

Aula 11 – Bandas de energia em cristais

Prof. Luis Gregório Dias

Sumário

Introdução	1
Cristais: arranjos periódicos de átomos.....	1
Potenciais periódicos.....	2
Simetria de translação do Hamiltoniano.....	3
Teorema de Bloch	4
Bandas de energia	5
Auto-estados do Hamiltoniano	5
Preenchimento das bandas	6
Metais e isolantes.....	7
Exemplo: estrutura de bandas do diamante.....	9
O que veremos a seguir:	10

Introdução

Nesta aula, falaremos de arranjos periódicos de átomos (genericamente denominados **cristais**) e como se comportam os elétrons neste tipo de sistema. Veremos que a solução da Equação de Schrödinger para potenciais periódicos leva ao aparecimento de **bandas de energia** (em contraposição aos níveis de energia atômicos). Por fim, veremos como a estrutura de bandas de um material é determinante para suas propriedades elétricas, distinguindo **metais** de **isolantes** e **semicondutores**.

Cristais: arranjos periódicos de átomos.

Da mesma forma que átomos podem se unir formando moléculas (que temos visto nas últimas aulas), eles podem também se arranjar em estruturas maiores e mais complexas. Dentre estas estruturas, podemos destacar aquelas que se **repetem no espaço**, de modo que os átomos forma uma estrutura cristalina.

A Figura 1 abaixo mostra dois exemplos de estrutura cristalina. No primeiro exemplo, temos um material com dois tipos de átomos (verdes e azuis). Os átomos de cada tipo se arranjam em uma **estrutura cúbica de face centrada**. Nesta estrutura cristalina, os átomos ocupam os vértices de um cubo e também a posição central das faces. Materiais como **NaCl** cristalizam nesta forma.

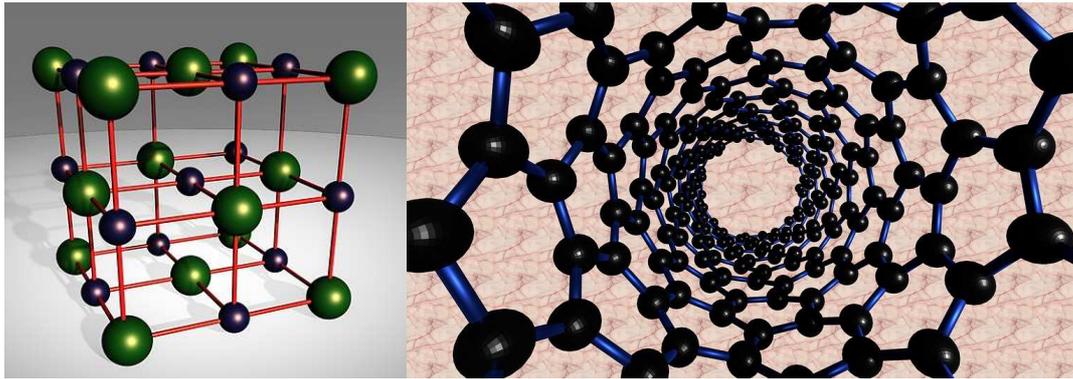


Figura 1: Estruturas cristalinas cúbica de face centrada (esq) e de um nanotubo de carbono (direita).

Na figura à esquerda temos um outro tipo de estrutura cristalina: um nanotubo de carbono. Vemos que os átomos de carbono aqui tendem a formar um padrão hexagonal (como em um favo de mel). Se este padrão ocorre no plan, temos uma membrana de apenas 1 átomo de espessura (conhecida como [grafeno](#)). O nanotubo de carbono pode ser visto como uma membrana de grafeno “enrolada” na forma de um tubo, como mostrado na figura.

Potenciais periódicos

Se os átomos formam estruturas cristalinas com uma determinada periodicidade no espaço, o potencial sentido pelos elétrons também herdará esta mesma periodicidade característica. De um modo geral, dizemos que um potencial é periódico se existe um vetor \vec{R} tal que

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$$

Equação 1

para todo ponto \vec{r} no espaço. Dizemos que o vetor \vec{R} é o [vetor de translação da rede](#) do cristal.

Vamos aqui considerar o caso em uma dimensão (1D) em que o vetor de translação está sempre na direção \hat{x} . Se, por exemplo $\vec{R} = L\hat{x}$ então o pontencial $V(x)$ se repetirá cada vez que a posição x for deslocada de um comprimento L , logo:

$$V(x) = V(x + L)$$

Equação 2

Na Figura 2 mostramos dois exemplos em que $V(x) = V(x+L)$. O segundo exemplo é [modelo de Kronig-Penney](#) que vimos na Aula 10: uma sequência infinita de poços quadrados. Aqui, L é a soma da largura do poço e da largura da barreira.

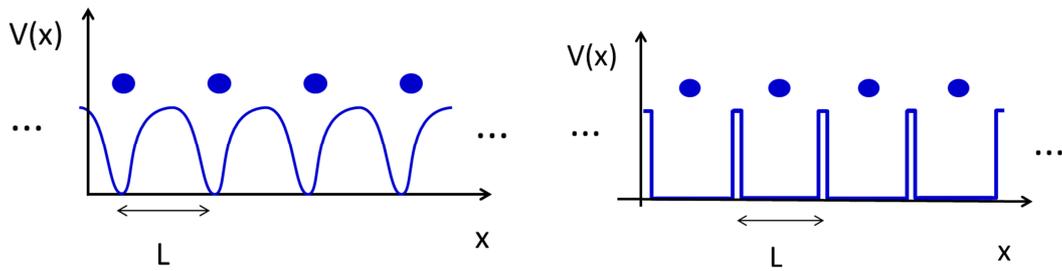


Figura 2: Exemplos de potenciais periódico em 1D.

Como vimos na aula 10, uma das características esperadas no modelo de Kronig-Penney é que os níveis de energia se acumulem em “aglomerados” de níveis que denominamos **bandas de energia** e que estas bandas são separadas por regiões sem níveis que denominamos **gaps**. Veremos a seguir como estas bandas de energia aparecem na solução da Equação de Schrödinger de sistemas com potenciais periódicos.

Simetria de translação do Hamiltoniano

O Hamiltoniano de uma partícula de massa m sob ação de um potencial $V(x)$ será dado por:

$$H(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$$

Equação 3

de modo que a Eq. de Schrödinger em 1D fica:

$$H(x)\Psi(x) = E\Psi(x)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x)$$

Equação 4

Se o potencial for periódico de modo que $V(x) = V(x + L)$ (como aqueles mostrados na Figura 2), o **Hamiltoniano não muda frente a translações do tipo $x \rightarrow x + L$** :

$$H(x + L) = H(x)$$

Equação 5

Isto indica a presença de uma **simetria de translação** por $x \rightarrow x + L$ no problema e se reflete nos auto-estados. Por exemplo, se $\Psi(x)$ é um auto-estado com energia E , o estado transladado $\Psi(x + L)$ será um auto-estado com a mesma energia.

Prova: Se $\Psi(x)$ é auto-estado de H com energia E , então:

$$H(x)\Psi(x) = E\Psi(x)$$

Fazendo uma mudança de coordenadas $x = x' + L$, temos

$$H(x' + L)\Psi(x' + L) = E\Psi(x' + L)$$

Usando a simetria do Hamiltoniano $H(x') = H(x' + L)$, temos:

$$H(x')\Psi(x' + L) = E\Psi(x' + L)$$

Como podemos trocar a variável muda $x \leftrightarrow x'$, temos:

$$H(x)\Psi(x + L) = E\Psi(x + L)$$

e concluímos que se $\Psi(x)$ é um auto-estado com energia E , o estado transladado $\Psi(x + L)$ será um auto-estado com a mesma energia. **C.Q.D.**

Teorema de Bloch

Auto-estados de Hamiltonianos com simetria de translação tem a forma dada pelo *Teorema de Bloch*:

$$\Psi_k(x) = e^{ikx} u_k(x)$$

Equação 6

onde $u_k(x)$ é uma função periódica de x com mesmo periodicidade do potencial (ou seja, $u_k(x + L) = u_k(x)$) e k é um número real denominado **momento cristalino**.

A forma do Teorema de Bloch automaticamente implica que $\Psi(x + L)$ e $\Psi(x)$ diferem apenas por um fator multiplicativo e^{ikL} , que é um número complexo de módulo igual a 1 (comumente chamado de **fator de fase**). Isto pode ser facilmente mostrado:

$$\begin{aligned}\Psi_k(x + L) &= e^{ik(x+L)} u_k(x + L) \\ &= e^{ikL} [e^{ikx} u_k(x)] = e^{ikL} \Psi_k(x)\end{aligned}$$

Equação 7

Isto implica que $|\Psi_k(x + L)|^2 = |\Psi_k(x)|^2$. Ou seja: **as densidades de probabilidade associadas aos estados $\Psi_k(x + L)$ e $\Psi_k(x)$ são iguais**, de modo que ambos descrevem o **mesmo estado quântico**.

Bandas de energia

Vimos na aula 10 que os níveis de energia do modelo de Kronig-Penney se acumulam em “aglomerados” de níveis que denominamos **bandas de energia**, separadas por regiões sem níveis que denominamos **gaps**. O argumento é que isto é uma consequência do grande número de poços de potencial interconectados que formam $V(x)$.

Veremos agora que estes “aglomerados” aparecem como consequência natural do Teorema de Bloch para potenciais periódicos.

Auto-estados do Hamiltoniano

Em princípio, podemos calcular os auto-estados (ou “auto-funções” na representação de coordenadas) e auto-energias do Hamiltoniano de um sistema periódico. Como vimos acima, as auto-funções obedecem ao teorema de Bloch de modo que a solução geral da equação de auto-valores será da forma:

$$H(x)\Psi_k^{(j)}(x) = E_j(k)\Psi_k^{(j)}(x)$$

Equação 8

onde $E_j(k)$ é energia do j -ésimo estado $\Psi_k(x)$. Note que a periodicidade do potencial implica que o momento cristalino deve rotular os estados (é o que chamamos de “bom número quântico”) de modo que a energia dos níveis dependem também de k .

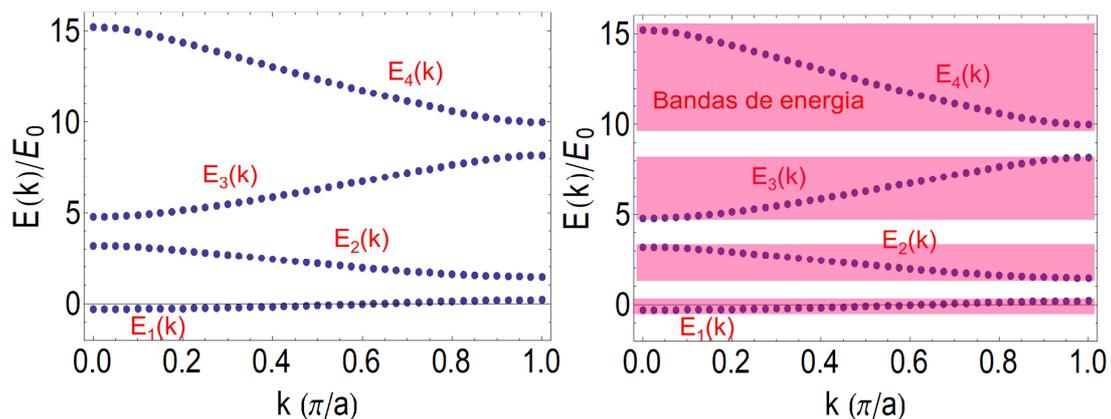


Figura 3: Exemplo de estrutura de bandas

A Figura 3 mostra um exemplo de uma diagonalização numérica de um Hamiltoniano com potencial periódico com período a de modo que $H(x) = H(x + a)$. Vemos que, para cada valor de k , temos um conjunto $E_j(k)$ de níveis ($j=1,2,3,4\dots$). Além disso, para um dado j fixo, há uma variação suave de $E_j(k)$ formando uma sequência de estados.

Esta combinação produz regiões do espectro onde, **dada uma energia E , existe um estado para algum valor de k** . Estas regiões são denominadas **bandas de energia** e mostradas no lado direito da Figura 3. Note que as bandas são separadas por regiões do espectro em que não há estados. Essas regiões são chamadas de **gaps**.

Preenchimento das bandas

Dadas as bandas de energia do Hamiltoniano de partícula única (como aquelas mostradas na Figura 3), podemos agora passar ao caso em que teremos elétrons ocupando essas bandas, como ocorre em cristais reais.

De forma análoga ao que fizemos no caso de elétrons em níveis atômicos, podemos pensar que preencheremos as bandas com N elétrons iniciando a partir dos estados de mais baixa energia. Um ponto importante a ser lembrado é que, pelo princípio de Paulo, cada estado pode ser ocupado por dois elétrons com spins opostos.

A Figura 4 representa um preenchimento destes estados feito à “temperatura zero”, ou seja, na ausência de flutuações térmicas. As bandas de mais baixa energia são preenchidas primeiro, iniciando pelos estados com menor $E_j(k)$.

Após preenchermos os estados com N elétrons, a energia do último estado preenchido será menor ou igual à **Energia de Fermi (E_F)** do sistema. **Note que quanto maior o número N de elétrons (ou a densidade $n=N/V$), maior será a energia de Fermi**. Desta forma, uma banda será considerada **completamente preenchida** se E_F for maior que a energia do último estado da banda (vide Figura 4).

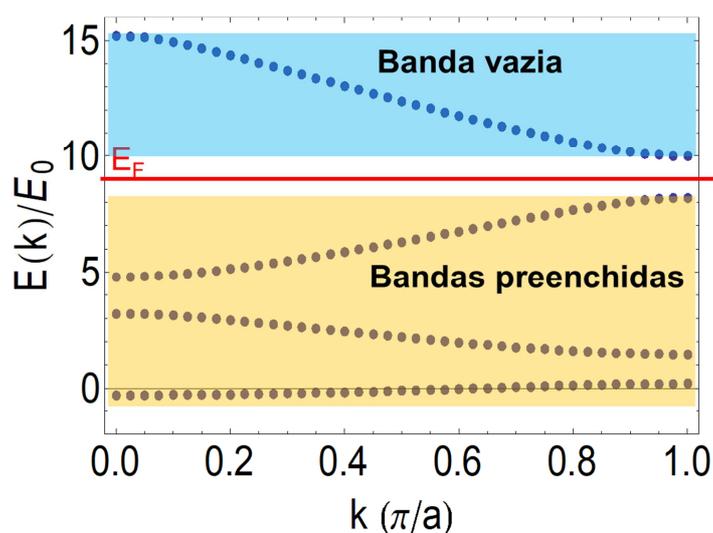


Figura 4

Na situação em que temos um intervalo em energia sem estados (gap) entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, nós chamamos a última banda completamente preenchida de **banda de valência** e a primeira banda completamente vazia **banda de condução** (vide Figura 5 à esquerda). No entanto, podemos ter uma situação em que o número de elétrons não é suficiente para preencher completamente a última banda. Neste caso, teremos uma banda parcialmente preenchida e não existe gap entre os estados vazios e preenchidos, como mostrado na Figura 5 à direita.

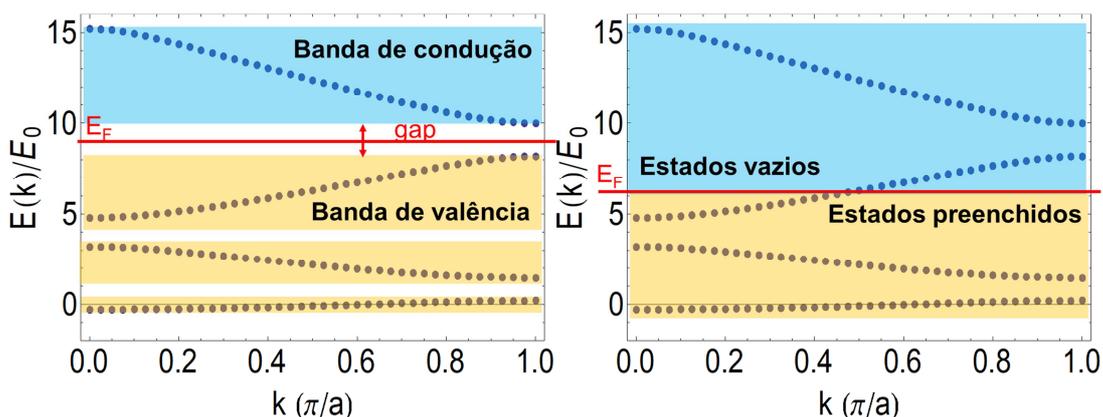


Figura 5

Metais e isolantes

A estrutura de bandas e seu preenchimento determinam várias das propriedades elétricas de materiais cristalinos. Isto porque processos de transporte tais como **condução de corrente elétrica** e **condução de calor** ocorrem por injeção de energia no sistema (ou seja, são fundamentalmente processos que tiram os elétrons do seu estado de equilíbrio termodinâmico). Tais processos são dominados pelos **elétrons com energia próxima à energia de Fermi** que recebem energia adicional e assim são “promovidos” para a banda de condução.

Se esta “promoção” do último estado ocupado para o primeiro estado desocupado tiver um custo energético pequeno (como no caso de bandas parcialmente preenchidas), o material será um bom condutor de eletricidade e de calor. Esta é a característica dos **metais**.

No entanto, se a banda de valência estiver totalmente preenchida e for separada da banda de condução por um gap de energia, haverá um “custo energético” de valor igual ou maior que o gap para esta promoção. Se este custo for grande (da ordem de 5 a 10 eV), os elétrons tendem a permanecer em um estado próximo ao estado de equilíbrio de modo que a condução de calor ou corrente elétrica são suprimidos. Esta é a característica de **isolantes**.

Essas diferenças estão ilustradas na Figura 6 abaixo, em que são mostradas as bandas de energia e seu preenchimento em metais e isolantes. Representamos também os materiais **semicondutores**, que, como isolantes, também apresentam um gap de energia separando a banda de valência e a banda de condução. No caso de semicondutores, o valor do gap tende a ser bem menor (tipicamente entre 1 e 2 eV, embora possamos ter semicondutores com gap maior, os chamados *wide-gap*).

Este gap menor permite um maior controle das propriedades elétricas dos semicondutores. Por exemplo, é possível, através da introdução de impurezas na estrutura cristalina, criar estados dentro do gap em semicondutores. Isto permite criar dispositivos em que a passagem de uma corrente elétrica pelo material é controlada por parâmetros externos como potenciais elétricos. Este tipo de propriedade torna os semicondutores bastante usados na indústria eletrônica. Falaremos mais sobre estes materiais na Aula 13.

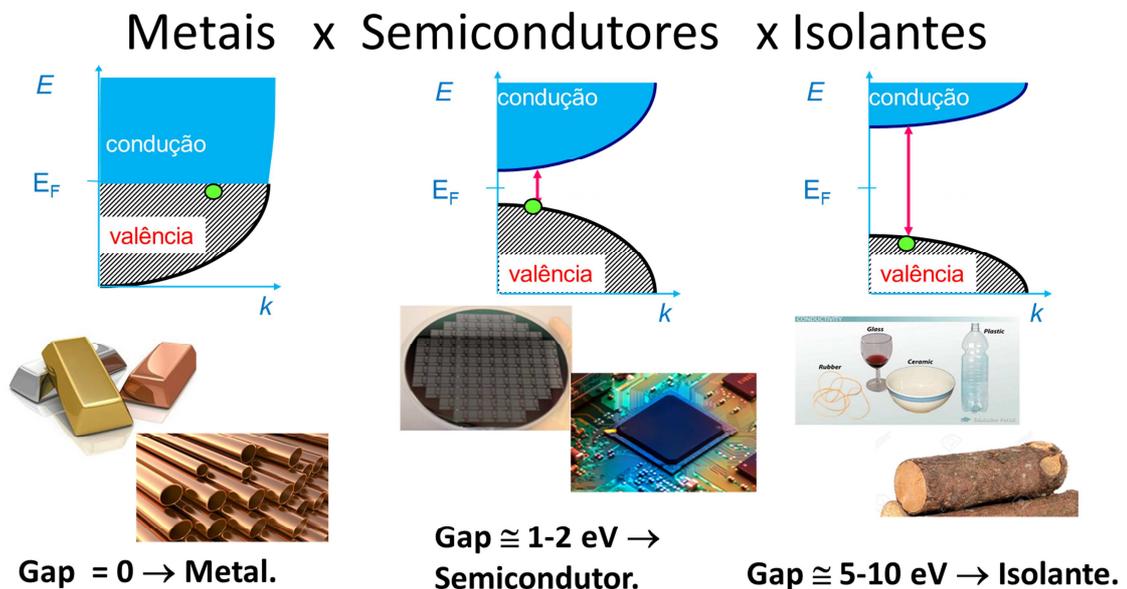


Figura 6: Metais, semicondutores e isolantes.

Exemplo: estrutura de bandas do diamante.

Para finalizar, vamos considerar um exemplo do **diamante**, que é um cristal formado por átomos de carbono, como mostrado na Figura 7.

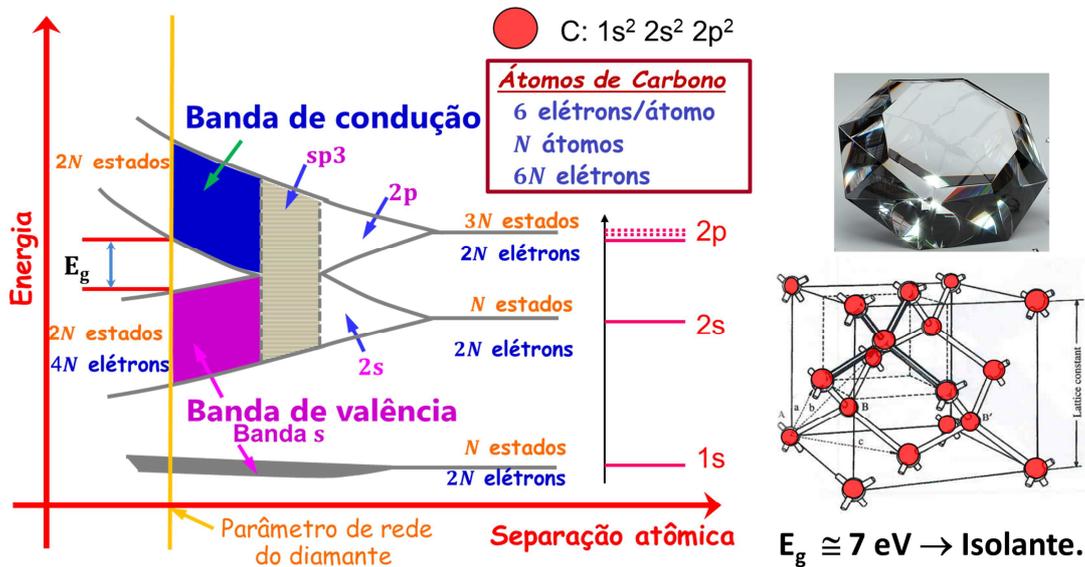


Figura 7: Bandas de energia do diamante.

A parte esquerda da Figura 7 mostra os níveis/bandas de energia em função da separação entre os átomos de carbono. Se a separação atômica for grande, teremos N átomos isolados entre si. Como cada átomo tem 6 elétrons, teremos $6N$ elétrons distribuídos nos níveis atômicos como mostrado na Figura: $2N$ deles nos níveis $1s$ dos átomos, e outros $2N$ nos níveis $2s$ e $2p$ cada. Lembrando que os níveis $2p$ estão apenas parcialmente preenchidos: são $3N$ estados (onde caberiam $6N$ elétrons) porém ocupados apenas com $2N$ elétrons.

À medida que a separação entre os átomos diminui, os elétrons começam a “perceber” os potenciais do conjunto de átomos e os níveis de energia sofrem ajustes, parecidos com o que vimos no exemplo do poço duplo na Aula 10. Neste caso, à medida que a distância entre os átomos diminui, podem existir configurações do sistema em que a energia é *menor* do que a de um sistema de átomos separados. Isto significa que o sistema busca uma **configuração estável**, com os átomos ocupando posições em uma **estrutura cristalina**.

No caso do diamante, os átomos formam um **cristal** com cada átomo ocupando o vértice de um tetraedro, como mostra a Figura 7 à direita. Neste caso, os $6N$ elétrons vão perceber um potencial periódico. A estrutura de bandas deste cristal é mostrada na Figura 7 à esquerda.

À baixas energias, aparece uma banda completamente preenchida que se origina de desdobramentos dos níveis $1s$. Esta é chamada “banda s ” e comporta $2N$ elétrons.

Por outro lado, os desdobramentos dos níveis 2s e 2p se misturam, dando origem a duas bandas (de 2N estados cada) que são resultado da chamada **hibridização sp^3** dos átomos de Carbono.

Uma destas bandas ficará completamente preenchida com todos os 4N elétrons que estavam nos níveis 2s e 2p. Esta será a **banda de valência**. Por outro lado, haverá uma banda vazia (a **banda de condução**) separada da banda de valência por um gap de aproximadamente 7 eV. Como este gap é bastante grande, concluímos que o diamante é um **isolante**: ou seja, um péssimo condutor de corrente elétrica.

O que veremos a seguir:

Veremos na próxima aula o gás de elétrons não interagentes. Vamos calcular a estrutura de bandas (na verdade, haverá apenas uma banda) e mostrar como ocorre seu preenchimento. Esta banda ficará apenas parcialmente preenchida de modo que este é um bom exemplo de um **metal**. Até a próxima aula!