CET188
Estrutura da Matéria

Prof. Rogério Monteiro

Introdução à Física do Estado Sólido

Aula A10

Tópicos da aula

- Aplicações.
- Classificação dos sólidos
- Poços quânticos múltiplos
- Teoria de bandas de energia

Referências

- Eisberg, R., Resnick, R. Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos. núcleos e partículas. Editora Campus. 1979.

Aplicações da Física do Estado Sólido

O que é um sólido?

- No estado gasoso, a distância média entre as moléculas são muito maiores que seu próprio tamanho; logo, podem ser consideradas partículas isoladas.

- No estado sólido, moléculas ou átomos **não** estão isolados.

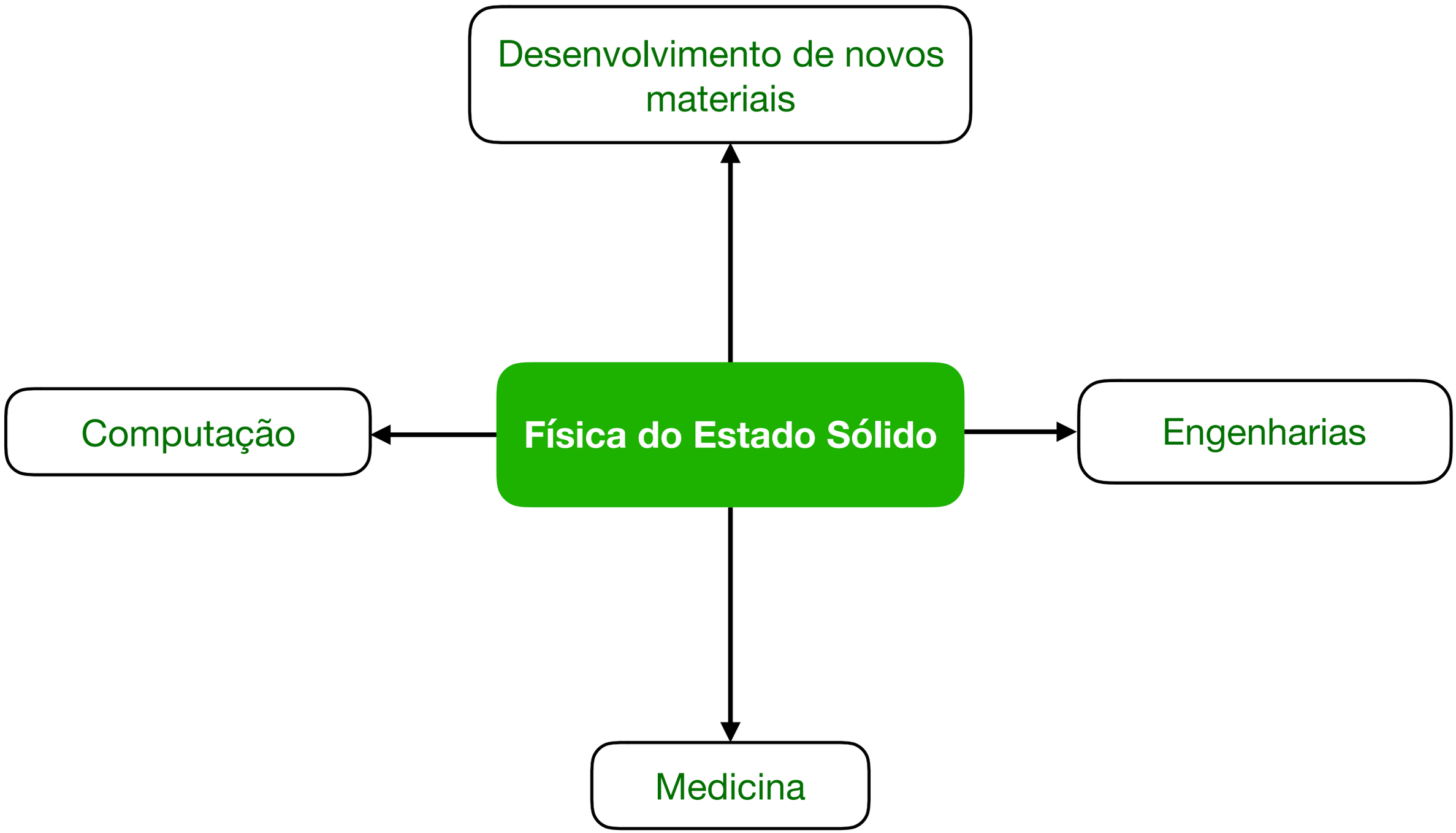
- Além disso, a intensidade das forças que os mantém juntos é da mesma ordem de grandeza das forças que ligam os átomos numa molécula.

- As propriedades das moléculas ou átomos serão alteradas pela presença de vizinhos.

Física do Estado Sólido

- Área da Física Quântica que trata da compreensão das propriedades mecânicas, térmicas, magnéticas e óticas dos sólidos.

- Também conhecida como Física da Matéria Condensada.


Desenvolvimento de novos materiais
Computação
Física do Estado Sólido
Engenharias
Medicina

Classificação dos sólidos

Classificação

- moleculares.
- iônicos.
- covalentes.
- metálicos.

Sólidos moleculares

- São formados por moléculas tão instáveis que elas mantém suas individualidades.

- Não existem ligações covalentes ou iônicas, apenas ligações de van der Waals (ligações de dipolo elétrico), que são bastante fracas ($\sim 10^{-2}$) eV.

- A solidificação ocorre apenas em temperaturas muito baixas (ex: fusão do H_2 a 14 K).

- Não há elétrons livres e por isso são maus condutores de eletricidade e calor.

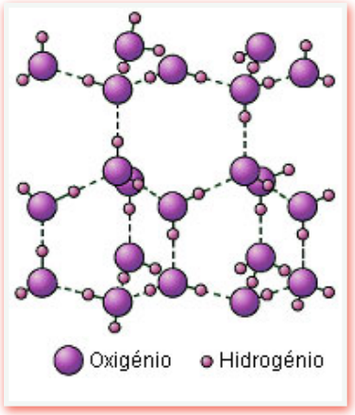
- São facilmente deformáveis e compressíveis.

Sólidos moleculares

- Exemplos:

gelo

http://biancabreal.blogspot.com/2011/05/icebergs-os-fertilizantes-naturais-do_22.html



http://www.explicatorium.com/cfq-9/solidos-moleculares.html

naftalina

http://sanilar.com.br/produto/naftalina-em-bolas/

fósforo branco

https://en.wikipedia.org/wiki/Molecular_solid#/media/File:PhosphComby.jpg

Sólidos iônicos

- Apresentam uma formação tridimensional regular e alternada.

- O arranjo depende do tamanho relativo dos íons.

- Tais estruturas possuem uma energia mais baixa do que íons separados.

- A ligação é do tipo não-direcional pois os íons envolvidos tem simetria esférica.

Sólidos iônicos

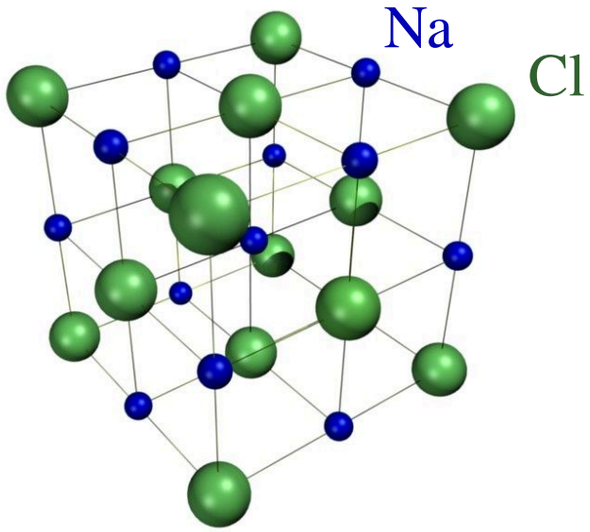
- Não existem elétrons livres (maus condutores de calor e eletricidade).

- Como as forças eletrostáticas entre íon são fortes (coulombiana), estes sólidos são normalmente duros e com temperatura de fusão elevada

Sólidos iônicos

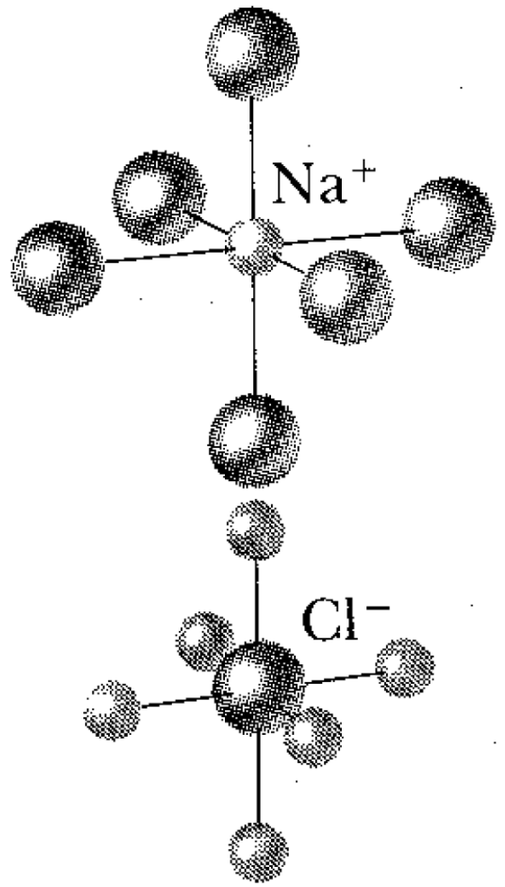
- Exemplo:

NaCl



célula unitária é o menor conjunto de átomos que contém a simetria do cristal e cuja repetição reproduz o cristal

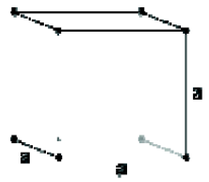
cada íon Na^+ tem seis íons Cl^- na vizinhança



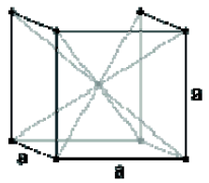
cada íon Cl^- tem seis íons Na^+ na vizinhança

Alguns exemplos de células unitárias

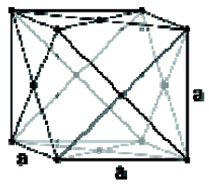
Cúbica simples



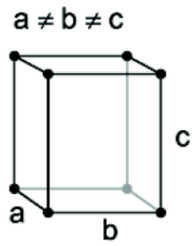
Cúbica de corpo centrado



Cúbica de face centrada

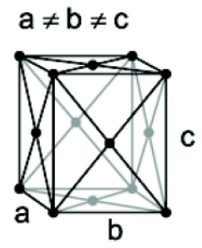


$a \neq b \neq c$



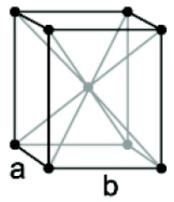
Ortorrômbica simples

$a \neq b \neq c$



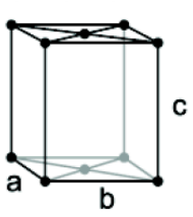
Ortorrômbica de face centrada

$a \neq b \neq c$



Ortorrômbica de corpo centrado

$a \neq b \neq c$



Ortorrômbica de base centrada

Sólidos covalentes

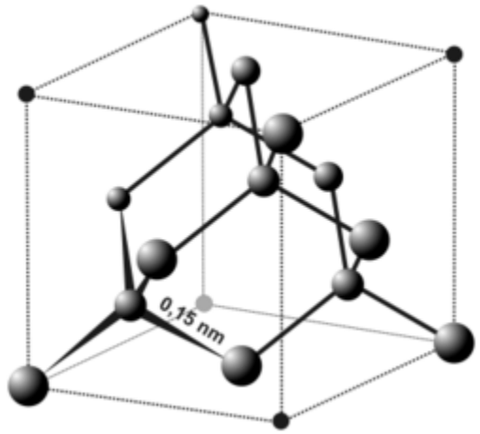
- Contém átomo ligados por elétrons de valência compartilhados.
- As ligações são direcionais e definem a geometria da estrutura cristalina.
- São materiais duros e difíceis de deformar.
- Apresentam alto ponto de fusão.
- Não apresentam elétrons livres; em alguns casos podem ser semicondutores como o silício e o germânio.

Sólidos covalentes

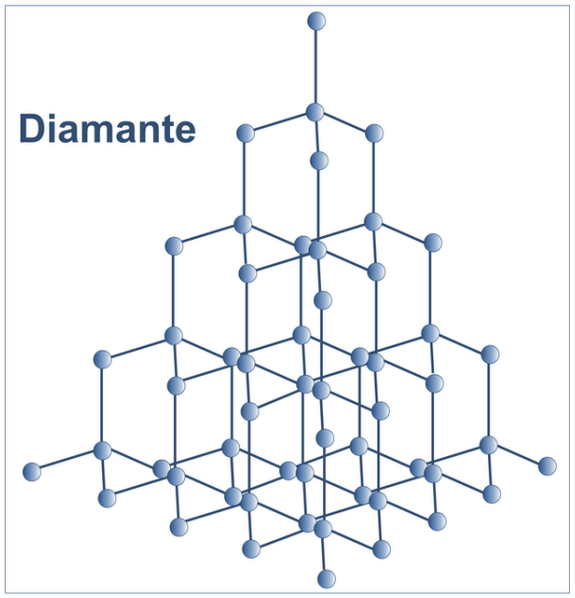
- Exemplo:

diamante

https://www.mfrural.com.br/detalhe/292721/diamante-bruto



http://dougjano.blogspot.com/2009/11/rochas-x-minerais.html



http://recursomineralmg.codemge.com.br/substancias-minerais/grafita/

Sólidos metálicos

- São o caso limite da ligação covalente onde os elétrons participam de todos os íons do cristal.

- Sua origem se deve ao fato que o cristal ser formado por átomos que contém elétrons fracamente ligados nas subcamadas mais externas.

- Assim, eles podem ser liberados e passam a se mover ao longo do potencial combinado de todos os íons positivos, sendo compartilhados por todos os átomos do cristal.

Sólidos metálicos

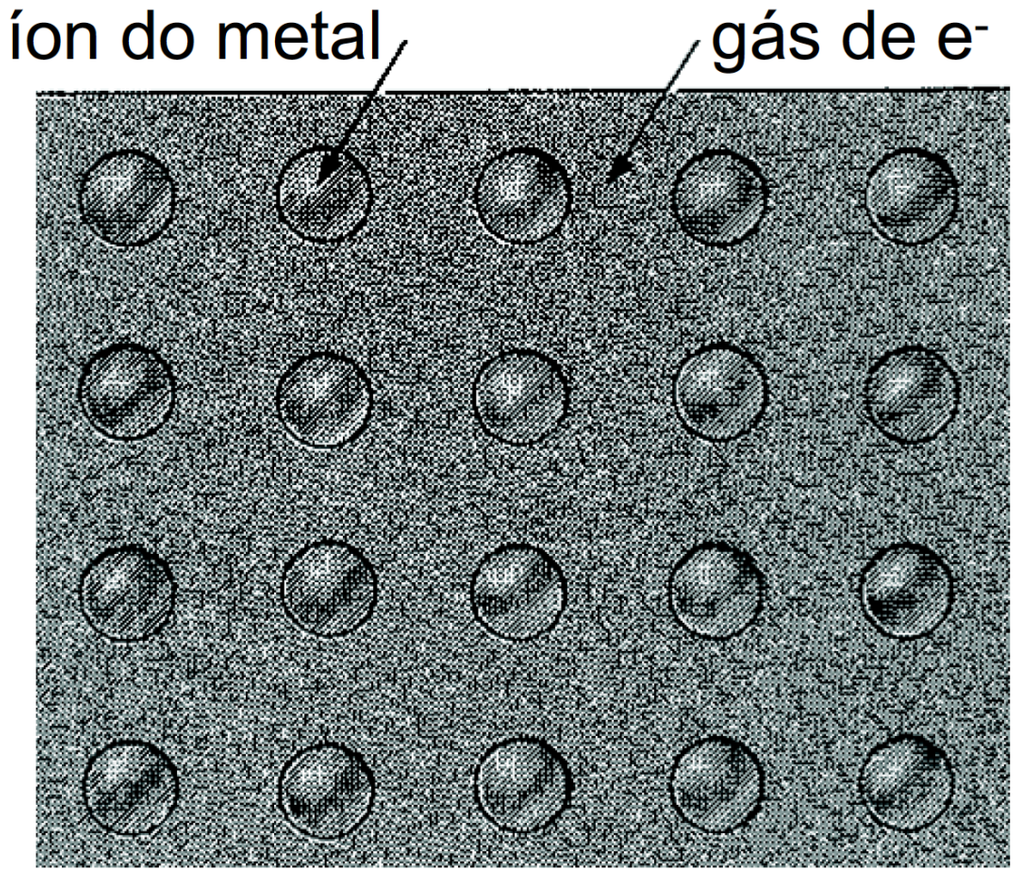
- São bons condutores de eletricidade e calor.

- A força de ligação aumenta a medida que o número de elétrons para a ligação aumenta.

Sólidos metálicos

- Exemplo:

metais

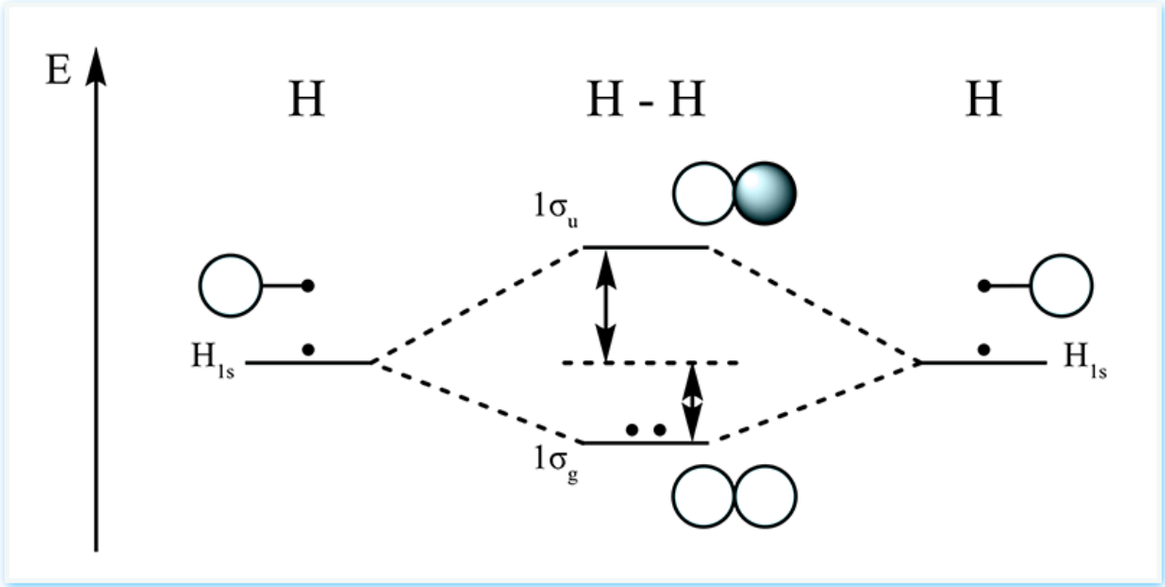


Poços quânticos múltiplos

Orbitais moleculares

- Nas moléculas, os elétrons ocupam níveis de energia discretos, de maneira análoga aos orbitais atômicos.

- A teoria do orbital molecular dá a descrição destes níveis de energia.

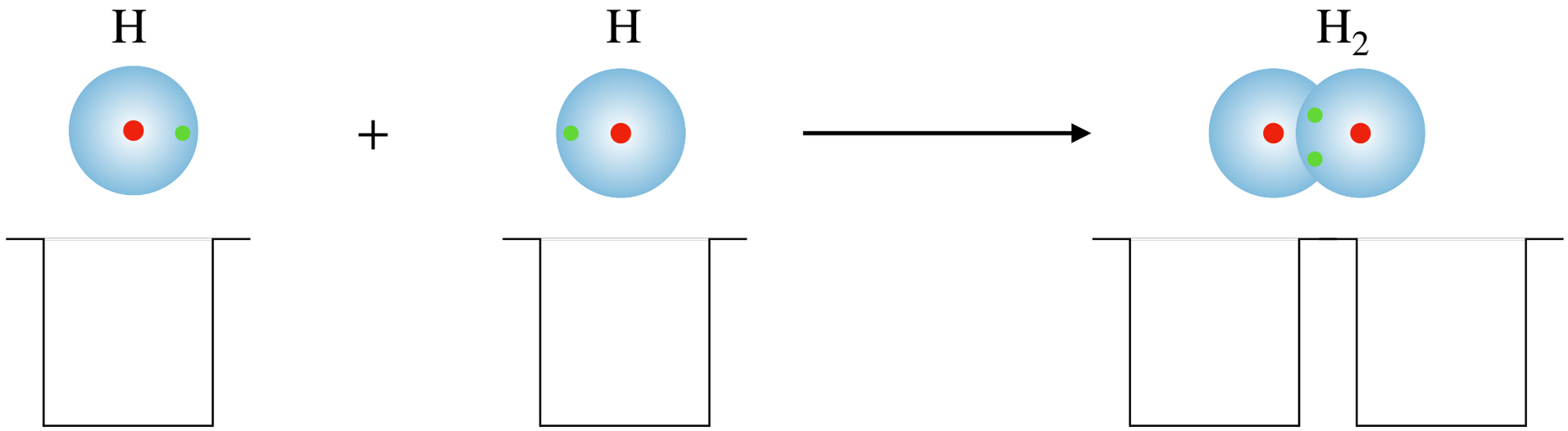


https://byjus.com/chemistry/homonuclear-diatomic-molecules/

Poços quadrados

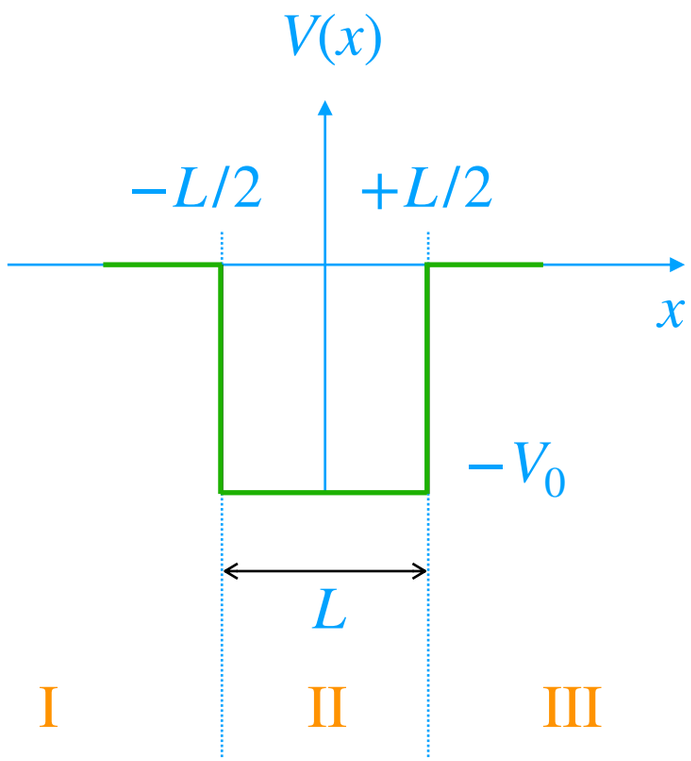
- Podemos modelar um átomo como um poço de potencial quadrado.

- Assim, uma molécula diatômica seria descrita como um poço quadrado duplo



- Como ficariam os níveis de energia (espectro) neste modelo?

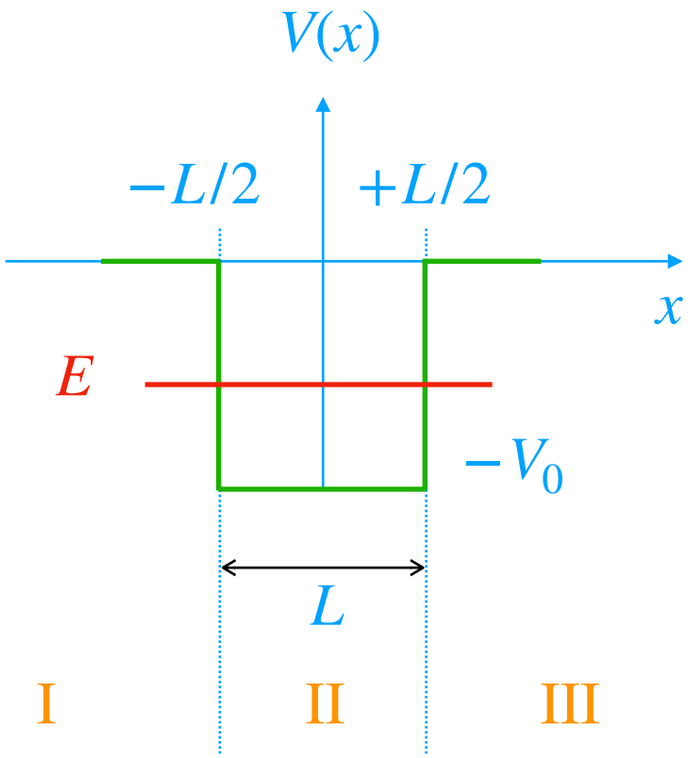
Poço quadrado simples



$$V(x) = \begin{cases} -V_0 & \textbf{se } -L/2 \le x \le +L/2 \\ 0 & \textbf{se } x < -L/2 \textbf{ ou } x > +L/2 \end{cases}$$

Poço quadrado simples

- Vamos considerar os estados ligados: $-V_0 < E < 0 \;\; (E = -|E|)$

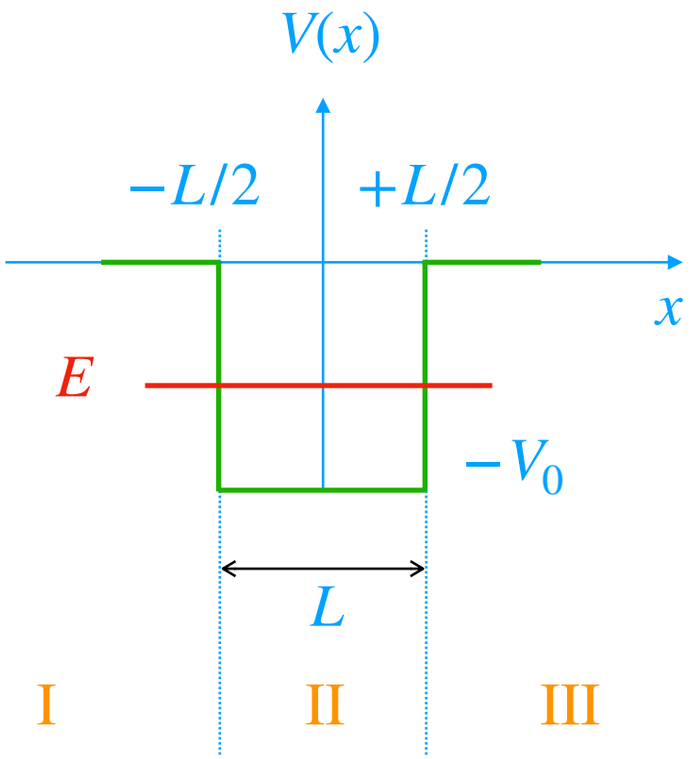


$$\begin{cases} \dfrac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = +\alpha^2(E)\Psi(x) & \text{região I} \\ \dfrac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -k^2(E)\Psi(x) & \text{região II} \\ \dfrac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = +\alpha^2(E)\Psi(x) & \text{região III} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \alpha(E) = \dfrac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar} \\ k(E) = \dfrac{\sqrt{2m(V_0 - |E|)}}{\hbar} \end{cases}$$

Poço quadrado simples

- Considerando as soluções pares $\Psi(-x) = +\Psi(x)$



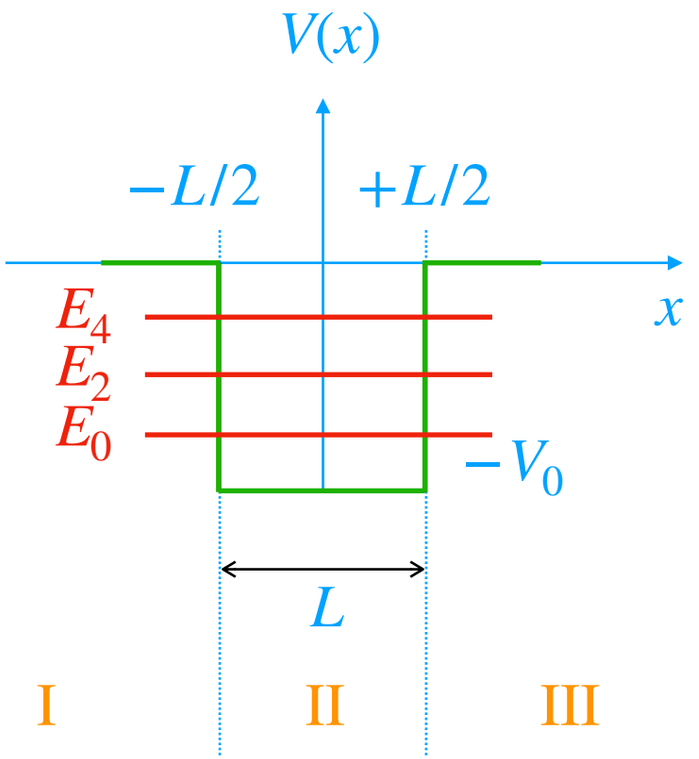
$$\begin{cases} \Psi_{\mathrm{I}}(x) = A_{\mathrm{I}} e^{+\alpha x} & \textbf{se } x < -L/2 \\ \Psi_{\mathrm{II}}(x) = A_{\mathrm{II}} cos kx & \textbf{se } -L/2 \le x \le +L/2 \\ \Psi_{\mathrm{III}}(x) = A_{\mathrm{I}} e^{-\alpha x} & \textbf{se } x > +L/2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \alpha(E) = \dfrac{\sqrt{2m\,|E|}}{\hbar} \\ k(E) = \dfrac{\sqrt{2m(V_0 - |E|)}}{\hbar} \end{cases}$$

Poço quadrado simples

- As funções de onda devem ser contínuas.
- Para tal, devemos impor a continuidade de $\Psi(x)$ e $d\Psi(x)/dx$ em $x = \pm L/2$

Poço quadrado simples



equação transcendental para soluções pares

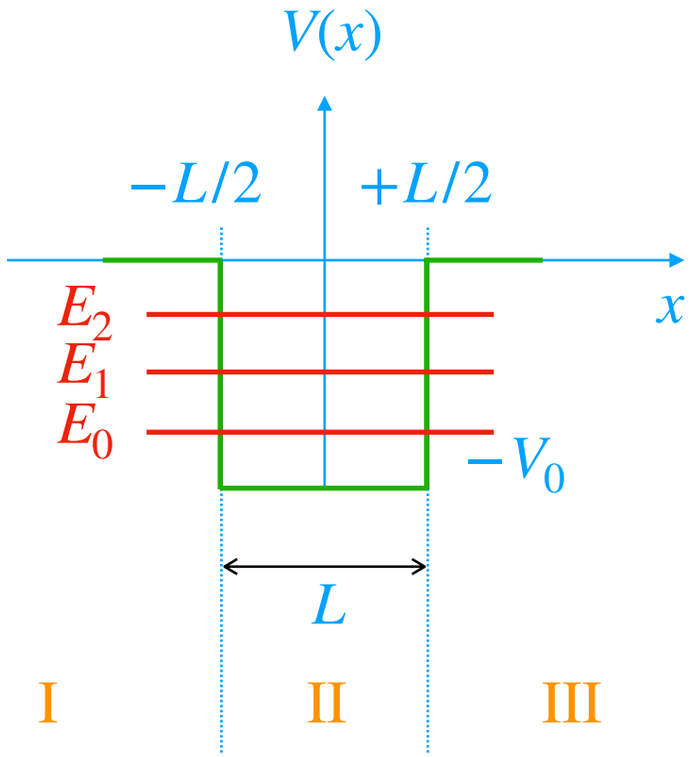
$$k(E)\tan\left[\frac{k(E)L}{2}\right] - \alpha(E) = 0$$

$$\begin{cases} \alpha(E) = \dfrac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar} \\ k(E) = \dfrac{\sqrt{2m(V_0 - |E|)}}{\hbar} \end{cases}$$

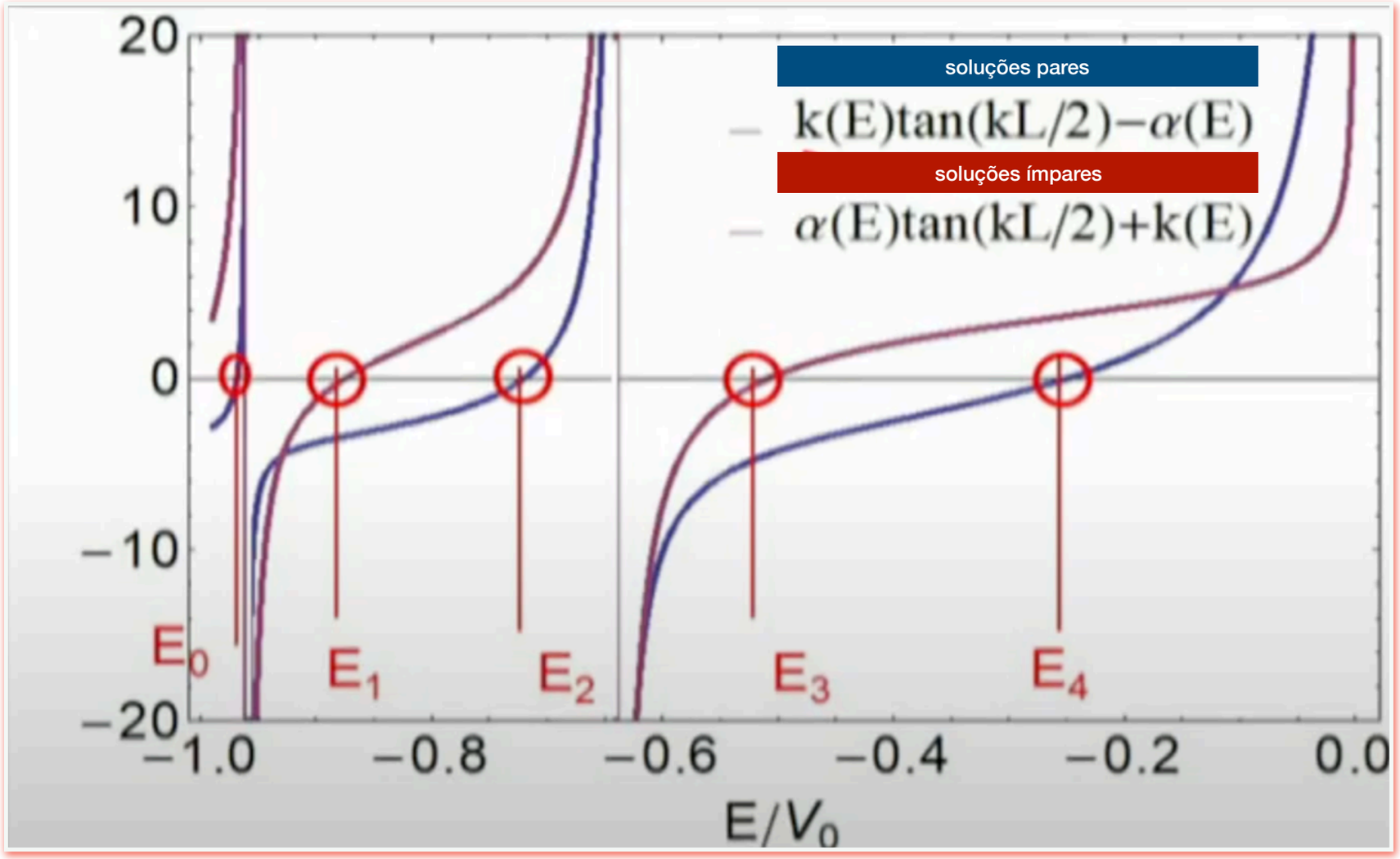
soluções da equação transcendental levam a energias quantizadas

$$E = E_n$$

Poço quadrado simples

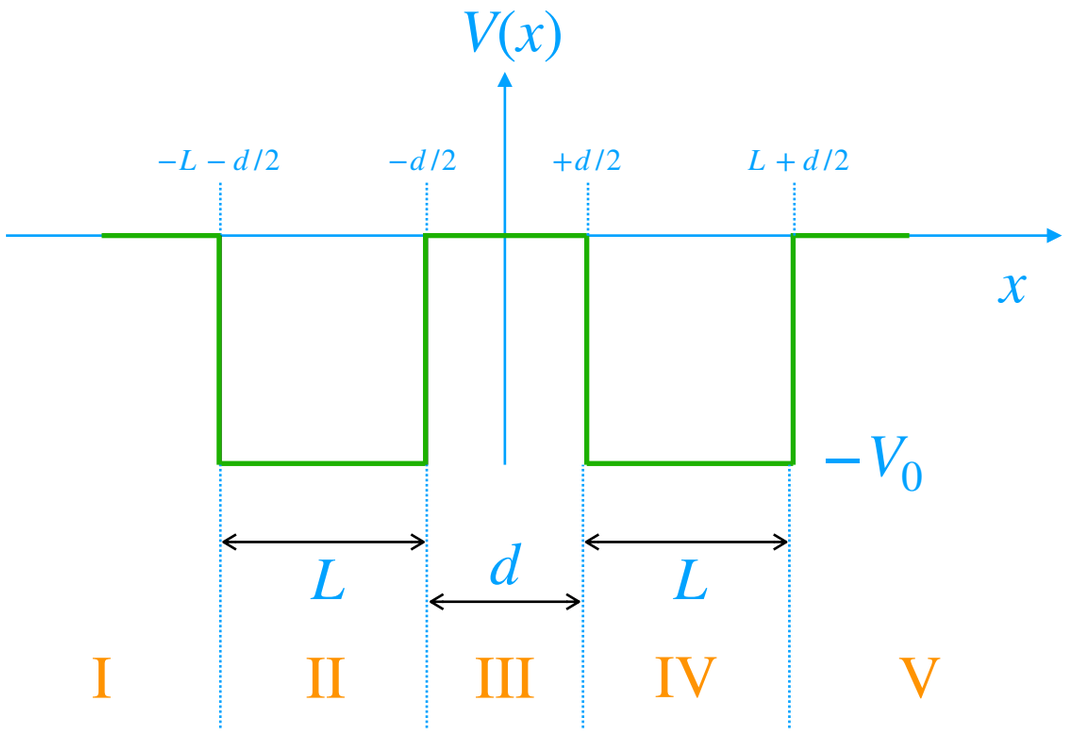


espectro de energia



Poço quadrado duplo

- Vamos considerar os estados ligados: $-V_0 < E < 0 \;\; (E = -|E|)$

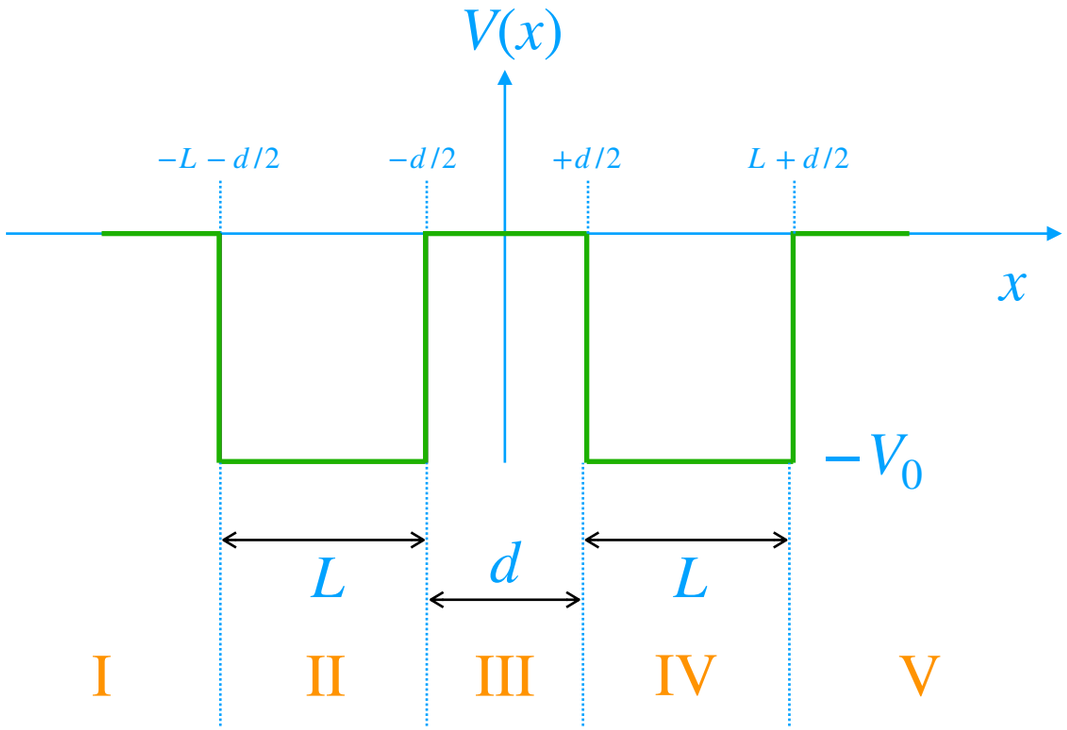


$$\begin{cases} -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = E\Psi(x) & \text{região I} \\ -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = (E+V_0)\Psi(x) & \text{região II} \\ -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = E\Psi(x) & \text{região III} \\ -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = (E+V_0)\Psi(x) & \text{região IV} \\ -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = E\Psi(x) & \text{região V} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \alpha(E) = \dfrac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar} \\ k(E) = \dfrac{\sqrt{2m(V_0 - |E|)}}{\hbar} \end{cases}$$

Poço quadrado duplo

- Considerando as soluções pares $\Psi(-x) = +\Psi(x)$



$$\begin{cases} \Psi_{\mathrm{I}}(x) = A_{\mathrm{I}} e^{+\alpha x} & , x < -L - d/2 \\ \Psi_{\mathrm{II}}(x) = A_{\mathrm{II}} \cos kx + B_{\mathrm{II}} \sin kx & , -L - d/2 \le x < -d/2 \\ \Psi_{\mathrm{III}}(x) = A_{\mathrm{III}}(e^{+\alpha x} + e^{-\alpha x}) & , -d/2 \le x \le d/2 \\ \Psi_{\mathrm{IV}}(x) = A_{\mathrm{II}} \cos kx + B_{\mathrm{II}} \sin kx & , d/2 < x \le L + d/2 \\ \Psi_{\mathrm{V}}(x) = A_{\mathrm{I}} e^{-\alpha x} & , x > L + d/2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \alpha(E) = \dfrac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar} \\ k(E) = \dfrac{\sqrt{2m(V_0 - |E|)}}{\hbar} \end{cases}$$

as quatro constantes reais podem ser obtidas através das condições de continuidade de $\Psi(x)$ e de $d\Psi(x)/dx$ em $x = \pm\, d/2$ e $x = \pm\,(L + d/2)$

Poço quadrado duplo

equação transcendental para soluções pares

$$\frac{\alpha(E)}{k(E)}\tanh\left[\frac{\alpha d}{2}\right] - \frac{k(E)\tan(KL) - \alpha(E)}{\alpha(E)\tan(KL) + k(E)} = 0$$

$E_0,\ E_2,\ E_4,\ \ldots$

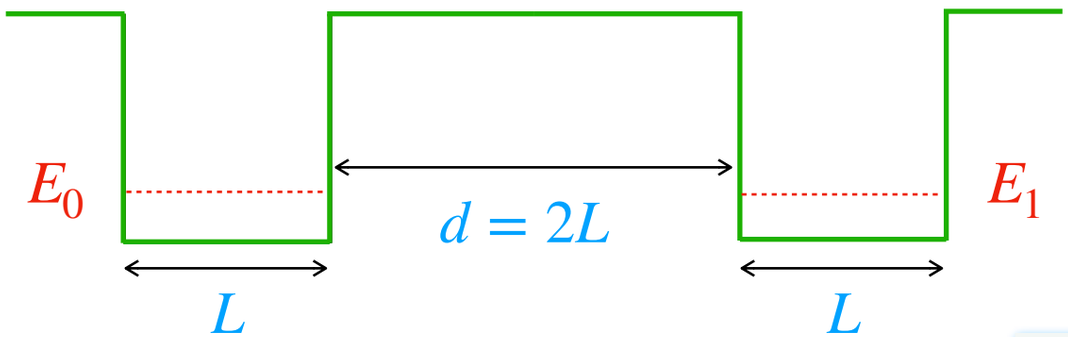
equação transcendental para soluções ímpares

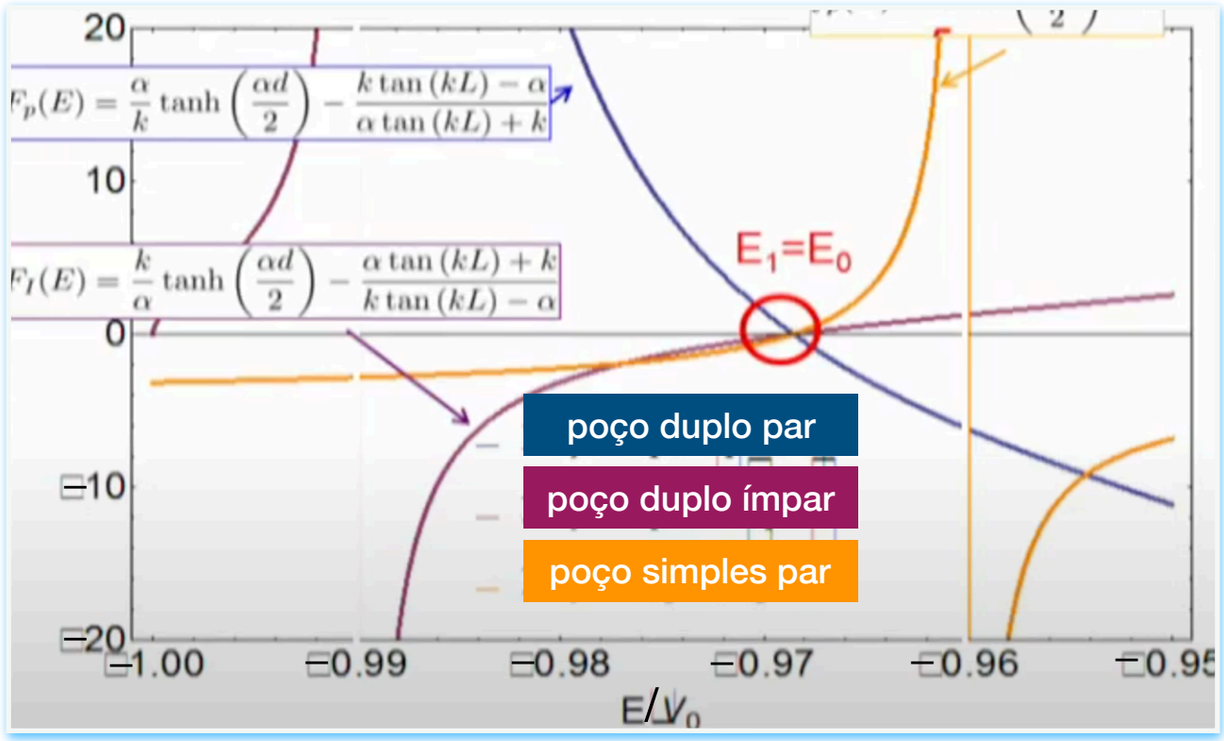
$$\frac{k(E)}{\alpha(E)}\tanh\left[\frac{\alpha d}{2}\right] - \frac{\alpha(E)\tan(KL) + k(E)}{k(E)\tan(KL) - \alpha(E)} = 0$$

$E_1,\ E_3,\ E_5,\ \ldots$

Poço quadrado duplo

- Consideremos o caso onde $d = 2L$

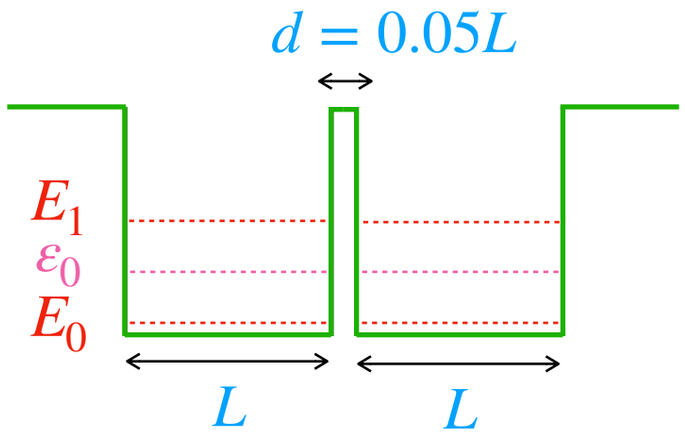




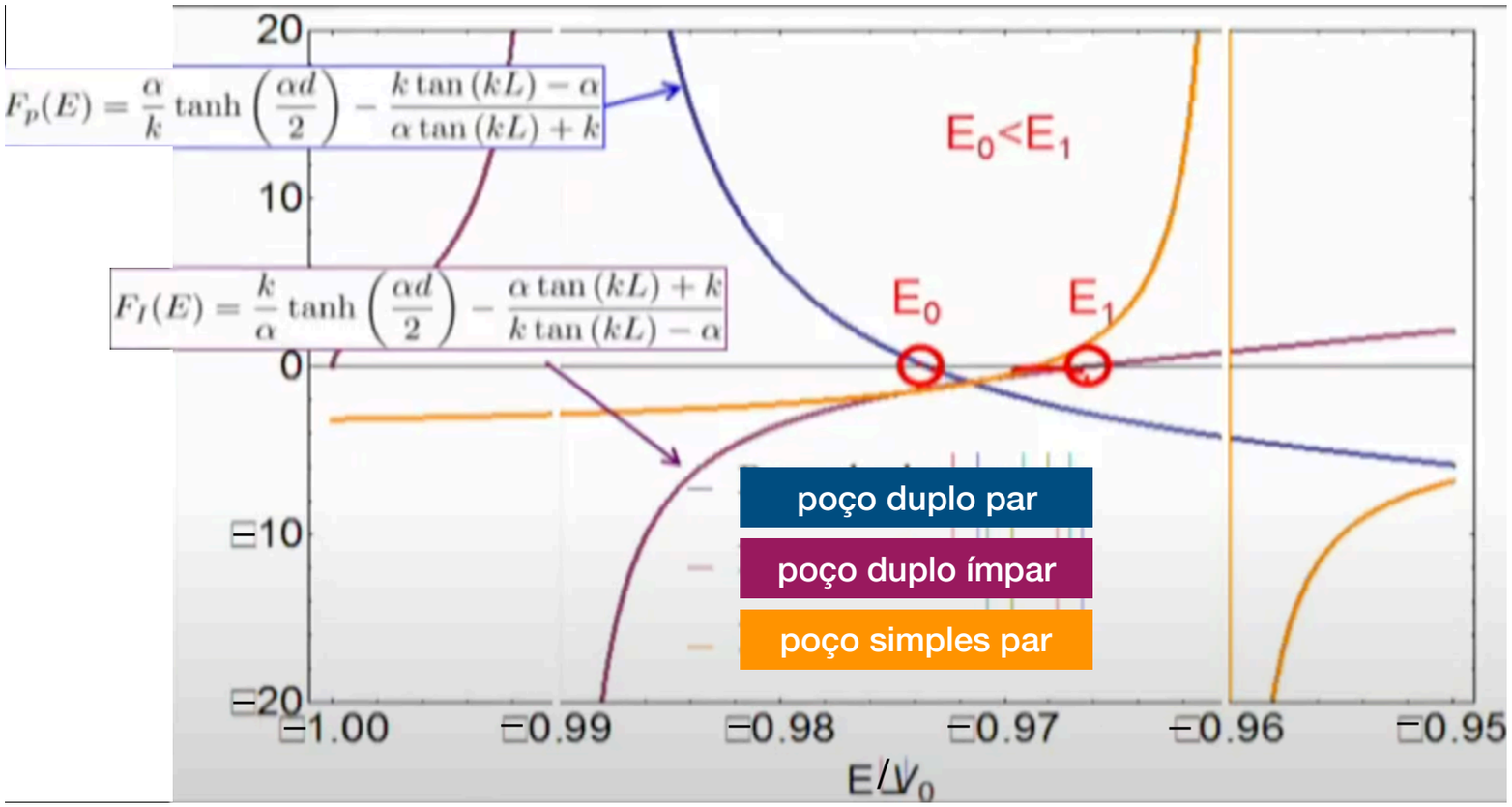
as energias são **iguais** àquelas do poço simples.
Temos átomos isolados!

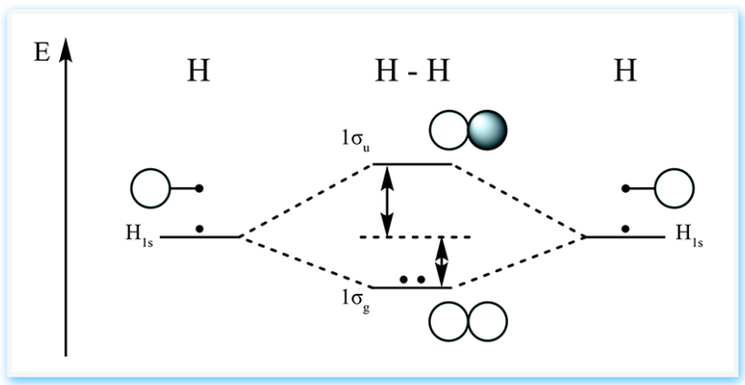
Poço quadrado duplo

- Consideremos o caso onde $d = 0.05L$



ε_0 é o nível de energia do poço simples





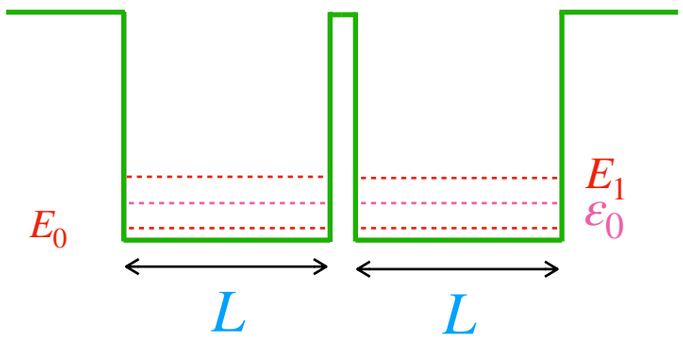
O estado fundamental da molécula de H_2 pode ser entendido a partir de um modelo simples de poço quadrado duplo

Neste caso, E_0 assume um valor **menor** que no caso anterior ($d = 2L$). É energicamente mais vantajoso que o elétron esteja num poço duplo que num simples!

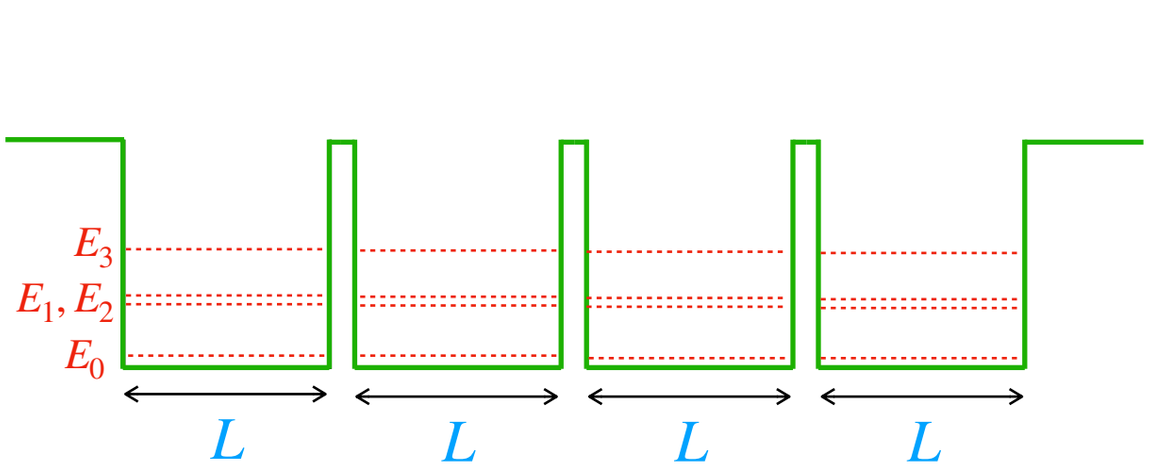
Teoria de bandas

Poços quânticos múltiplos

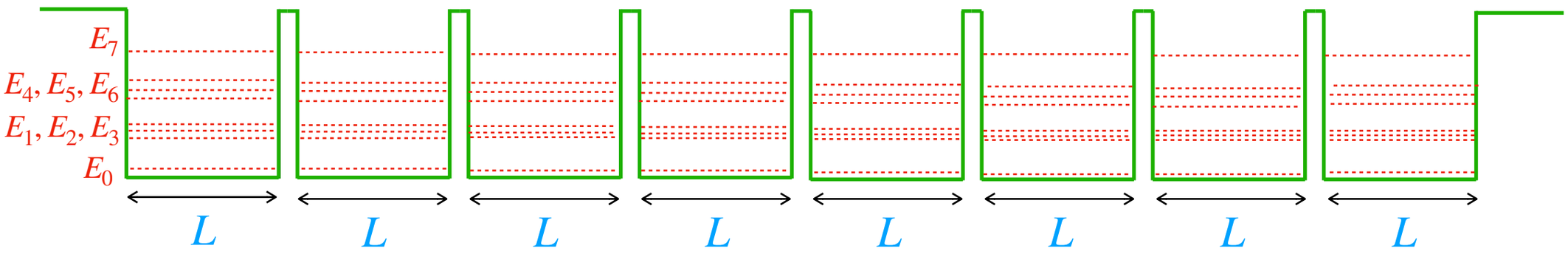
2 poços: 2 níveis:



4 poços: 4 níveis:



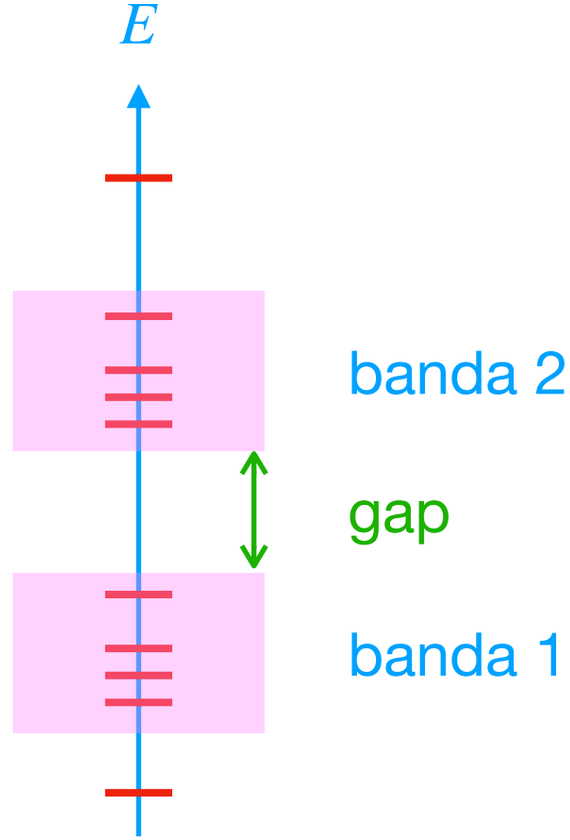
8 poços: 8 níveis:



Poços quânticos múltiplos

- Para um número grande de poços múltiplos, os níveis de energia começam a se agrupar formando **bandas de energia**.

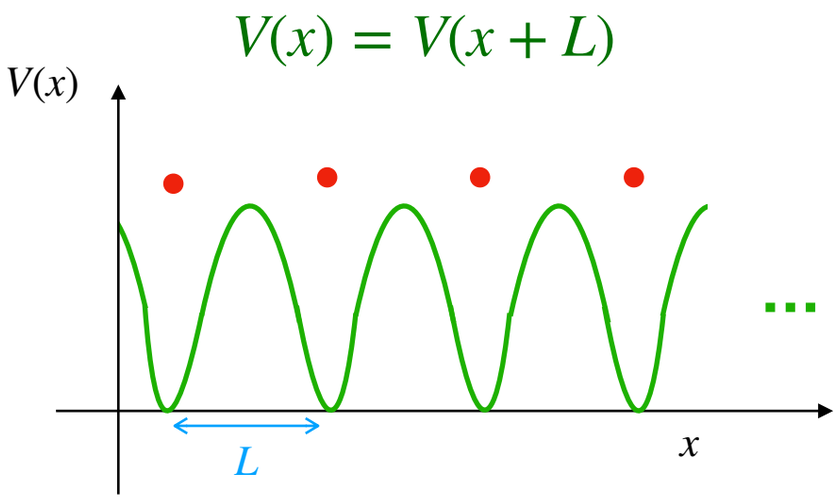
- Esta é uma característica dos sólidos cristalinos.

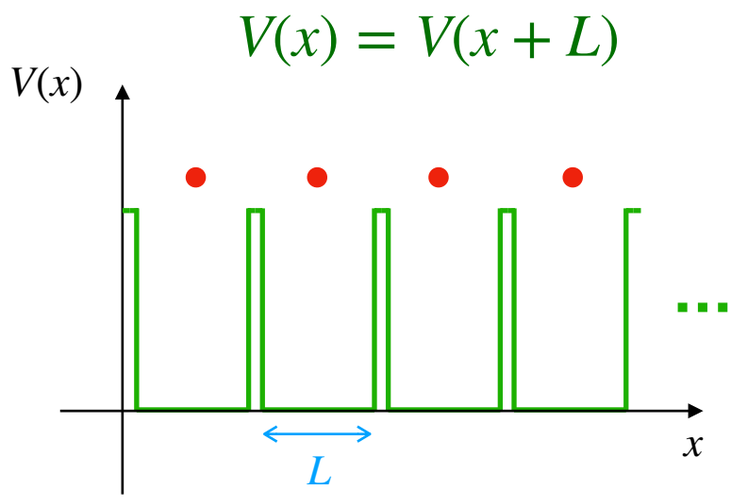


Potenciais periódicos

- Possuem um período bem definido no espaço:
  $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$

- Exemplo: átomos em uma cadeia unidimensional

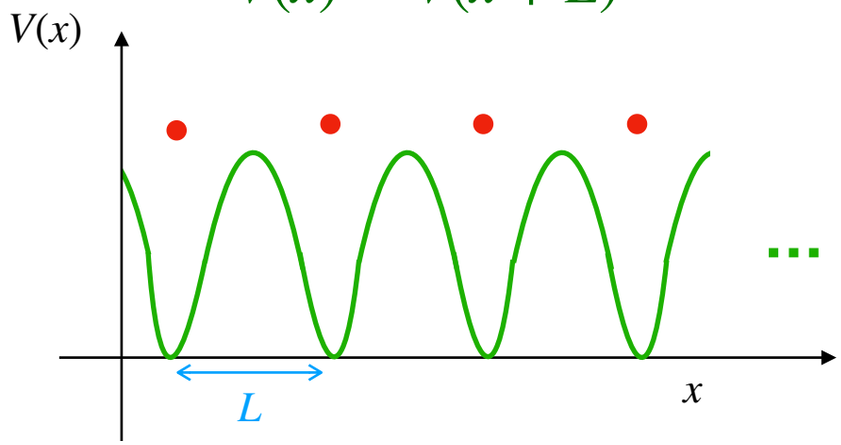




modelo de Kroning-Penney

Simetria de translação

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



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

o hamiltoniano também é periódico no espaço

- Seja a equação de Schrodinger independente do tempo

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

- Fazendo a translação $x \to x + L$

$$H(x + L)\Psi(x + L) = \bar{E}\Psi(x + L)$$

Simetria de translação

- Mas o hamiltoniano é invariante por esta translação. Daí:

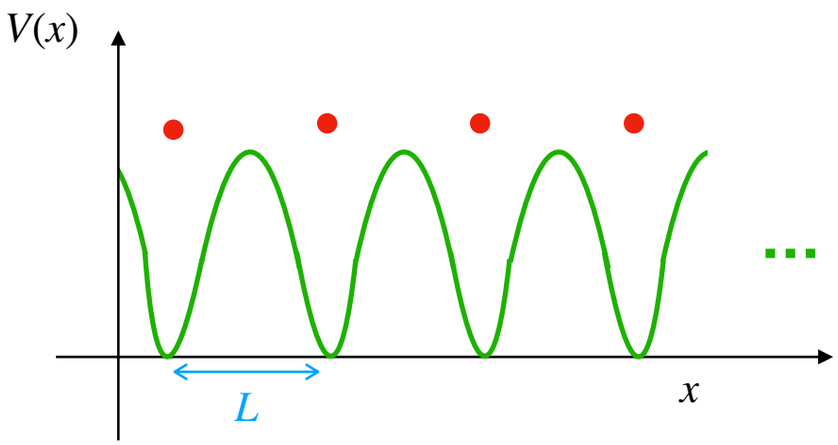
$$H(x)\Psi(x+L) = \bar{E}\Psi(x+L)$$

$$\bar{E} = E$$

simetria de translação

Teorema de Bloch

- A função de onda de elétrons num potencial periódico é dada é dada pelo produto de uma função periódica no espaço $u_k(x)$ multiplicada por e^{ikx}:



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

$$u_k(x + L) = u_k(x)$$

$k \rightarrow$ momento cristalino

Teorema de Bloch

- E os estados?

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

fase

$$|\Psi_k(x)|^2 = |\Psi_k(x+L)|^2$$

os estados são degenerados

Teorema de Bloch

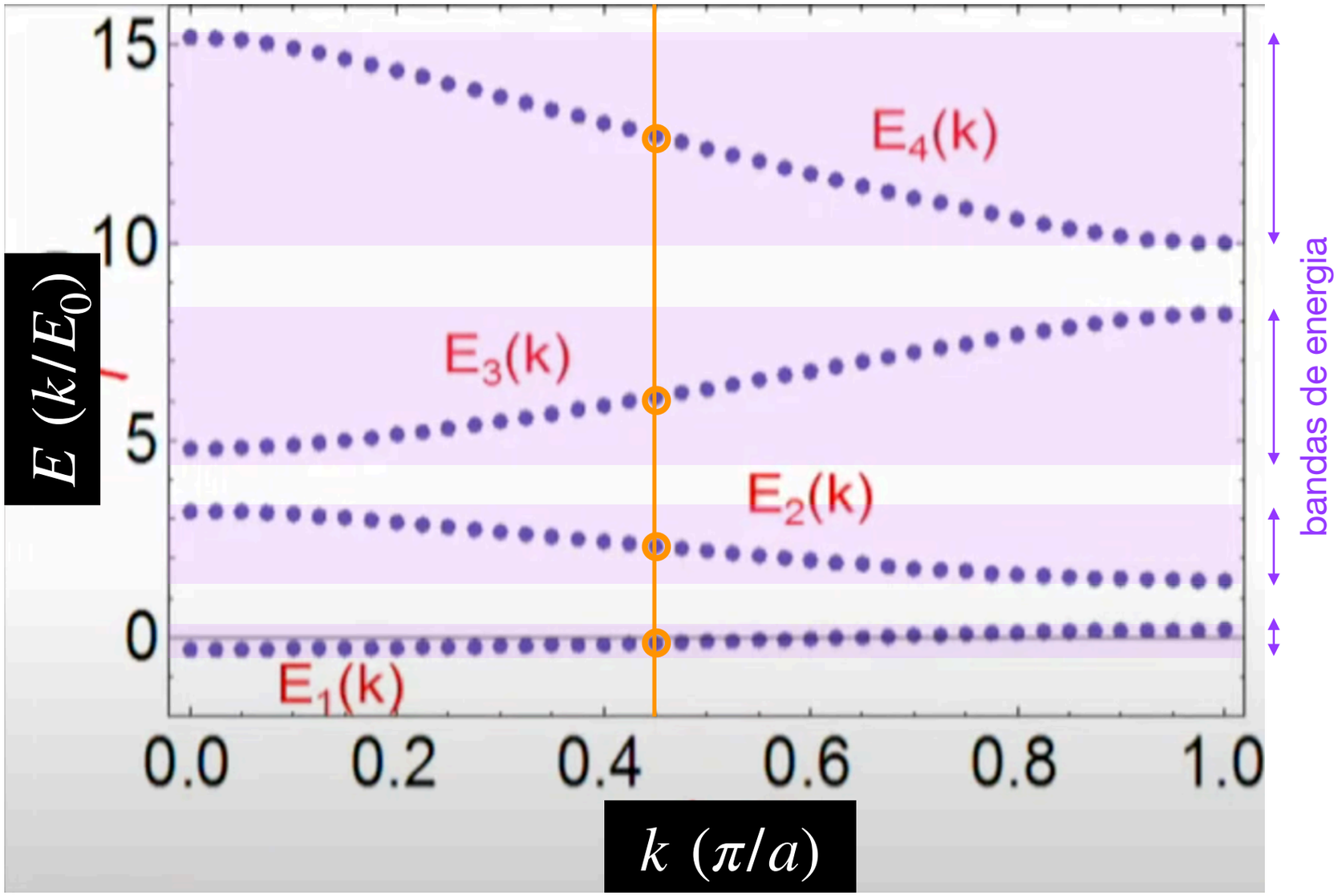
- Seja a equação de Schrodinger independente do tempo:

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

- Agora, os estados de energia dependem também de k:

$$E_1(k),\ E_2(k),\ E_3(k),\ \ldots$$

Bandas de energia



As **bandas de energia** correspondem à regiões do espectro onde, dado um valor de E, existem um estado para um certo k

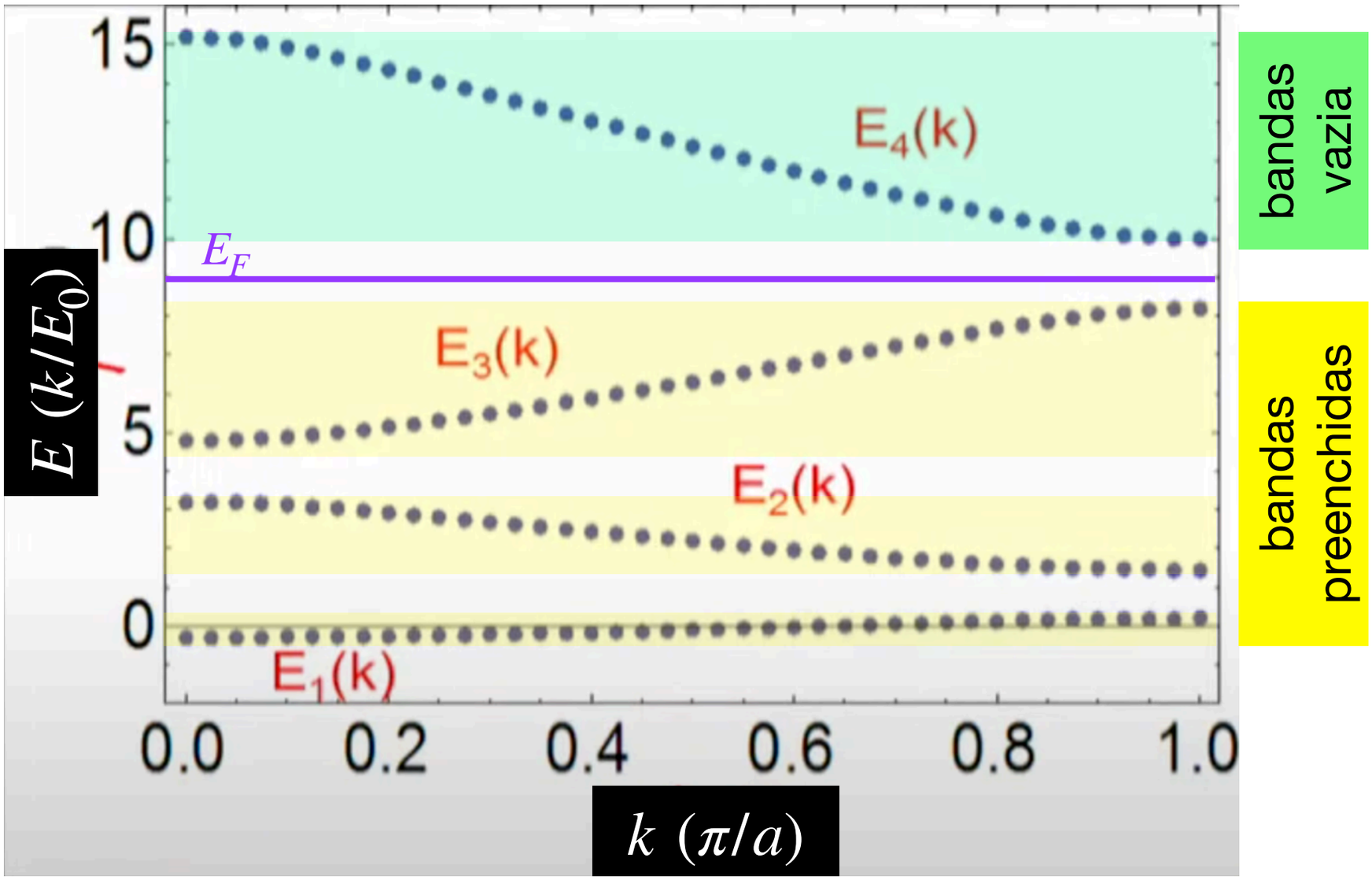
Preenchimento das bandas

- Os estados de energia possíveis são preenchidos pelos N elétrons do sistema.

- A energia do último estado preenchido deve ser menor ou igual à energia de Fermi (E_F) (válido para $T = 0\ \mathrm{K}$).

- Quanto maior N ou a densidade de elétrons $(n = N/V)$, maior será E_F.

Bandas de energia



Bandas de energia

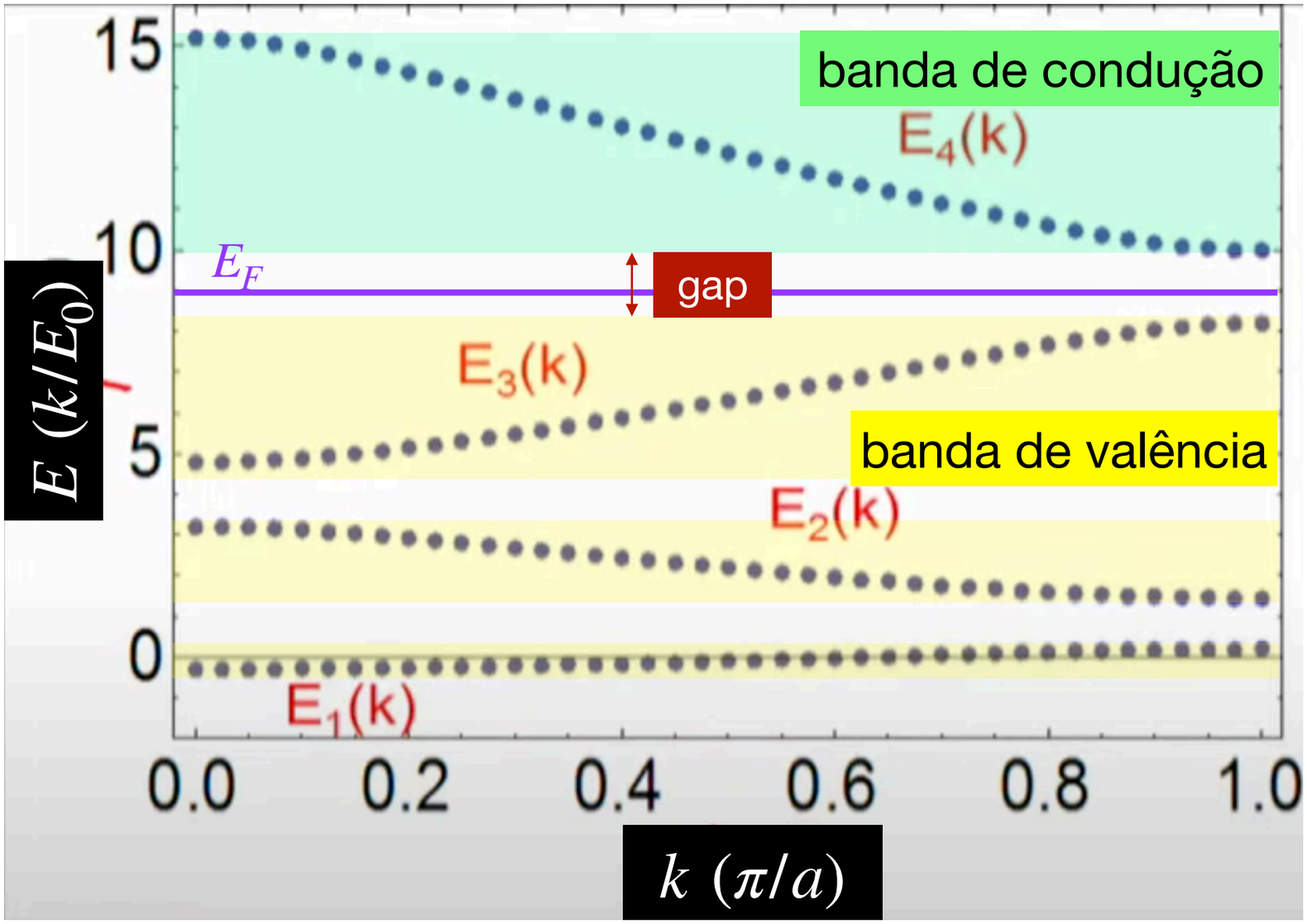
- Se a energia de Fermi for maior que a energia do último estado da banda, esta estará completamente preenchida.

- Chamamos de banda de valência, a última banda completamente preenchida.

- Já a primeira banda completamente vazia é chamada de banda de condução.

- O intervalo de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução é chamado de gap.

Bandas de energia

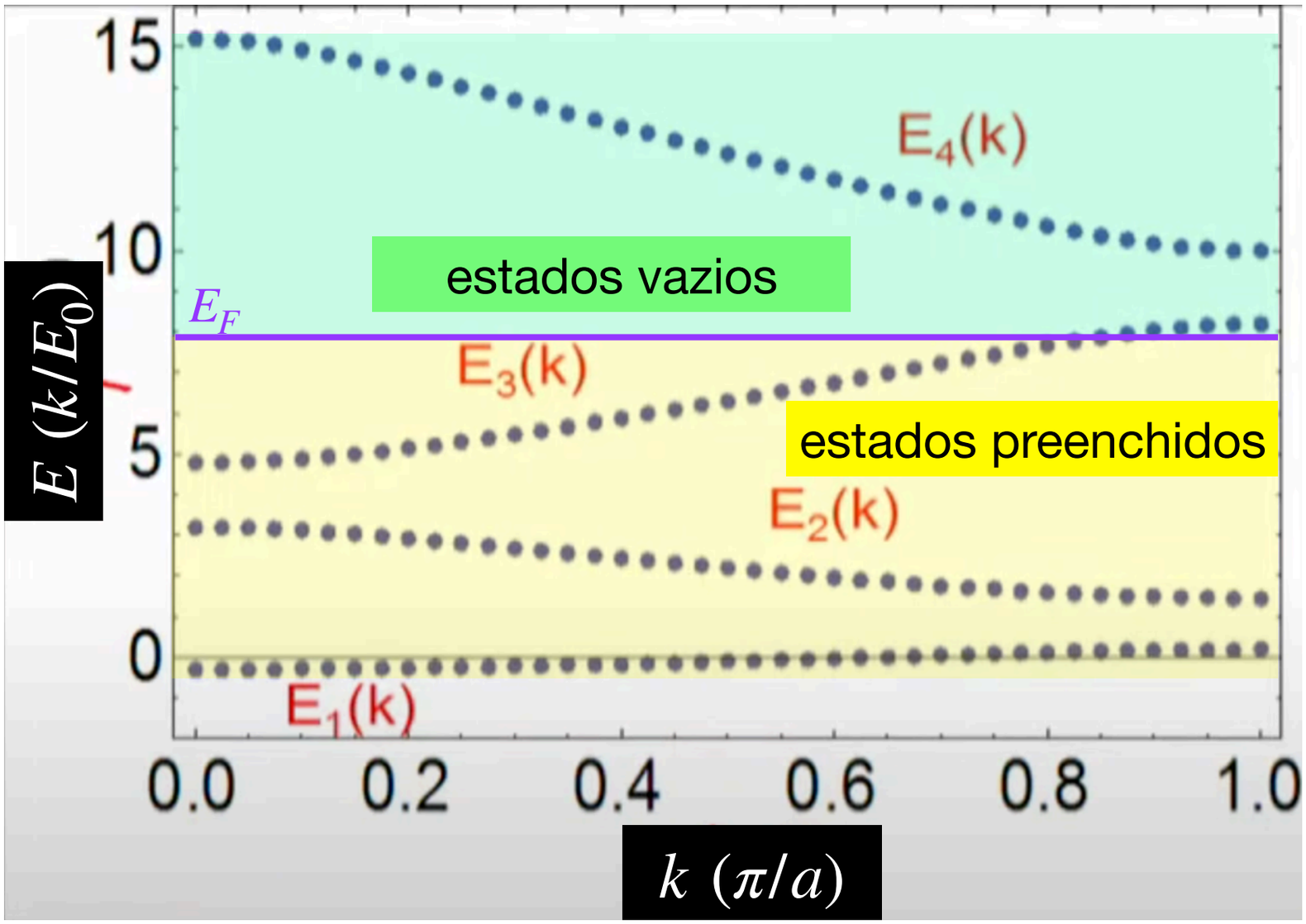


Bandas parcialmente preenchidas

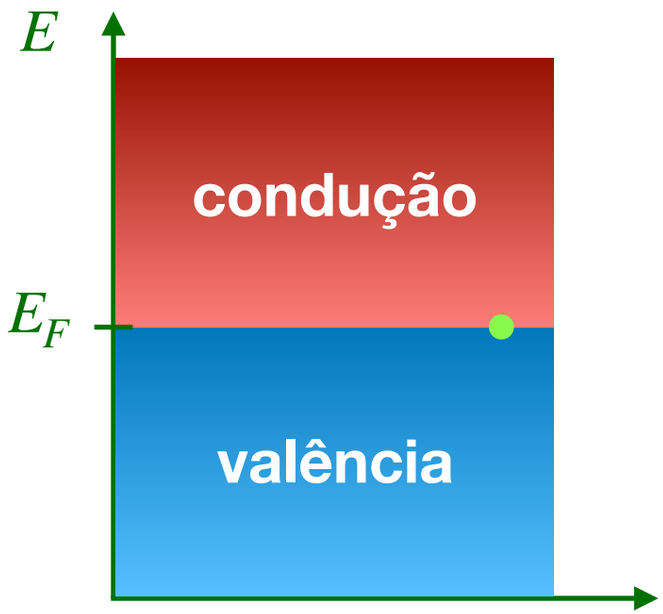
- No caso de E_F coincidir com um estado no meio da banda, ela será parcialmente preenchida.

- Assim, não existirá nenhum gap entre os estados vazio e preenchido.

Bandas parcialmente preenchidas

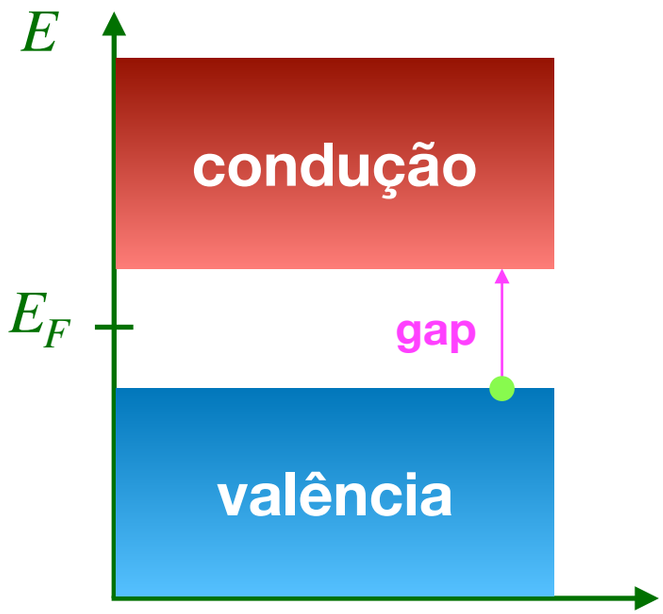


o tamanho do gap irá definir as propriedades de condução elétrica de cada material



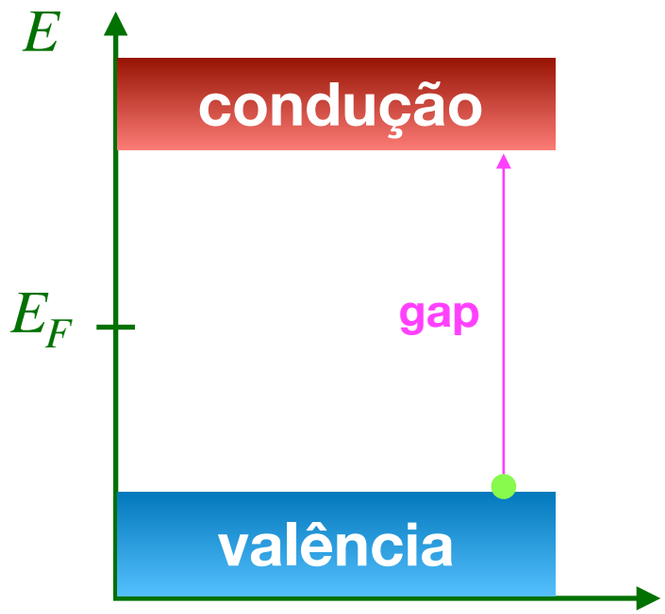
gap = 0

metal



gap ≃ 1 – 2 eV

semicondutor



gap ≃ 5 – 10 eV

isolante