreender estes comportamentos, devemos incluir uma rede periódica dos íons no cristal (B. Proibido).

Modelo do elétron Quase-Livre

→ Elétrons livres. $E_k = \frac{\hbar^2}{2m}\left(K_x^2 + K_y^2 + K_z^2\right)$ com condições periódicas:

$$K_{x,y,z} = \frac{2\pi}{L} n \qquad n = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{\Psi_k(\mathbf{r}) \propto e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}$$

→ "Bandas Proibidas: reflexões de Bragg das ondas eletrônicas nos cristais."

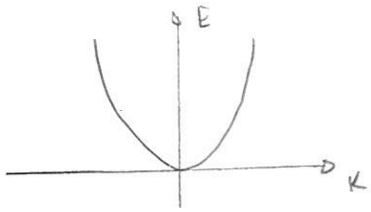
↓

determinam se um sólido é isolante ou condutor.

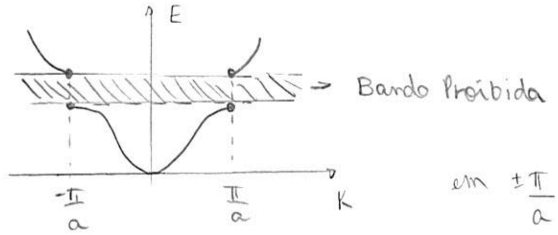
Exemplo: Sólido 1D (Parâmetro de rede a)

Condição de reflexão de Bragg: $(\mathbf{k} + \vec{G})^2 = K^2 \xrightarrow{1D} \cancel{K^2} + 2G\cdot K + G^2 = \cancel{K^2} \rightarrow \underbrace{G(2K+G)}_{K = \pm\frac{1}{2}G \,\to\, \frac{2\pi}{a}} = 0$

Portanto: $K \pm \frac{n\pi}{a} \rightarrow -\frac{\pi}{a} \leq K \leq \frac{\pi}{a}$ (1ª Zona de Brillouin)



Elétrons livres



em $\pm\frac{\pi}{a}$ as ondas são refletidas.

↓

se a cond. Bragg for satisfeita.

→ Ou ainda temos ondas estacionárias: $\begin{cases} \Psi(+) = e^{i\pi\frac{x}{a}} + e^{-i\pi\frac{x}{a}} = \cos(\pi x/a) \\ \Psi(-) = e^{i\pi x/a} - e^{-i\pi x/a} = i\,\mathrm{sen}(\pi x/a) \end{cases}$

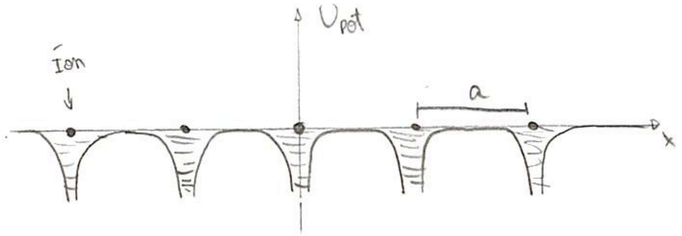
Origem da Banda Proibida

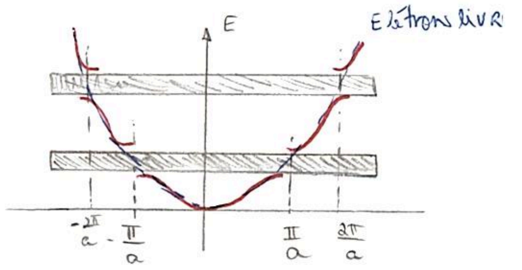
→ Ondas estacionárias ($\Psi(+)$ e $\Psi(-)$) acumulam elétrons em diferentes regiões da rede, tendo portanto, diferentes valores de energia potencial na rede.

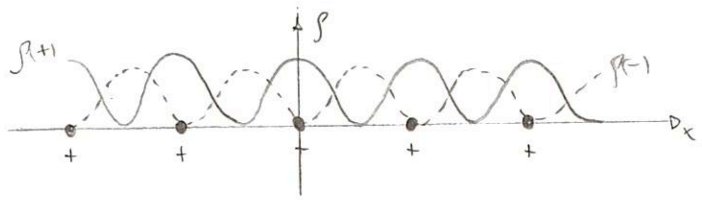
densidade de probabilidade de um e^-: $\rho = |\Psi|^2$

- onda progressiva (plana): $|\Psi|^2 = 1$
- combinação de ondas planas: $|\Psi|^2 \neq 1 \rightarrow \rho(+) = |\Psi(+)|^2 \propto \cos^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)$ (Ver Figura 1)

Fig. 1







$\rho(+)$ acumula e^- nas proximidades dos íons
$\rho(-)$ acumula e^- na região entre os íons

$\rho(-) \rightarrow$ acumulo e^- longe dos íons ($U_{potencial}$ de um íon é negativa)

→ Calculando os valores médios da $U_{potencial}$: $\rho(+) < \rho_{prog}$, $\rho(-) > \rho_{prog}$

Banda Proibida: E_g

$$\boxed{E_g \propto \rho_{(+)} - \rho_{(-)}}$$

Funções de Bloch

→ Demonstrar usando Mec. Quântica.

→ Soluções da equação de Schrödinger para Potencial Periódico:

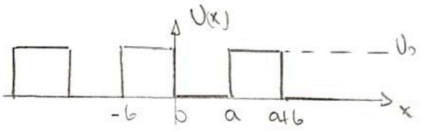
$$\boxed{\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = U_{\mathbf{k}}(\vec{r})\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}$$

$U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \vec{R}) \rightarrow$ Periodicidade da rede

→ Estas funções podem ser agrupadas por pacotes de ondas que se propagam livremente.

Modelo de Kronig - Penney

→ Potencial Periódico quadrado:



Eq. Schrödinger: $$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} + U(x)\Psi_{(x)} = E\Psi_{(x)}$$

$0 < x < a$: $U = 0 \Rightarrow \Psi_{(x)} = A e^{iKx} + B e^{-iKx}$, $\epsilon = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}$

$-b < x < 0$: $U \neq 0 \Rightarrow \Psi_{(x)} = C e^{Qx} + D e^{-Qx}$, $U_0 - \epsilon = \frac{\hbar^2 Q^2}{2m}$

→ Impondo a continuidade da função de onda e de sua derivada em $x=0$ e $x=a$:

$$\begin{cases} A+B = C+D \\ iK(A-B) = Q(C-D) \end{cases} \quad e \quad \begin{cases} Ae^{iKa} + Be^{-iKa} = \left(Ce^{-Qb} + De^{Qb}\right) e^{iK(a+b)} \\ iK\left(Ae^{iKa} - Be^{-iKa}\right) = Q\left(Ce^{-Qb} - De^{Qb}\right) e^{iK(a+b)} \end{cases}$$

pois:

$$\Psi(0<x<a+b) = \Psi(-b<x<0)\, e^{iK(a+b)}$$

Manipulando, chegamos em:

$$\left[\frac{(Q^2+K^2)}{2QK}\right] \operatorname{senh}(Qb)\, \operatorname{sen}(Ka) + \cosh(Qb)\cos(Ka) = \cos(K(a+b))$$

↳ zonas proibidos estão no limite de Z. Brillouin.

Representação do Potencial Periódico na rep. Fourier e a Eq. de Schrödinger

→ Podemos escrever o potencial na seguinte série de Fourier:

$$V(r) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}}\, e^{i\vec{G}\cdot r} \qquad \vec{G} = m_1\vec{b_1} + m_2\vec{b_2} + m_3\vec{b_3}$$

→ Propriedades:
- $V(r)$ é real $\Rightarrow V_G = V_G^*$
- Cristal é simétrico $\Rightarrow V(r) = V(-r) \Rightarrow V_{\vec{G}} = V_{-\vec{G}}$
- Podemos escolher $V_0 = 0$

Equação de Schrödinger:

→ Vamos deduzir a equação geral utilizando este potencial periódico:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \sum_{\vec{G}} V_G\, e^{i\vec{G}\cdot r}\right] \Psi(r) = E\,\Psi(r)$$

→ Podemos escrever a solução como uma combinação de ondas planas:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\mathbb{K}} C_k \, e^{i \mathbb{K} \cdot \mathbb{r}}$$

→ Substituindo a solução na equação anterior:

$$+\frac{\hbar^2}{2m} i^2 \sum_{\mathbb{K}} K^2 e^{i\mathbb{K}\cdot\mathbb{r}} + \sum_{\vec{G}} \sum_{\mathbb{K}} C_k V_{\vec{G}} \, e^{i(\mathbb{K}+\vec{G})\cdot\mathbb{r}} = E \sum_{\mathbb{K}} C_k \, e^{i\mathbb{K}\cdot\mathbb{r}}$$

→ Reunindo a soma em $\mathbb{K}$ do lado esquerdo:

$$\sum_{\mathbb{K}} \left(\underbrace{\frac{\hbar^2 K^2}{2m}}_{\lambda_{\mathbb{K}}} - E \right) C_{\mathbb{K}} \, e^{i\mathbb{K}\cdot\mathbb{r}} + \sum_{\mathbb{K}} \sum_{\vec{G}} C_k V_{\vec{G}} \, e^{i(\mathbb{K}+G)\cdot\mathbb{r}} = 0$$

$\mathbb{K} \to \mathbb{K} - G$ Fatorando a onda plana

$$\Rightarrow \sum_{\mathbb{K}} \underbrace{\left[C_{\mathbb{K}} (\lambda_{\mathbb{K}} - E) + \sum_{\vec{G}} C_{\mathbb{K}-\vec{G}} V_G \right]}_{=0} e^{i\mathbb{K}\cdot\mathbb{r}} = 0$$

· temos, desta forma, a equação central: $$\boxed{C_k (\lambda_k - E) + \sum_{G} C_{k-G} V_G = 0}$$

→ Agora, veremos a demonstração da função de onda:

1) Já vimos que a determinação dos coeficientes C da expansão da função de onda Ψ nos fornecem a função:

$$\Psi_{\mathbb{K}}(\vec{r}) = \sum_{G} C_{k-G} \, e^{i(\mathbb{K}-G)\cdot\mathbb{r}} \rightarrow \text{Periódica.}$$

2) Demonstração:

→ Faremos a abordagem utilizando mecânica Quântica;

Definimos o operador Translação: $T(a) = e^{-ipa/\hbar} \Rightarrow T(\mathbb{R}) = e^{-i\vec{P}\cdot\mathbb{R}/\hbar}$

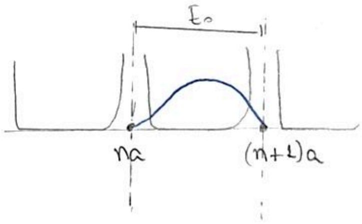
Vemos que: $\bullet\ \hat{I}^{+}(a)\,\hat{X}\,I(a) = X + a \;\rightarrow\; I^{+}\underbrace{V(x)}_{}I = \boxed{V(x+a)}$ $\quad \bullet\ I^{+} P\, I = P$

$V(x) \overset{\shortparallel}{}$

$\bullet\ I^{+}(a)\,X^{2}\,I(a) = \underbrace{I^{+}XI}_{(X+a)}\,\underbrace{I^{+}XI}_{(X+a)} = (x+a)^{2}$

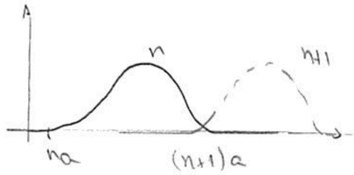
Além disso: $H = \dfrac{P^{2}}{2m} + V(x) \;\rightarrow\; I^{+} H I = H \;\rightarrow\; \boxed{[H, I] = 0}$

→ Tomemos então a seguinte estrutura:



P/ n-ésimo poço (sítio): $H|n\rangle = E_0|n\rangle$

$\langle x'|n\rangle \neq 0$



$\langle x'|I(a)|n\rangle = \langle x'-a|n\rangle \neq 0$ somente se: $na \leq x'-a \leq (n+1)a$

$(n+1)a \leq x' \leq (n+2)a$

$\Downarrow$

$\boxed{I(a)|n\rangle = |n+1\rangle}$

Não são autoestados!

→ Vamos então definir autoestados simultâneos de I e H:

$$|\theta\rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\theta}|n\rangle$$ = família de autoestados indexados por θ

↳ ∞ degenerados

(1) $H|\theta\rangle = \sum_n e^{in\theta} H|n\rangle = E_0 \underbrace{\sum_n e^{in\theta}|n\rangle}_{|\theta\rangle} = E_0|\theta\rangle$ ok!

(2) $I(a)|\theta\rangle = \sum_n e^{in\theta} I|n\rangle = \sum_n e^{in\theta}|n+1\rangle = \sum_n e^{-i\theta} e^{i(n+1)\theta}|n+1\rangle$

$= e^{-i\theta}|\theta\rangle$ ok!

Barreiras finitas: $\langle n\pm 1|H|n\rangle = -\Delta$ (gap de energia)

$\langle n\pm 2|H|n\rangle = 0 \rightarrow$ somente 1ºs vizinhos

Temos assim que:

$$\langle x' | I(a) | \theta \rangle = \langle x' - a | \theta \rangle = \underset{\substack{\uparrow \\ e^{ik \cdot c}}}{e^{-i\theta}} \langle x' | \theta \rangle \rightarrow \boxed{\langle x' | \theta \rangle = e^{ikx} \mu_k(x)}$$

(*)

→ Substituindo em (*):

$$e^{ik(x-a)} \mu_k(x-a) = e^{-i\theta} \mu_k(x) \Rightarrow \boxed{Ka = \theta} \quad \boxed{\mu_k(x-a) = \mu_k(x)}$$

"Teorema de Bloch"

EXERCÍCIOS:

[1] calcular a relação de dispersão e fazer diagrama da zona repetida e da zona reduzida para um sistema 1D e para 2D (rede quadrada c/ parâmetro de rede a), p/ elétrons livres.

[2] Refazer o item [1], mas com potencial $U(r)$.