Dispense del corso di

Elementi di Struttura della Materia

3-Fisica dei Solidi

M. De Seta

Capitolo 3: Fisica dei Solidi

In un solido gli atomi (o le molecole) sono disposti in posizioni ben definite da forze di natura elettrostatica analoghe a quelle presenti nelle molecole. Pertanto la forma e il volume dei solidi rimangono essenzialmente costanti se le condizioni fisiche del sistema (T e P) non variano sensibilmente.

I solidi possono essere

- Cristalli: gli atomi sono disposti in maniera ordinata su scale spaziali macroscopiche
- Policristalli: gli atomi sono disposti in maniera ordinata su scale spaziali microscopiche (~μm); sono quindi costituiti da grani di cristalli orientati in modo casuale
- Amorfi: gli atomi sono disposti in maniera disordinata, solo l'ordine locale è mantenuto.



Nel seguito studieremo solo i solidi cristallini.

Un cristallo ideale è costituito da una infinita ripetizione di unità strutturali (atomi o insieme di atomi) identiche. Tali unità strutturali sono disposte su un reticolo periodico di punti detto reticolo di Bravais o reticolo diretto.

E' bene osservare che il reticolo di Bravais contiene tutte le proprietà di simmetria di un cristallo. Il primo passo per lo studio dei cristalli consiste quindi nello studiare le proprietà generali dei reticoli di Bravais e nell'individuare il particolare reticolo di Bravais che descrive il solido che si sta considerando.

3.1.1 Reticolo di Bravais

In tre dimensioni un reticolo di Bravais consiste dei punti **R** della forma:

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

Tale reticolo è quindi completamente definito da tre vettori di traslazione primitivi $\mathbf{a}_1 \, \mathbf{a}_2 \, \mathbf{a}_3 \, \mathbf{e}$ costituisce un insieme infinito di punti la cui orientazione appare identica da qualsiasi dei punti sia visto.

Vettori primitivi

Tutti i punti di un reticolo di Bravais possono essere generati a partire dai vettori primitivi.



Il punto P nella figura precedente sarà ad esempio dato da $\mathbf{a}_1 + 2\mathbf{a}_2$; il punto Q da $\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1$

E' bene notare che la scelta dei vettori primitivi non è unica come mostrato nella figura seguente



Cella primitiva

La cella primitiva è il volume dello spazio che traslato di tutti i vettori del reticolo di Bravais riempie tutto lo spazio senza sovrapposizioni e senza lasciare vuoti. Ogni reticolo ammette infinite celle primitive tutte di uguale volume.



Ogni cella primitiva contiene un punto reticolare e il suo volume è pari a 1/n dove n è il numero di punti reticolari per unità di volume.

Tra le celle primitive è particolarmente utile individuare la cella di Wigner e Seitz che si ottiene bisecando tutti i segmenti che connettono un certo punto reticolare con tutti i punti vicini. Il volume minore racchiuso in questo modo tra le varie linee bisecanti è la cella primitiva di Wigner-Seitz.



La cella primitiva può assumere forme complesse che non riflettono direttamente la simmetria del cristallo.

Per utilizzare una cella con la simmetria del cristallo spesso si usano celle unitarie (non primitive). Una cella unitaria è più grande di una cella primitiva. Traslata dei vettori del reticolo diretto ricopre tutto lo spazio ma per alcuni vettori di Bravais si ha sovrapposizione.



Esempi di reticoli: a) Bidimensionali



Figura 13 (a) Reticolo quadrato: $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}|$, $\varphi = 90^{\circ}$; (b) reticolo esagonale: $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}|$, $\varphi = 120^{\circ}$; (c) reticolo rettangolare: $|\mathbf{a}| \neq |\mathbf{b}|$, $\varphi = 90^{\circ}$; (d) reticolo rettangolare centrato, sono indicati gli assi della cella primitiva e quelli della cella unitaria rettangolare, per cui $|\mathbf{a}| \neq |\mathbf{b}|$, $\varphi = 90^{\circ}$.

b) Tridimensionali

In tre dimensioni vi sono possibili 14 tipi di reticoli di Bravais



Figura 14 I quattordici reticoli di Bravais o reticoli spaziali. Le celle rappresentate sono le celle unitarie convenzionali che non sono sempre le celle primitive.

Particolarmente comuni sono i reticoli cubici:

a) Reticolo cubico semplice:



Nel reticolo cubico semplice i punti reticolari sono disposti sui vertici di un cubo di lato a; i vettori primitivi possono essere scelti di lunghezza pari al lato del cubo a e ortogonali tra loro lungo le tre direzioni cartesiane:

$a_1=a \hat{x}; a_2=a \hat{y}; a_3=a \hat{z}$

La cella di Wigner e Sitz del reticolo cubico è un cubo di lato a centrato su un punto reticolare scelto come origine.

b) reticolo cubico a facce centrate FCC



Nel cubico a facce centrate i punti reticolari sono sui vertici di un cubo di lato a e al centro di ciascuna faccia del cubo; i vettori primitivi possono essere scelti come:

 $\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})$; $\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{z}} + \hat{\mathbf{x}})$ $\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}})$ La cella di Wigner e Seitz di tale reticolo è mostrata nella figura seguente:

Figure 4.16 Wigner-Seitz cell for the face-centered cubic Bravais lattice (a "rhombic dodecahedron"). The surrounding cube is *not* the conventional cubic cell of Figure 4.12, but one in which lattice points are at the center of the cube and at the center of the 12 edges. Each of the 12 (congruent) faces is perpendicular to a line joining the central point to a point on the center of an edge. La cella unitaria convenzionale (non primitiva) che si utilizza normalmente è il cubo di lato a.

c) Reticolo cubico a corpo centrato BCC



Nel cubo a corpo centrato i punti reticolari sono sui vertici di un cubo di lato a e al centro del cubo stesso; i vettori primitivi possono essere scelti come

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}} - \hat{\mathbf{x}}); \ \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{z}} + \hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}}) \ \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} - \hat{\mathbf{z}})$$

La cella di Wigner e Seitz di tale reticolo è mostrata nella figura seguente

Figure 4.15

The Wigner-Seitz cell for the body-centered cubic Bravais lattice (a "truncated octahedron"). The surrounding cube is a conventional body-centered cubic cell with a lattice point at its center and on each vertex. The hexagonal faces bisect the lines joining the central point to the points on the vertices (drawn as solid lines). The square faces bisect the lines joining the central point to the central points in each of the six neighboring cubic cells (not drawn). The hexagons are regular (see Problem 4d).



La cella unitaria convenzionale (non primitiva) che si utilizza normalmente è il cubo di lato a.

3.1.2 Reticolo reciproco

Per ogni reticolo diretto (nello spazio \mathbf{r}) si può definire un reticolo reciproco (nello spazio \mathbf{k}). Tale reticolo individua i vettori \mathbf{G} nello spazio \mathbf{k} per i quali per ogni \mathbf{R} del reticolo diretto si ha

 $e^{i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$

In base alla definizione precedente i vettori G sono caratterizzati dalla relazione:

 $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}}=1$

In base alla definizione precedente il reticolo reciproco corrisponde quindi all'insieme di vettori d'onda G delle onde piane che hanno la periodicità del reticolo diretto.

Risulta inoltre che qualunque funzione periodica $f(\mathbf{r})$ con lo stesso periodo del reticolo diretto $(f(\mathbf{r}+\mathbf{R})=f(\mathbf{r})$ per ogni R del reticolo diretto) può essere espansa in serie di Fourier

 $f(\mathbf{r}) = \sum f_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$ in cui la sommatoria è ristretta ai vettori **G** del reticolo reciproco.

Vedremo che l'insieme di tali vettori G nello spazio k è estremamente utile nella descrizione dei solidi.

Il reticolo reciproco è ancora un reticolo di Bravais. Possiamo cioè esprimere qualsiasi vettore **G** appartenente al reticolo reciproco come:

 $G = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3$

I vettori primitivi del reticolo reciproco si possono ottenere dai vettori primitivi del reticolo diretto dalle relazioni:

 $\mathbf{b}_{i} \cdot \mathbf{a}_{j} = 2\pi \delta_{ij}$

Ossia i vettori \mathbf{b}_i sono ortogonali ai vettori \mathbf{a}_i se $i \neq j$. Se i=j il prodotto scalare $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi$

Risulta infatti $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = (n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3)(m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3) = (n_1 m_1 \mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{a}_1 + n_2 m_2 \mathbf{b}_2 \cdot \mathbf{a}_2 + n_3 m_3 \mathbf{b}_3 \cdot \mathbf{a}_3) = 2\pi p$ con p=intero

In particolare, in 3 dimensioni, i vettori primitivi del reticolo reciproco si possono ricavare dalle espressioni:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}$$
$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}$$
$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}$$

Si ottiene allora che:

• il reticolo reciproco di un reticolo cubico di lato a è un reticolo cubico di lato $\frac{2\pi}{a}$

diretto cubico semplice

reciproco cubico semplice





• il reticolo reciproco di un reticolo cubico a corpo centrato è un reticolo cubico a facce centrate di lato $\frac{4\pi}{a}$

reciproco FCC





• il reticolo reciproco di un reticolo cubico a facce centrate è un reticolo cubico a corpo centrato di lato $\frac{4\pi}{a}$



diretto FCC

reciproco BCC

<u>4 n</u>



Si ricava inoltre che il reticolo reciproco del reticolo reciproco corrisponde al reticolo diretto.



I Zona di Brillouin

La cella di W. S. del reticolo reciproco è detta I zona di Brillouin



3.1.3 Struttura cristallina

Un reticolo di Bravais è una astrazione matematica : la struttura cristallina si forma solo quando a ciascun punto reticolare corrisponde identicamente una base di atomi. La base specifica la disposizione degli atomi intorno al punto reticolare.



In presenza di atomi di diverso tipo i vettori primitivi del reticolo devono essere costruiti tenendo conto anche della natura degli atomi come mostrato nell'esempio seguente.



Determinazione della struttura cristallina

Per determinare la struttura cristallina di un solido si può utilizzare la diffrazione dei raggi X. L'esperimento consiste nell'inviare radiazione elettromagnetica su un solido e osservare la posizione dei raggi diffratti. Si osserva infatti che per determinati valori della lunghezza d'onda della radiazione e della direzione di incidenza la luce diffusa dal solido presenta dei massimi di intensità.



Tali massimi di intensità hanno origine nell'interferenza costruttiva della radiazione diffusa dai vari atomi del reticolo e dipendono quindi dalla struttura cristallina.

Per osservare diffrazione dovremo avere che la lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica sia dello stesso ordine di grandezza delle distanze interatomiche del solido ~Å. L'energia della radiazione dovrà quindi essere $\hbar\omega$ =hc/ λ ~10⁴ eV nella regione dei raggi X. Lo schema dell'esperimento è il seguente:



Inviamo su un campione una radiazione elettromagnetica di vettore d'onda **k** ($|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$) e andiamo a

misurare l'intensità su uno schermo lontano in direzione $\hat{\mathbf{n}}$ ' (l'angolo tra $\mathbf{k} \in \hat{\mathbf{n}}$ ' è 2 θ). Se chiamiamo \mathbf{k} il vettore d'onda della radiazione incidente e $\mathbf{k}'=\mathbf{k}\,\hat{\mathbf{n}}'$ quello della radiazione diffusa elasticamente, i massimi di intensità si troveranno per i valori di $\mathbf{k} \in \mathbf{k}'$ tali che

$\mathbf{k}^{\prime}-\mathbf{k}=\mathbf{G}.$

Per dimostrare tale relazione consideriamo un onda piana incidente $F(\mathbf{r})=F_0e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}$ su un cristallo come nella figura seguente:



Poniamo l'origine in un punto reticolare qualsiasi e supponiamo che il fascio incidente non sia troppo disturbato dal cristallo, né dall'indice di rifrazione (che è circa 1 a queste energie) né dalla perdita di energia dovuta allo scattering.

L'ampiezza dell'onda incidente in un punto reticolare \mathbf{R}_n del cristallo sarà al tempo t=0:

 $F(\mathbf{R}_n) = F_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}n}$

L'atomo in \mathbf{R}_n diffonderà elasticamente una parte della radiazione al di fuori del fascio incidente secondo lo schema della figura seguente:



Il contributo dell'atomo in \mathbf{R}_n all'ampiezza della radiazione diffusa in un punto $\mathbf{P}=\mathbf{r}+\mathbf{R}_n$ fuori dal cristallo sarà proporzionale a $F_0e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r}$

Il fattore di fase totale nel punto **P** sarà: $e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{Rn} + kr)}$

Come fatto in precedenza indichiamo con $\hat{\mathbf{n}}'$ il versore che individua la direzione dall'origine al punto \mathbf{P} .

Poiche' **r=P-R**_n, se il punto **P** è molto distante dal solido (P>>R_n), $r^2=P^2+R_n^2-2P\cdot R_n \sim P^2-2P\cdot R_n$

 $\mathbf{e} \mathbf{r} \sim \mathbf{P} \sqrt{1 - 2\hat{\mathbf{n}} \cdot \frac{\mathbf{R}_n}{\mathbf{P}}} \sim \mathbf{P} \cdot \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{R}_n.$

Nel punto **P** la fase dell'onda diffusa dall'atomo in \mathbf{R}_n sarà quindi:

 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{n} + kr \sim \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{n} + kP \cdot k \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{R}_{n} = kP \cdot (\mathbf{k}^{2} \cdot \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_{n}$

dove abbiamo posto k'=k \hat{n} '

Il fattore di fase nel punto P sarà quindi:

$$e^{ikP}e^{-i(\mathbf{k'}-\mathbf{k})\cdot\mathbf{R}_n}$$

Nel punto P sarà presente il contributo che deriva dalle onde diffuse da tutti i punti reticolari. L'ampiezza totale sarà la somma delle ampiezze delle varie onde diffuse che interferiranno tra loro. $A \propto e^{ikP} \sum_{\mathbf{R}_n} e^{-i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{R}_n}$

Si capisce allora che nel punto P si avrà un massimo di intensità se in quel punto le onde diffuse da tutti gli atomi saranno in fase, ossia se per ogni \mathbf{R}_n

 $e^{-i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{R}_n} = 1$

Questa non è altro che la definizione dei vettori di reticolo reciproco: tale relazioni ci dice quindi che $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}' \cdot \mathbf{k}$ deve essere uguale a un vettore del reticolo reciproco **G**. Si ha cioè

∆k=G

Possiamo evidenziare geometricamente questa relazione come mostrato in figura:



Figura 23 I punti a destra sono punti del reticolo reciproco del cristallo. Il vettore k è disegnato nella direzione del fascio incidente di raggi X e termina in un qualsiasi punto del reticolo reciproco. Disegniamo una sfera di raggio $k=2\pi/\lambda$ intorno all'origine di k. Se questa sfera tocca un qualsiasi altro punto del reticolo reciproco si formerà un raggio diffratto. La sfera disegnata tocca un punto che è connesso con l'estremità di k da un vettore G nel reticolo reciproco. Il fascio diffratto di raggi X è nella direzione $\mathbf{k}'=\mathbf{k}+\mathbf{G}$. I piani di riflessione nel reticolo cristallino

Per trovare le direzioni in cui si osservano i massimi di intensità possiamo procedere così:

- Noto il reticolo diretto possiamo costruire il reticolo reciproco.
- Disegniamo il vettore d'onda dell'onda incidente k in modo tale che la sua punta coincida con un punto reticolare del reticolo reciproco
- costruiamo una sfera (detta sfera di Ewald) di raggio k facendo ruotare il vettore k in tutte le direzioni: infatti il vettore d'onda k' deve avere lo stesso modulo del vettore k.
- i massimi di intensità si avranno nelle direzioni dei vettori k' per i quali la sfera interseca un punto reticolare del reticolo reciproco.

Osserviamo che se si varia la lunghezza d'onda della radiazione cambia il raggio della sfera di

Ewald $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ e quindi la condizione di diffrazione.

In generale con radiazione monocromatica la sfera di Ewald non intersecherà obbligatoriamente i punti del reticolo reciproco.

Per ottenere comunque dei picchi di diffrazione si possono usare diversi accorgimenti: si può cambiare la lunghezza d'onda della luce, si può ruotare il cristallo infine si può utilizzare un cristallo finemente polverizzato.

Questo ultimo metodo è detto il metodo delle polveri. La radiazione monocromatica incidente colpisce un campione finemente polverizzato in cui la orientazione dei microcristalli è praticamente continua. In tal modo anche l'orientazione dei corrispondenti reticoli reciproci sarà continua e la condizione di diffrazione coinvolge soltanto i moduli dei vettori $|\Delta \mathbf{k}| = |\mathbf{G}|$



In base allo schema precedente si capisce che se poniamo uno schermo a distanza grande dal campione si ottengono massimi di intensità su dei cerchi per i quali l'angolo di diffrazione 2 θ (angolo tra **k**' e **k**) soddisfa la relazione 2ksin θ =|G| per ogni G del reticolo reciproco.



Poiche $k = \frac{\lambda}{\lambda}$, s $\sin\theta = \frac{\lambda}{4\pi} |G|$

In pratica per trovare gli angoli di diffrazione generati da una campione in polvere la cui struttura cristallina è nota possiamo ordinare in ordine crescente di modulo i vari vettori di reticolo reciproco e ricavare i corrispondenti angoli 2θ .

Al contrario se di un campione non conosciamo la struttura cristallina possiamo osservare gli angoli di diffrazione e verificare se si accordano con una certa struttura cristallina o no.

3.2 Elettroni nei solidi: struttura a bande

Quando tanti atomi sono uniti a formare un solido i livelli atomici dei singoli atomi si separano in bande di energia. Nei solidi i livelli energetici sono suddivisi in bande di energia come mostrato in figura.

Figura 42.3 Rappresentazione idealizzata dello schema a bande e intervalli per i livelli di energia di un solido cristallino. Come suggerisce la vista ingrandita della banda superiore, ciascuna Banda banda consiste di un grandissimo numero di livelli di energia strettamen-Intervallo te assiepati. In molti casi i livelli adiacenti si sovrappongono, ma per chia-Banda rezza abbiamo qui evitato di rappre-Intervallo sentare questa situazione. Banda Intervallo Banda

L'origine delle bande di energia si può capire ragionando come abbiamo fatto per le molecole. Abbiamo visto che se avviciniamo tra loro due atomi uguali, i livelli energetici degeneri corrispondenti a ciascun orbitale atomico centrato su uno dei due atomi, quando le funzioni d'onda degli elettroni corrispondenti si sovrappongono, si separa in due livelli energetici uno legante e uno antilegante.

Tale separazione aumenta al diminuire della separazione tra i due atomi.

Se avviciniamo tra loro tre atomi identici questi daranno origine a tre livelli di energia e così via.



Figure 13-2 *Top:* Energy-level scheme for two isolated atoms. *Middle:* Energy-level scheme for the same two atoms in a diatomic molecule. *Bottom:* Energy-level scheme for four of the same atoms in a rudimentary one-dimensional crystal. Note that the lowest lying levels ar 3 not split appreciably because the atomic eigenfunctions for these levels do not overlap significantly.

Se consideriamo un insieme di N atomi identici ciascun orbitale atomico darà origine a un livello N volte degenere se gli atomi sono lontani. Quando gli atomi si avvicinano tale livello si separa in N livelli energetici.

La separazione ΔE tra il livello più basso e il livello più alto dell'insieme di livelli originata da un dato orbitale atomico dipende dal grado di sovrapposizione delle funzioni d'onda (e quindi dalla separazione a tra due atomi vicini) ma non dipende sensibilmente dal numero di atomi che mettiamo insieme.

Quindi man mano che aggiungiamo atomi al sistema ciascun insieme di stati conterrà sempre più livelli nello stesso intervallo di energia ΔE .

Se consideriamo che un solido può contenere circa 10^{23} atomi per cm³, possiamo capire come tali livelli formino praticamente un continuo ossia una banda.

La formazione delle bande a partire dai livelli atomici è schematizzata in funzione dell'inverso (1/a) della separazione tra gli atomi nella figura seguente



Osserviamo che:

- In un cristallo si formano tante bande quanti sono i livelli atomici.
- Le bande sono separate da gap di energia ossia regioni energetiche in cui non ci sono stati.
- A parità di distanza interatomica i livelli più profondi si separano meno dei livelli più esterni in quanto le loro funzioni d'onda atomiche sono più localizzate e quindi la loro sovrapposizione è minore.
- Quando la distanza interatomica decresce oltre un certo limite le bande derivanti dagli elettroni di valenza degli atomi cominciano a sovrapporsi. In tal caso una descrizione in cui si considera un singolo orbitale atomico non è più adeguata ma bisogna considerare contemporaneamente più orbitali atomici.

Poiché gli elettroni interni restano praticamente ancorati ai loro ioni, sono le bande originate dagli elettroni di valenza che determinano le proprietà fisiche dei solidi.

Esse possono essere o no completamente occupate dagli elettroni come mostrato nella fig. seguente.



Questo fatto, come vedremo in seguito, fa sì che il solido sia isolante o metallico.

Infatti se un campo elettrico viene applicato a un solido gli elettroni potranno acquisire energia extra solo se sono disponibili stati vuoti nell'intervallo di energia fornito dal campo elettrico cioè all'interno della stessa banda. Se la banda è piena l'energia del campo non può essere trasferita agli elettroni (il campo elettrico non riesce a far passare un elettrone da una banda all'altra superando la gap di energia) e il solido ha un comportamento isolante.

Se una banda è solo parzialmente occupata il solido è un metallo.

3.2.1 Elettroni in un potenziale periodico

Il problema degli elettroni in un solido è in linea di principio un problema a molti corpi. Infatti nell'Hamiltoniana, oltre all'interazione degli elettroni con gli ioni, sono presenti i termini di interazione elettrone-elettrone.

Per studiare gli elettroni nei solidi facciamo una approssimazione di particelle indipendenti. La funzione d'onda totale a N elettroni la esprimiamo cioè come prodotto di funzioni di singolo elettrone.

In una approssimazione di singolo elettrone assumiamo che l'elettrone si muova nel potenziale degli ioni e nel potenziale medio degli altri elettroni; i vari termini di interazione presenti nell'Hamiltoniana sono quindi rappresentati da un potenziale effettivo $U(\mathbf{r})$.

In questa approssimazione, l'equazione di Schroedinger di singolo elettrone avrà quindi la forma:

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

Data la simmetria traslazionale dei cristalli il potenziale $U(\mathbf{r})$ sentito dagli elettroni del solido avrà la stessa simmetria del reticolo diretto.

Avremo cioè che:

U(**r**)=U(**r**+**R**) $\sqrt{\mathbf{R}}$ del reticolo diretto

Naturalmente la soluzione dell'equazione di Schroedinger dipende dalla forma specifica di $U(\mathbf{r})$. Tuttavia il fatto che il potenziale sia periodico permette di ottenere importanti informazioni sul comportamento degli elettroni nei solidi senza risolvere l'equazione di Schroedinger.

3.2.3 Teorema di Bloch

Le autofunzioni dell'equazione di Schroedinger in cui il potenziale $U(\mathbf{r})$ è periodico sono della forma:

 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$

dove la funzione $u_k(\mathbf{r})$ è periodica con la stessa periodicità di U(\mathbf{r}).

Funzioni di questo tipo si chiamano funzioni di Bloch e hanno la proprietà che:

 $\psi_k(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})}u_k(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_k(\mathbf{r})$ per ogni **R** del reticolo diretto.

Ossia le funzioni di Bloch sono autostati degli operatori di traslazione T_R che commutano con l'Hamiltoniana del sistema per la simmetria traslazionale del cristallo.

Osserviamo che:

Poiché $u_k(\mathbf{r})$ è periodica il suo sviluppo di Fourier sarà del tipo: $u_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} u^k_{\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$

dove G è un vettore del reticolo reciproco.

Una funzione di Bloch può essere quindi sviluppata come $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\sum_{\mathbf{G}} u^{k}{}_{\mathbf{G}}e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}} u^{k}{}_{\mathbf{G}}e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$

Il potenziale periodico ha quindi l'effetto di mescolare tra loro onde libere che differiscono nel vettore d'onda di vettori del reticolo reciproco.

Per dimostrare il teorema di Bloch consideriamo un solido unidimensionale:

scriviamo l'equazione di Schroedinger in una dimensione come:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\sum_G U_G e^{iGx}\right]\psi(x)=E\psi(x)$$

dove abbiamo sviluppato il potenziale periodico $U(x)=\sum_{G}U_{G}e^{iGx}$ in termini delle componenti di Fourier corrispondenti ai vettori di reticolo reciproco che in una dimensione hanno la forma

 $G = \frac{2\pi}{a}n$ (a è la costante reticolare del solido).

Facciamo uno sviluppo di Fourier della autofunzione dell'elettrone:

$$\psi(x) = \sum_{q} c_{q} e^{iqx}$$

e lo sostituiamo nell'equazione di Schroedinger; otteniamo:

$$\sum_{q} \frac{\hbar^{2} q^{2}}{2m} c_{q} e^{iqx} + \sum_{G} U_{G} e^{iGx} \sum_{q} c_{q} e^{iqx} = E \sum_{q} c_{q} e^{iqx}$$
$$\sum_{q} \left[\frac{\hbar^{2} q^{2}}{2m} - E \right] c_{q} e^{iqx} + \sum_{q} \sum_{G} c_{q} U_{G} e^{i(G+q)x} = 0$$

ponendo q'=q+G nella seconda sommatoria, il secondo termine possiamo trasformarlo in

$$\sum_{q} \sum_{G} c_{q} U_{G} e^{i(G+q)x} = \sum_{q} \sum_{G} c_{q'-G} U_{G} e^{iq'x}$$

L'equazione precedente diventa:

$$\sum_{q} \left[\frac{\hbar^{2} q^{2}}{2m} - E\right] c_{q} e^{iqx} + \sum_{q} \sum_{G} c_{q'-G} U_{G} e^{iq'x} = 0$$

Se moltiplichiamo per e^{-ikx} e integriamo su tutto lo spazio, per l'ortonormalità delle onde piane, selezioniamo nelle sommatorie solo il termine q=k e otteniamo:

$$\left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E\right]c_k + \sum_G c_{k-G} U_G = 0$$

al variare di k si ottiene un sistema di infinite equazioni nei coefficienti ck accoppiate tra loro.

Per ricavare la soluzione dell'equazione di Schroedinger abbiamo quindi trasformato l'equazione differenziale in un sistema di equazioni lineari omogenee nei coefficienti c_{k} .

Osserviamo però che non tutti i coefficienti c risultano accoppiati. Si accoppiano tra loro i coefficienti c corrispondenti a onde piane che differiscono per un vettore di reticolo reciproco. Per ogni valore di k dobbiamo cioè considerare contemporaneamente solo le equazioni che coinvolgono i coefficienti c del tipo $c=c_{k-G}$ per ogni G del reticolo reciproco. (in altre parole la matrice del sistema lineare omogeneo è a blocchi disguinti)

Per ogni valore di k abbiamo quindi un sottosistema differente costituito da infinite equazioni del tipo:

$$[\frac{\hbar^{2}(k-G_{i})^{2}}{2m}-E]c_{k-Gi}+\sum_{G}c_{k-Gi-G}U_{G}=0$$

in cui G_i e G assumono tutti i valori dei vettori del reticolo reciproco.

Possiamo rendere tali equazioni più simmetriche se chiamiamo nel secondo termine $\tilde{G} = G_i + G$:

$$\left[\frac{\hbar^{2}(k-G_{i})^{2}}{2m}-E\right]c_{k-Gi}+\sum_{\widetilde{G}}c_{k-\widetilde{G}}U_{\widetilde{G}-G_{i}}=0$$

dove \widetilde{G} assume a sua volta tutti i valori dei vettori del reticolo reciproco.

Le soluzioni possono pertanto essere classificate in termini di k. Per ogni k si hanno infiniti valori dell'autovalore di energia $E_n(k)$ che si ottengono imponendo che il determinante del sistema sia nullo.

Gli autostati si ottengono ricavando i coefficienti c_{k-G}^n una volta sostituito l'autovalore $E_n(k)$ nel sistema. Essi possono quindi essere classificati in termini del numero quantico n, detto indice di banda, e di k e hanno la forma:

$$\psi_{n,k}(x) = \sum_{G} c^{n}_{k-G} e^{i(k-G) \cdot x} = e^{ik \cdot x} \sum_{G} c^{n}_{k-G} e^{-iGx} = e^{ik \cdot x} u_{n,k}(x)$$

dove $u_{n,k}(x)$ è una funzione periodica con lo stesso periodo del potenziale U e del reticolo diretto, come asserisce il teorema di Bloch.

Vediamo quindi che gli autovalori di energia sono suddivisi in infinite bande. Ciascuna banda n è costituita dall'insieme di energie $E=E_n(\mathbf{k})$ corrispondenti agli stati di Bloch caratterizzati dai diversi valori di \mathbf{k} .

Osserviamo infine che i valori di **k** che individuano i vari stati possono essere ristretti alla prima zona di Brillouin, ossia alla cella di Wigner-Seitz del reticolo reciproco. Infatti data una funzione di Bloch:

 $\psi_{k'}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\mathbf{u'}(\mathbf{r})$

con k' fuori dalla prima ZB si può sempre trovare un vettore di reticolo reciproco G' per il quale k=k'-G' giace nella prima ZB. La funzione $\psi_{k',n}(r)=e^{ik'\cdot r}u'(r)$ può essere espressa nella forma di Bloch con indice k appartenente alla prima ZB. Si ha infatti:

$$\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}}\mathbf{u}'(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}(e^{i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}} \mathbf{u}(\mathbf{r})) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

in quanto la funzione $e^{iG'\cdot r} u_{k+G'}(r)$ è ancora una funzione periodica.

Osserviamo inoltre che se si sceglie un vettore \mathbf{k} ' o un vettore \mathbf{k} collegati da un vettore di reticolo reciproco ($\mathbf{k}'=\mathbf{k}+\mathbf{G}'$), il sistema che si deve risolvere è esattamente lo stesso in quanto i coefficienti di Fourier che sono coinvolti sono gli stessi.

Consideriamo infatti la generica equazione:

$$\left[\frac{\hbar^{2}(\mathbf{k}'-\mathbf{G}_{i})^{2}}{2m}-\mathrm{E}\right]\mathbf{c}_{\mathbf{k}'-\mathbf{G}i}+\sum_{\widetilde{\mathbf{G}}}\mathbf{c}_{\mathbf{k}'-\widetilde{\mathbf{G}}}\mathbf{U}_{\widetilde{\mathbf{G}}-\mathbf{G}_{i}}=0$$

e sostituiamo k'=k+G'

$$\left[\frac{\hbar^{2}(\mathbf{k}+\mathbf{G}'-\mathbf{G}_{i})^{2}}{2m}-\mathbf{E}\right]\mathbf{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'-\mathbf{G}i}+\sum_{\widetilde{\mathbf{G}}}\mathbf{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'-\widetilde{\mathbf{G}}}\mathbf{U}_{\widetilde{\mathbf{G}}-\mathbf{G}_{i}}=0$$

Se sostituiamo $\mathbf{G}_i = \mathbf{G}_i - \mathbf{G}' = \mathbf{\widetilde{G}} - \mathbf{G}'$ otteniamo la generica equazione:

$$\left[\frac{\hbar^{2}(\mathbf{k}-\mathbf{G'_{i}})^{2}}{2m}-\mathrm{E}\right]\mathbf{c}_{\mathbf{k}-\mathbf{G'_{i}}}+\sum_{\widetilde{\mathbf{G}'}}\mathbf{c}_{\mathbf{k}-\widetilde{\mathbf{G}'}}\mathbf{U}_{\widetilde{\mathbf{G}'}-\mathbf{G'_{i}}}=0$$

poiché G_i ' e \widetilde{G} ' assumono tutti i valori dei vettori di reticolo reciproco il sistema è formalmente identico a quello che otteniamo per k=k'-G'.

Questo significa che il set di energie e di autostati che ricaviamo dal sistema sarà lo stesso. Gli stati di Bloch il cui \mathbf{k} differisce per un vettore di reticolo reciproco individuano quindi lo stesso stato elettronico.

Pertanto è sufficiente risolvere il problema con \mathbf{k} limitato alla prima zona di Brillouin. Questa procedura è conosciuta come schema della zona ridotta ed è schematizzata nella seguente figura.



Riassumendo, i diversi stati elettronici sono stati di Bloch e sono raccolti in bande di energia $E_n(\mathbf{k})$, in cui l'indice di banda n assume infiniti valori e in cui il vettore \mathbf{k} è limitato alla prima zona di Brillouin.

K permessi

In un solido infinito k sarebbe una variabile continua.

Viceversa se abbiamo un solido costituito da N atomi dovremo applicare alla funzione d'onda delle condizioni al contorno che limiteranno i valori permessi di k. La scelta che normalmente viene fatta con lo scopo proprio di simulare il solido infinito è quello di applicare condizioni al contorno periodiche.

In un solido unidimensionale costituito da N celle primitive a distanza a si richiede cioè che:

$$\psi_{k}(0) = \psi_{k}(Na)$$
$$u_{k}(0) = e^{ikNa} u_{k}(Na)$$
$$1 = e^{ikNa}$$

 $k = \frac{2m\pi}{Na} = \frac{2m\pi}{L}$

dove L è la lunghezza della catena lineare.

Poichè k è limitato alla prima zona di Brilloouin cioè (in una dimensione) $-\frac{\pi}{a} < k \le \frac{\pi}{a}$, k può assumere N valori (N=numero di celle primitive).

In tre dimensioni avremo:

$$k_{x=} \frac{2m_{x}\pi}{L_{x}}; k_{y=} \frac{2m_{y}\pi}{L_{y}}; k_{z=} \frac{2m_{z}\pi}{L_{z}}$$

I valori permessi di \mathbf{k} nella prima zona di Brillouin saranno sempre N = numero di celle primitive.

In ciascuna banda n di energia $E_n(\mathbf{k})$ sono quindi presenti 2N stati corrispondenti agli N valori di \mathbf{k} e ai due possibili stati di spin dell'elettrone.

Significato del vettore d'onda k dell'elettrone di Bloch

Abbiamo visto che gli stati elettronici nel cristallo possono essere classificati in termini del numero quantico \mathbf{k} .

E' bene chiarire che k non è l'impulso dell'elettrone: infatti

$$\mathbf{p}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = -i\hbar\nabla\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \hbar\mathbf{k}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - i\hbar\mathbf{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}\nabla\mathbf{u}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

tuttavia il valore di \mathbf{k} compare nei principi di conservazione per processi di collisione degli elettroni nei cristalli. Per questa ragione \mathbf{k} è chiamato momento cristallino dell'elettrone.

Osserviamo che se il potenziale cristallino è nullo le $u_k(\mathbf{r})$ =costante e le funzioni d'onda sono le onde piane. L'effetto del potenziale periodico è quello di cambiare le funzioni d'onda di elettrone libero in modo tale che invece di avere una ampiezza costante hanno una ampiezza modulata che cambia con lo stesso periodo del reticolo.

Alcune delle funzioni $\psi_k(x)$ di un sistema lineare a otto ioni sono schematizzate nella seguente figura:



Si noti che, sebbene il momento dell'elettrone (\mathbf{p}/\hbar) non è una quantità conservata (l'Hamiltoniana non ha una completa invarianza per traslazioni), la lunghezza d'onda associata alla $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ è ancora $\lambda=2\pi/k$; k rappresenta quindi comunque il vettore d'onda dell'elettrone di Bloch.

3.2.4 Determinazione delle bande di energia

Per derivare la forma delle bande, ossia la relazione di dispersione $E_n=E_n(\mathbf{k})$, e le autofunzioni corrispondenti degli elettroni si possono usare diversi metodi approssimati.

Metodo del legame forte

Quando le bande derivanti da un particolare livello atomico non si sovrappongono (o comunque si sovrappongono gli stati derivanti da pochi livelli atomici) un buon metodo di calcolo delle bande è quello dell'approssimazione del legame forte.

Tale modello è in pratica una estensione del metodo LCAO ai solidi. Si scrive cioè la funzione d'onda come combinazione lineare di orbitali atomici. Il metodo risulta tanto più utile e appropriato se la combinazione lineare è costituita da pochi termini.

Consideriamo il caso semplice di un reticolo monoatomico di N atomi in posizioni \mathbf{R}_n e un orbitale s su ciascun atomo.

Scriviamo la funzione d'onda come combinazione lineare di orbitali atomici centrati sui vari atomi.

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{n} \mathbf{c}_{s}^{n} \, \boldsymbol{\varphi}_{s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{n})$$

dove ϕ_s è soluzione del problema atomico con autovalore $E_s.$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U_{at}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n)\right]\phi_s(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n) = E_s\phi_s(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n)$$

Poiché la $\psi(\mathbf{r})$ vuole descrivere un elettrone in un solido deve comunque soddisfare il teorema di Bloch. I coefficienti c_s^n dovranno quindi essere della forma:

$$c_s^n = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n}$$

dove N è il numero di celle elementari di cui è costituito il cristallo.

Verifichiamo che con tali coefficienti la funzione d'onda è una funzione di Bloch:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^{N} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{n}} \quad \varphi_{s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{n}) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{n=1}^{N} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{n})} \quad \varphi_{s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{n})$$
Poiché $\sum_{n} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{n})} \quad \varphi_{s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{n})$ ha la periodicità del reticolo, la $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ è una funzione di Bloch

Poiché il potenziale $U(\mathbf{r})$ nel solido ha la forma del potenziale atomico vicino agli atomi, possiamo scrivere $U(\mathbf{r})$ come somma di due termini:

$$U(\mathbf{r}) = U_{at}(\mathbf{r}) + \Delta U(\mathbf{r})$$

$$H = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r})\right] = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_{at}(\mathbf{r}) + \Delta U(\mathbf{r})\right] = H_{at} + \Delta U(\mathbf{r})$$

I livelli atomici quindi varieranno nel solido a causa del termine $\Delta U(\mathbf{r})$. Possiamo notare che ΔU sarà molto piccolo vicino al sito atomico in cui la funzione d'onda atomica è grande come mostrato nella figura seguente.



Nel limite in cui le funzioni d'onda tra siti diversi non si sovrappongono, la funzione d'onda LCA0 è esatta e la banda è costituita da un singolo livello energetico N volte degenere.

Se la sovrapposizione tra le funzioni d'onda non è tanto grande, ci aspettiamo che la variazione all'energia dovuta a ΔU non sia tanto grande e che la funzione LCA0 sia una buona approssimazione della funzione d'onda dell'elettrone.

Sostituiamo la funzione d'onda LCAO nell'equazione di Schroedinger

$$[H_{at}+\Delta U(\mathbf{r})]\sum_{n} \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{n}} \varphi_{s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{n})=E_{s}(\mathbf{k}) \sum_{n} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{n}} \varphi_{s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{n})$$

Moltiplichiamo per $\phi_s^*(\mathbf{r})$ e integriamo in d \mathbf{r}

$$\sum_{n} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{n}} \int \phi_{s}^{*}(\mathbf{r}) [H_{at}(\mathbf{r}) + \Delta U(\mathbf{r})] \phi_{s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{n}) d\mathbf{r} = E_{s}(\mathbf{k}) \sum_{n} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{n}} \int d\mathbf{r} \phi_{s}^{*}(\mathbf{r}) \phi_{s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{n}) d\mathbf{r}$$

Osserviamo che:

$$\int \varphi_s^*(\mathbf{r}) H_{at}(\mathbf{r}) \varphi_s(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n) d\mathbf{r} = \int (H_{at}(\mathbf{r}) \varphi_s(\mathbf{r}))^* \varphi_s(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n) d\mathbf{r} = E_s \int \varphi_s(\mathbf{r})^* \varphi_s(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n) d\mathbf{r}$$

per cui l'equazione precedente diventa:

$$\sum_{n} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{n}} E_{s} \int \phi_{s}^{*}(\mathbf{r}) \phi_{s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{n}) d\mathbf{r} + \sum_{n} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{n}} \int \phi_{s}^{*}(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \phi_{s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{n}) d\mathbf{r} = E_{s}(\mathbf{k}) \sum_{n} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{n}} \int d\mathbf{r} \phi_{s}^{*}(\mathbf{r}) \phi_{s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{n}) d\mathbf{r}$$

$$[E_{s}-E_{s}(\mathbf{k})]\sum_{n} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{n}}\int \varphi_{s}^{*}(\mathbf{r}) \varphi_{s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{n})d\mathbf{r}+\sum_{n}\int e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{n}} \varphi_{s}^{*}(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \varphi_{s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{n})d\mathbf{r}=0$$

La nostra approssimazione è giustificata solo se le funzioni d'onda atomiche si sovrappongono poco. In questo limite nella prima sommatoria sarà dominante il termine $\mathbf{R}_n=0$; nella seconda sommatoria, tra i termini in cui $\mathbf{R}_n\neq 0$, solo il contributo derivante da siti primi vicini sarà rilevante (poiché $|\Delta U(\mathbf{r})|$ può essere grande lontano dall'origine in questa sommatoria teniamo un termine in più).

Possiamo quindi approssimare l'equazione con:

$$[\mathrm{E}_{\mathrm{s}}-\mathrm{E}_{\mathrm{s}}(\mathbf{k})] + \int \phi_{\mathrm{s}}^{*}(\mathbf{r}) \Delta \mathrm{U}(\mathbf{r}) \phi_{\mathrm{s}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{\mathrm{Rpv}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{\mathrm{pv}}} \int \phi_{\mathrm{s}}^{*}(\mathbf{r}) \Delta \mathrm{U}(\mathbf{r}) \phi_{\mathrm{s}}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\mathrm{pv}}) d\mathbf{r}$$

dove R_{pv} sono i vettori di reticolo diretto più vicini al punto reticolare scelto come origine.

Ricaviamo allora:

$$E_{s}(\mathbf{k}) = E_{s} + \int \phi_{s}^{*}(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \phi_{s}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{Rpv} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{pv}} \int \phi_{s}^{*}(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \phi_{s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{pv}) d\mathbf{r} = E_{s} - \beta - \sum_{pv} \gamma(\mathbf{R}_{pv}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{pv}} dove \beta = -\int \phi_{s}^{*}(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \phi_{s}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$
$$\gamma(\mathbf{R}_{pv}) = -\int d\mathbf{r} \phi_{s}^{*}(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \phi_{s}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{pv}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{pv}} d\mathbf{r}$$

Vediamo che, in questa approssimazione, la dispersione in **k** è determinata dagli integrali di trasferimento $\gamma(\mathbf{R}_{pv})$.

Consideriamo come esempio una catena lineare di atomi di costante reticolare a:

 $\mathbf{R}_n = na \hat{\mathbf{x}}$

I primi vicini rispetto all'origine 0 saranno quindi $\pm a \hat{x}$

$$E(k_x) = E_s - \beta - \gamma (e^{ik_x a} + e^{-ik_x a}) = E_s - \beta - 2\gamma \cos(k_x a) = E_0 - 2\gamma \cos(k_x a)$$

$$\gamma = -\int d\mathbf{r} \varphi_{s}^{*}(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \varphi_{s}(\mathbf{r} - a \,\hat{\mathbf{x}}) = -\int d\mathbf{r} \varphi_{s}^{*}(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \varphi_{s}(\mathbf{r} + a \,\hat{\mathbf{x}})$$

$$E_{0} = E_{1s} - \beta$$

Tale energia è graficata nella figura seguente:



Osserviamo che:

- l'ampiezza di banda (definita come l'intervallo in energia in cui si hanno stati elettronici) è 4| γ |. Dall'espressione di γ =- $\int d\mathbf{r} \phi_s^*(\mathbf{r}) \Delta U(\mathbf{r}) \phi_s(\mathbf{r} \cdot a \hat{\mathbf{x}})$ si vede che l'ampiezza di banda è tanto più grande quanto più sono vicini gli atomi (a piccolo). Nel limite in cui gli atomi sono lontani e le funzioni d'onda non si sovrappongono la banda si riduce a un unico livello degenere (banda piatta). L'ampiezza di banda ci dice quindi quanto gli elettroni sono delocalizzati nel solido.
- $E(\mathbf{k}+\mathbf{G})=E(\mathbf{k})$ (in una dimensione $G=\frac{2\pi n}{a}$). Come già detto nella discussione sul teorema di Bloch, e' quindi sufficiente risolvere il problema con **k** nella prima zona di Brillouin in quanto le autofunzioni corispondente a **k** e **k**+**G** rappresentano lo stesso stato.

Poiché nella prima zona di Brillouin i valori permessi di \mathbf{k} sono N e ciascun livello E(\mathbf{k}) può ospitare due elettroni di spin opposto, in ogni banda ci sono 2N stati.

• E(**k**)=E(-**k**): tale proprietà è generale per tutti i cristalli.

Se consideriamo le bande che derivano da diversi orbitali atomici, la struttura a bande sarà del tipo:



Modello di elettroni liberi

Il modello del legame forte, in cui le funzioni d'onda sono scritte come combinazione lineare di orbitali atomici, dà buoni risultati nel caso in cui le funzioni d'onda atomiche siano abbastanza localizzate. L'estremo opposto avviene in solidi che presentano un legame metallico. In questo tipo di solidi, quali per esempio l'Alluminio e il Rame elementari, gli elettroni più esterni s e p degli atomi perdono la loro identità atomica perché la loro estensione radiale è grande o al limite comparabile con la distanza interatomica.

Gli elettroni nel solido si muovono in un reticolo periodico di ioni generanti un potenziale $\sim 1/r$. Nella figura seguente è graficato il tipico potenziale U(**r**) sentito dagli elettroni lungo la linea degli atomi del reticolo (curva continua) e lungo una linea intermedia tra gli atomi (curva punteggiata):



Figure 8.1 A typical crystalline periodic potential, plotted along a line of ions and along a line midway between a plane of ions. (Closed circles are the equilibrium ion sites; the solid curves give the potential along the line of ions; the dotted curves give the potential along a line between planes of ions; the dashed curves give the potential of single isolated ions.)

Vediamo che tale potenziale è tanto più intenso quanto più gli elettroni si muovono lungo la linea che contiene gli ioni. Su una linea parallela a questa, le singolarità non sono più presenti e il potenziale ha una forma corrugata più dolce.

Se le funzioni d'onda degli elettroni sono estese, gli elettroni difficilmente sentono il forte potenziale 1/r ma più spesso sentiranno un potenziale "corrugato".

In questo limite gli elettroni possono essere trattati come se si muovessero in un potenziale costante che si può ottenere mediando le cariche positive degli ioni in una densità di carica uniforme.

Il problema si riduce quindi a quello di un gas di elettroni in una scatola rappresentata dal volume del solido. Se tale volume è sufficientemente grande, le funzioni d'onda di singolo

elettrone sono onde piane $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ e la loro energia $E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$.

Imponendo alle funzioni d'onda condizioni al contorno periodiche otteniamo che i valori di k permessi sono:

$$k_{x=} \frac{2m_{x}\pi}{L_{x}}; k_{y=} \frac{2m_{y}\pi}{L_{y}}; k_{z=} \frac{2m_{z}\pi}{L_{z}}$$

I valori di \mathbf{k} possono essere ridotti alla prima zona di Brillouin e i livelli energetici suddivisi in differenti bande di energia.

Infatti le onde piane possono essere scritte nella forma di un onda di Bloch con **k** definito nella prima zona di Brillouin.

Consideriamo ad esempio un elettrone libero di impulso k' esterno alla I Zona di Brillouin

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u(\mathbf{r}) \text{ dove } \mathbf{k} = \mathbf{k}\cdot\mathbf{G} \text{ giace nella prima ZB e } u(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \dot{\mathbf{e}}^{\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$$

chiaramente una funzione periodica con lo stesso periodo del reticolo diretto.

Le bande di energia si ottengono allora traslando di un vettore **G** di reticolo reciproco i vari rami della parabola di elettrone libero dentro la prima zona di Brillouin secondo lo schema mostrato in

figura e riferito al caso unidimensionale (in una dimensione $G = \frac{2\pi n}{a}$).



Si ottengono quindi infinite bande $E_n(\mathbf{k})$ con \mathbf{k} nella prima zona di Brillouin.

In ciascuna banda sono presenti 2N stati (N numero di celle di cui è costituito il solido), corrispondenti agli N valori di **k** permessi e ai due valori dello spin.

L'ampiezza delle bande può essere valutata facendo la differenza tra l'energia minima e massima.

Nella prima banda si ha $\Delta E = E(\frac{\pi}{a}) - E(0) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{a^2}$. Si può osservare che, come già detto in

precedenza, l'ampiezza di banda dipende dalla separazione tra gli atomi e non dal numero di atomi presenti.

Effetto di un potenziale periodico debole: modello di elettroni quasi liberi

L'effetto di un potenziale periodico debole sui livelli di energia di elettrone libero è riportato (nel caso di un solido unidimensionale) nella seguente figura.



L'energia degli stati elettronici presenta delle discontinuità in corrispondenza dei valori di $k = \frac{n\pi}{a}$. Lontano da tali valori le energie assomigliano molto a quelle di elettrone libero.

Si ottiene quindi che, se il potenziale può considerarsi debole, il reticolo influenza in maniera significativa il moto dell'elettrone solo in prossimità dei valori $k = \frac{n\pi}{a}$. Il suo effetto è quello di aprire delle gap di energia in corrispondenza di tali valori di k.

Non è sorprendente che un elettrone quasi libero si possa muovere liberamente nel reticolo eccetto quando $k = \frac{n\pi}{a}$. Infatti se il potenziale è debole, all'ordine zero le funzioni d'onda sono onde piane del tipo $\psi^{(0)} \propto e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ e il moto dell'elettrone nel cristallo può essere considerato simile alla propagazione di un onda elettromagnetica in un cristallo.

Abbiamo visto che la diffusione elastica della radiazione elettromagnetica di vettore d'onda k sugli atomi del cristallo dà origine a raggi diffratti di vettore d'onda k' tale che k'-k=G (|k'|=|k|). In una dimensione tale relazione si riduce a k'-k= $\frac{2n\pi}{a}$. Poiché in una dimensione la condizione di scattering elastico impone k'=-k, si ha che la condizione di diffrazione è verificata quando k= $\frac{n\pi}{a}$. In pratica, quando k= $\pm \frac{n\pi}{a}$, l'onda riflessa da un atomo del reticolo unidimensionale interferisce

costruttivamente con l'onda riflessa da un atomo primo vicino come mostrato nello schema seguente.



Tale interferenza costruttiva dà origine a un onda riflessa di ampiezza uguale a quella dell'onda che viaggia in direzione opposta.

In altre parole, quando la condizione di Bragg k= $\pm \frac{n\pi}{a}$. è soddisfatta, un'onda progressiva in una

direzione e^{ikx} è presto riflessa alla Bragg e quindi viaggia in direzione opposta e^{-ikx}. Ogni successiva riflessione inverte nuovamente la direzione di propagazione. L'unica soluzione indipendente dal tempo è formata da onde stazionarie del tipo:

$$\psi_{+} \propto (e^{ikx} + e^{-ikx}) = 2\cos(kx) = 2\cos(\frac{n\pi}{a}x).$$

$$\psi_{-} \propto (e^{ikx} - e^{-ikx}) = 2\sin(kx) = 2i\sin(\frac{n\pi}{a}x).$$

La gap di energia deriva dal fatto che le due onde stazionarie corrispondono a diversi valori dell'energia.

Infatti alle due soluzioni stazionarie corrispondono a densità di carica diverse come mostrato nella figura seguente:



Mentre la densità di carica di un onda progressiva pura $\psi \propto e^{ikx}$ è costante ($\rho(x)=|\psi(x)|^2 \propto 1$), alle due soluzioni stazionarie corrispondono densità di carica modulate e diverse tra loro:

$$\rho_{+}(x) = |\psi_{+}(x)|^{2} \propto \cos^{2}(\frac{n\pi}{a}x).$$

$$\rho_{-}(x) = |\psi_{-}(x)|^{2} \propto \sin^{2}(\frac{n\pi}{a}x).$$

Osserviamo che, quando x=ma, cioè nella posizione in cui si trovano gli ioni, $\rho_+(x)=|\psi_+(x)|^2$ presenta un massimo mentre $\rho_-(x)=|\psi_-(x)|^2$ presenta un minimo.

Se confrontiamo tali distribuzioni di carica elettronica con il potenziale prodotto dagli ioni ci rendiamo conto che:

- un elettrone nello stato $\psi_+(x)$ risentirà maggiormente del potenziale attrattivo degli ioni in quanto ha una probabilità maggiore di trovarsi vicino al sito reticolare. La sua energia sarà quindi minore dell'energia di un elettrone che si trova in un onda progressiva pura $\psi(x) \propto e^{ikx}$
- un elettrone nello stato $\psi_{\cdot}(x)$ al contrario risentirà meno del potenziale attrattivo degli ioni e quindi la sua energia sarà maggiore.

Si capisce allora che se le energie negli stati $\psi_+(x) e \psi_-(x)$ differiscono di una quantità E_g , nello schema a bande, in corrispondenza dei vettori d'onda $k=\pm \frac{n\pi}{a}$, si avrà una gap di energia E_g come mostrato in figura.

Riportando i vari rami della curva nella prima zona di Brillouin attraverso una traslazione di un vettore di reticolo reciproco si ottiene lo schema a bande seguente:

Osserviamo che l'apertura delle gap di energia per effetto del potenziale periodico debole si ha a centrozona (k=0) e sul bordo della zona di Brillouin (k= $\pm \frac{\pi}{a}$). In tali punti l'energia si appiattisce, ossia la sua derivata è nulla. E' questa una caratteristica importante delle bande di energia reali.

Generalizzando in più dimensioni, i punti dello spazio \mathbf{k} in cui si ha, al primo ordine nella teoria delle perturbazioni, l'apertura della gap sono quelli che soddisfano la condizione di Bragg:

|**k-G**|=|**k**|.

Geometricamente possiamo trovare i punti \mathbf{k} che soddisfano tale condizione costruendo un piano (detto piano di Bragg) che biseca un qualsiasi vettore \mathbf{G} del reticolo reciproco (ossia un piano perpendicolare a \mathbf{G} e che interseca \mathbf{G} nel suo punto di mezzo) secondo lo schema della figura seguente:

I valori **k** in cui si ha l'apertura della gap sono quelli in cui la punta del vettore **k** giace su un piano di Bragg.

Tornando all'analogia con la diffrazione, si ha che i vettori **k** che soddisfano la condizione di Bragg generano un onda diffratta **k**' di modulo pari a $|\mathbf{k}|$ per il quale **k'-k=G** come mostrato nella figura. Poiché la prima zona di Brillouin la costruiamo proprio bisecando i vettori di reticolo reciproco presenti intorno all'origine, il bordo zona della I zona di Brillouin è un luogo dei punti in cui si ha l'apertura delle gap e in cui l'effetto di un potenziale periodico debole è rilevante.

3.2.5 Occupazione degli stati e energia di Fermi

Le energie $E(\mathbf{k})$ rappresentano i livelli energetici di singolo elettrone. In un sistema di N_e elettroni indipendenti gli stati di singolo elettrone saranno occupati in base alla loro energia e in accordo al principio di Pauli: ci saranno cioè due elettroni di spin opposto in ciascuno stato \mathbf{k} secondo lo schema mostrato in figura.

Si definisce energia di Fermi E_F l'energia dell'ultimo livello occupato dagli elettroni.

L'occupazione degli stati dipende dalla temperatura.

Gli elettroni soddisfano la statistica di Fermi-Dirac.

5

A T=0 K tutti i livelli con energia inferiore al livello di Fermi sono occupati e i livelli a energia superiore sono vuoti. La probabilità di occupazione degli stati P(E) ha cioè la forma a gradino mostrata nel pannello (a) della seguente figura.

A temperature più elevate la probabilità di occupazione P(E) è data dalla funzione di Fermi:

$$P(E)=f(E)=\frac{1}{e^{(E-\mu)/KT}+1}$$

dove μ è il potenziale chimico che coincide con l'energia di Fermi a T=0. L'andamento a T=1000K è mostrato nel pannello (b).

Determinazione dell'Energia di Fermi

L'energia di Fermi E_F in una banda semipiena dipende dal numero di elettroni N_e che devono accomodarsi nella banda.

A T=0 gli elettroni si disporranno negli stati a energia più bassa secondo lo schema riportato nella figura seguente.

Andranno cioè ad occupare gli stati più prossimi a un minimo della banda. Possiamo quindi approssimare la banda stessa nel minimo con una parabola e considerare una relazione di

dispersione del tipo elettrone libero $E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} (1/m^* = \hbar^{-2} \frac{d^2 E}{dk^2}; m^* \text{ è definita massa efficace}$ dell'elettrone nel solido) come quella mostrata in figura.

Questa approssimazione risulta appropriata per molti metalli nei quali abbiamo visto che l'effetto del potenziale cristallino periodico è debole e influenza le bande soprattutto negli stati vicino al bordo della zona di Brillouin (si ha quindi che intorno a k=0 m*~m).

Il procedimento si estende facilmente a tre dimensioni nel caso in cui la relazione di dispersione sia isotropa: cioè $E(\mathbf{k})=E(\mathbf{k})$ con $\mathbf{k}^2=\mathbf{k_x}^2+\mathbf{k_y}^2+\mathbf{k_z}^2$. (Nel caso non isotropo si procede in modo simile ma la massa efficace m* è un tensore 3x3). Sviluppando nel minimo avremo:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2 \left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2\right)}{2m^*}$$

Gli stati occupati a T=0 possono essere rappresentati come punti all'interno di una sfera di raggio k_F nello spazio k.

L'energia sulla superficie della sfera è proprio l'energia di Fermi $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$. (per semplicità di notazione, poniamo da qui in poi m*=m)

I valori di E_F e k_F in termini del numero di elettroni N_e si ottengono nella maniera seguente:

Il volume nello spazio **k** occupato da un singolo valore di **k** permesso $\mathbf{k} = \left[\frac{2m_x\pi}{L_x}; \frac{2m_y\pi}{L_y}; \frac{2m_z\pi}{L_z}\right] \dot{\mathbf{e}}$

$$\frac{(2\pi)^3}{L_x L_y L_z} = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

In una sfera di raggio k_F saranno quindi contenuti

$$\frac{\frac{4}{3}\pi k_{\rm F}^3}{\frac{(2\pi)^3}{\rm V}}$$
 valori di **k** permessi.

Tenendo conto che a ogni valore di **k** corrispondono due stati elettronici di spin opposto, k_F deve soddisfare la relazione:

$$\frac{\frac{8}{3}\pi k_{\rm F}^3}{\frac{(2\pi)^3}{\rm V}} = N_{\rm e} = \text{numero di elettroni}$$

Da tale relazione possiamo determinare $k_{\rm F}$

 $k_F = (3\pi^2 \frac{N}{V})^{1/3} = (3\pi^2 n)^{1/3}$

dove n= $\frac{N_e}{V}$ è la densità di elettroni. Da k_F si ricava facilmente l'energia di Fermi: E_F= $\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$

Densità degli stati

Una quantità molto importante da definire, utile per spiegare il comportamento dei solidi a T \neq 0 è la densità degli stati elettronici, ossia il numero di stati per unità di energia.

La densità degli stati è definita come:

$$D(E) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{ZB} d\mathbf{k} \delta(E - E(\mathbf{k}))$$

Nel caso di bande tipo elettrone libero in cui $E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m}$, la densità degli

stati vale:

$$D(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E}$$

Infatti D(E)dE è il numero di stati con energia compresa E e E+dE.

Tale quantità sarà pari al numero di stati presenti nella calotta sferica di raggio compreso tra k e

k+
$$\delta k$$
 dove k= $\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E}$ e $\delta k = \frac{dk}{dE} dE = \left(\frac{dE}{dk}\right)^{-1} dE$;

Si ha allora :

$$D(E)dE = 2\frac{4\pi k^2}{\frac{(2\pi)^3}{V}}\delta k = \frac{2V}{(2\pi)^3}\frac{4\pi k^2}{\frac{dE}{dk}}dE = \frac{2V}{(2\pi)^3}\frac{4\pi k^2}{\frac{\hbar^2 k}{m}}dE = \frac{2V}{(2\pi)^3}\frac{4\pi m \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E}}{\frac{\hbar^2 k}{m}}dE$$

L-

Semplificando si ottiene:

$$D(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E}$$

Possiamo definire anche la densità degli stati per unità di volume N(E):

N(E)=
$$\frac{D(E)}{V} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E}$$

Tale funzione è graficata nel pannello superiore della figura seguente.

In base alla densità degli stati e alla probabilità di occupazione P(E)= $f(E)=\frac{1}{e^{(E-\mu)/KT}+1}$ (pannello

centrale della figura precedente) possiamo determinare la densità degli stati occupati per unità di volume che sarà data da:

 $N_o(E)=N(E)f(E)$

Tale quantità è mostrata nel pannello inferiore della figura precedente.

Come esempio reale riportiamo nella figura seguente la densità degli stati occupati per il rame (la cui banda di valenza è ben approssimata da una relazione di dispersione tipo elettrone libero) allo zero assoluto e a T=1000K.

3.3 Dinamica degli elettroni di Bloch

Il teorema di Bloch introduce il vettore d'onda cristallino \mathbf{k} . Vedremo che tale vettore gioca lo stesso ruolo nel problema del moto di un elettrone in un potenziale periodico che gioca il vettore \mathbf{k} nel caso dell'elettrone libero.

Supponiamo di aver risolto l'equazione di Schroedinger e di aver ricavato le autofunzioni di Bloch ψ_{nk} e le energie delle bande $E_n(\mathbf{k})$.

Analogamente al caso libero possiamo descrivere il moto di un elettrone nel cristallo come quello di un pacchetto d'onde di Bloch di larghezza $\Delta \mathbf{k}$ centrato intorno a un certo valore di \mathbf{k} .

Se $\Delta \mathbf{k}$ è piccolo rispetto all'estensione della prima zona di Brillouin, l'energia E(\mathbf{k}) varia poco negli stati che fanno parte del pacchetto. Al pacchetto d'onde centrato in \mathbf{k} possiamo quindi associare una energia E(\mathbf{k}). Per il principio di indeterminazione la posizione di tale pacchetto d'onda e quindi

dell'elettrone sarà definita a meno di un $\Delta x \approx \frac{1}{\Lambda L}$

Nel modello semiclassico si descrive la risposta degli elettroni a campi esterni che variano lentamente nello spazio rispetto alle dimensioni spaziali Δx del pacchetto d'onda secondo lo schema mostrato in figura:

Tali campi esterni danno origine a forze classiche ordinarie nell' equazione del moto che descrive l'evoluzione della posizione e del vettore d'onda del pacchetto.

Il modello si dice semiclassico in quanto i campi esterni sono trattati classicamente mentre gli stati elettronici di Bloch sono determinati quantisticamente.

Analogamente a quanto accade nell'ottica ondulatoria o nel caso di elettroni liberi, al pacchetto d'onda si può associare una velocità di gruppo:

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \mathbf{E}_{n}(\mathbf{k})$$

Questa equazione ci dice che un elettrone di Bloch nel solido ha una velocità che dipende dal suo stato **k**. In assenza di forze esterne tale velocità v_k rimane costante. (Ricordiamo che l'effetto del reticolo di ioni è già contenuto nel problema in quanto stiamo trattando elettroni di Bloch e supponiamo di aver ricavato le energie delle bande $E_n(\mathbf{k})$ a partire dall'equazione di Schroedinger in cui è contenuto il potenziale cristallino U(**r**))

Per visualizzare meglio il problema consideriamo il caso unidimensionale.

La velocità $v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk}$ per una tipica banda di energia è graficata nella figura seguente:

Per studiare la dinamica dell'elettrone nel solido, consideriamo ora l'effetto di una forza esterna F sull'elettrone.

Il lavoro fatto da questa forza nel tempo δt sull'elettrone sarà δL =Fv δt . Tale lavoro risulterà in una variazione δE dell'energia dell'elettrone (assumiamo che tale energia non sia sufficiente a far cambiare banda all'elettrone).

Poiché E=E(k)

$$\delta E = \frac{dE(k)}{dk} \delta k = \hbar v \delta k$$

Si ha quindi:

 $\delta L = Fv \delta t = \delta E = \hbar v \delta k$

ossia:

 $Fv\delta t = \hbar v \delta k$

e quindi

$$F = \hbar \frac{dk}{dt}$$

Procedendo in maniera analoga, in tre dimensioni si ottiene:

$$\mathbf{F} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt}$$

<u>L'effetto di una forza esterna è quindi di far variare il momento cristallino $\hbar \mathbf{k}$ dell'elettrone di Bloch secondo una relazione uguale a quella che fa variare l'impulso **p** di un elettrone libero.</u>

<u>Ricordiamo però che $\hbar \mathbf{k}$ non è l'impulso \mathbf{p} dell'elettrone nel solido</u>. Quindi l'impulso \mathbf{p} e la velocità \mathbf{v} dell'elettrone nel solido non varieranno solo per effetto delle forze esterne. Infatti l'elettrone è soggetto anche alle forze interne legate alla presenza degli ioni del reticolo.

Quindi nel caso di un elettrone di Bloch:

$$m\frac{d\mathbf{v}}{dt} \neq \mathbf{F}$$

Per studiare il moto dell'elettrone nel solido dobbiamo usare entrambe le relazioni:

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \mathbf{E}_{n}(\mathbf{k})$$
$$\mathbf{F} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt}$$

Torniamo per semplicità al caso unidimensionale; le due relazioni da utilizzare sono:

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk}$$
$$F = \hbar \frac{dk}{dt}$$

Dalla prima ricaviamo l'espressione per l'accelerazione dell'elettrone:

$$\mathbf{a} = \dot{\mathbf{v}} = \frac{\mathrm{d}\mathbf{v}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\mathrm{d}^2 \mathbf{E}(\mathbf{k})}{\mathrm{d}t \mathrm{d}\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\mathrm{d}^2 \mathbf{E}(\mathbf{k})}{\mathrm{d}\mathbf{k}^2} \frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{\mathrm{d}t}$$

dalla seconda ricaviamo che

$$\frac{dk}{dt} = \frac{F}{\hbar}$$

L'accelerazione di un elettrone di Bloch soggetto a una forza esterna F soddisfa quindi l'equazione:

$$a = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E(k)}{dk^2} F$$

E' evidente che $\left[\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E(k)}{dk^2}\right]^{-1}$ ha il ruolo di una massa e viene definita massa efficace m*
dell'elettrone di Bloch.

Si ha cioè

$$m^{*}(k) = \frac{\hbar^{2}}{\frac{d^{2}E(k)}{dk^{2}}}$$

La massa efficace dell'elettrone nel solido dipende quindi dallo stato k in cui si trova l'elettrone.

L'equazione del moto diventa:

m*(k)a=F

formalmente uguale al caso dell'elettrone libero. (Osserviamo che m $(k)=m_e$ proprio nel caso libero).

In tre dimensioni, la massa efficace $M^*(k)$ è un tensore 3x3 di componenti

$$M_{ij}^{*}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E(\mathbf{k})}{dk_i dk_j}}$$
el'equazione del moto diventa:

M*(k)a=F

Osserviamo che, nel caso di una relazione di dispersione non isotropa, l'accelerazione dell'elettrone può avere una direzione diversa da quella della forza esterna.

Nel caso isotropo in cui $M^*_{ij}(\mathbf{k}) = m^*(\mathbf{k})\delta_{ij}$, tale equazione diventa:

$m^*(k)a=F$

Riassumendo:

L'elettrone nel solido si muove sotto l'effetto delle forze esterne e interne (generate dal reticolo di ioni). Formalmente possiamo scrivere un equazione del moto simile a quella di un elettrone libero:

m*(k)a=F. L'effetto delle forze interne è contenuto nel valore m*(k) = $\frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E(k)}{dk^2}}$ che dipende dalle

proprietà del reticolo attraverso la forma delle bande di energia $E_n(k)$. Infatti, una volta nota la funzione $E_n(k)$ conosciamo anche il valore della massa efficace dell'elettrone nello stato di Bloch k.

Nella figura seguente vediamo come varia la massa efficace dell'elettrone data una particolare forma dell'energia di banda:

Figure 13-11 Illustrating the reciprocal effective mass at various locations in the first and second Brillouin zones of a one-dimensional lattice. The points on the k axis indicate the uniformly distributed allowed values of k.

Fig. 6-31. Effective mass as a function of k.

Osserviamo che:

- m*>0 sul fondo di una banda: l'elettrone viene accelerato nello stesso verso della forza esterna e del caso libero
- m*<0 in cima alla banda: l'elettrone viene accelerato in direzione opposta rispetto alla forza esterna e al caso libero
- m*=∞ nei punti di flesso dell'energia.

Vicino a un minimo o a un massimo della curva dell'energia energia la relazione di dispersione

E(k) può essere approssimata con una parabola E(k)= $\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$.

Per descrivere le proprietà degli elettroni che sono in stati vicino a un minimo o un massimo si può utilizzare quindi uno schema di elettrone libero in cui la massa efficace per effetto del reticolo, è però differente da quella dell'elettrone. In particolare in prossimità di un massimo la massa efficace è negativa.

Nel caso dei metalli m $*\sim$ me per k=0, e una massa efficace costante può in genere essere utilizzata per tutti gli stati occupati.

Anche nel caso dei semiconduttori è possibile utilizzare masse efficaci costanti in quanto, come vedremo in seguito, i portatori sono in stati prossimi al minimo della banda di conduzione e al massimo della banda di valenza.

Osserviamo infine che il valore assoluto della massa efficace è tanto più grande quanto più è piatta la relazione di dispersione E(k). Questo significa che quanto più è piatta la relazione di dispersione più è difficile far muovere gli elettroni nel solido.

 $m_{1}^{*}(0) \le m_{2}^{*}(0) \le m_{3}^{*}(0) = \infty$

3.3.1 Conducibilità elettrica

Metalli, isolanti e semiconduttori

Osserviamo innanzitutto che le bande piene non contribuiscono alla conducibilità elettrica. Infatti, come abbiamo già detto, se un campo elettrico viene applicato a un solido gli elettroni potranno acquisire energia extra solo se sono disponibili stati vuoti nell'intervallo di energia fornito dal campo elettrico, ossia nella stessa banda.

Pertanto un solido in cui nello stato fondamentale (a T=0) tutte le bande sono piene è un isolante o un semiconduttore.

La differenza tra isolante e semiconduttore sta nel valore della gap di energia tra l'ultima banda piena e la prima banda vuota.

- Se l'energia di gap è piccola (≤2 eV) alcuni elettroni all'equilibrio termico a temperatura T≠0 passeranno nella banda successiva e quindi sia la banda di valenza (ultima banda occupata a T=0) che la banda di conduzione (prima banda vuota a T=0) saranno parzialmente occupate e contribuiranno con i loro portatori alla conducibilità elettrica. In tal caso il solido è un semiconduttore.
- Se invece la energia di gap è grande (>2 eV) il solido è un isolante.

Se una o più bande sono parzialmente occupate a T=0, cioè nello stato fondamentale, il solido ha una conducibilità elettrica non nulla anche a T=0 ed è un metallo.

Le tre situazioni sono schematizzate nella figura seguente:

Abbiamo visto che in ciascuna banda sono presenti 2N stati, dove N è il numero di celle unitarie del cristallo. Ne consegue che:

• un cristallo può essere un isolante o un semiconduttore solo se il numero di elettroni di valenza per cella primitiva è un intero pari.

Tale condizione è necessaria ma non sufficiente: dato un numero pari di elettroni di valenza per cella primitiva, è necessario stabilire se le bande si sovrappongono in energia oppure no. Se le bande si sovrappongono, invece di una banda piena che dà luogo a un isolante possiamo avere due o più bande parzialmente riempite con la formazione di un metallo.

Conducibilità elettrica nell'approssimazione del tempo di rilassamento.

La densità di corrente **J** generata da n_i particelle per unità di volume di carica q_i e velocità v_i è definita come:

$$\mathbf{J} = \sum_{i} n_{i} q_{i} \mathbf{v}_{i} \, .$$

Gli elettroni presenti in un elemento di dk intorno a k contribuiscono alla densità di corrente con la quantità $d\mathbf{J} = -e(2\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\mathbf{v}(\mathbf{k})) = -e\frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3}\mathbf{v}(\mathbf{k}))$. La densità di corrente **J** dovuta agli elettroni presenti

in una certa banda può quindi essere espressa come:

$$\mathbf{J} = -\operatorname{e} \int_{\text{statioccupati}} \frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k})$$

In assenza di campo elettrico J=0 in quanto gli elettroni occupano gli stati energetici in modo simmetrico (v(k)=-v(-k)) come mostrato nel pannello a sinistra della figura seguente:

Per determinare l'espressione della densità di corrente in funzione del campo elettrico, vediamo quale è la risposta di un elettrone nello stato k alla presenza di un campo elettrico uniforme.

La legge della dinamica ci dice che:

$$\mathbf{F} = -\mathbf{e}\mathbf{E} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt}$$

E quindi
$$\mathbf{k}(t) = \mathbf{k}(0) - \frac{\mathbf{e}\mathbf{E}t}{\hbar}$$

Quindi, nel tempo t, ciascun elettrone cambia il suo vettore d'onda della stessa quantità come mostrato nel pannello a destra della figura precedente.

Se non si hanno effetti di rilassamento, poiché la velocità nello stato **k** dipende solo dalla forma della banda $\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \mathbf{E}_{n}(\mathbf{k})$, la velocità dell'elettrone cambia secondo l'equazione: $\mathbf{v}(\mathbf{k}(t)) = \mathbf{v}(\mathbf{k}(0) - \frac{\mathbf{eEt}}{\hbar}).$

Osserviamo innanzitutto che se la banda è piena la corrente sarà nulla anche in presenza di un campo elettrico. Infatti, anche se tutti gli elettroni cambieranno per effetto del campo elettrico il loro momento cristallino, a ogni tempo t gli stati occupati dagli elettroni saranno sempre gli stessi cioè tutti quelli presenti nella banda e la corrente sarà nulla come in assenza di campo elettrico.

Se invece la banda è solo parzialmente occupata la densità di corrente sarà diversa da zero. Se in particolare consideriamo il contributo di un singolo elettrone, vediamo che in un cristallo perfetto in cui gli ioni sono disposti esattamente secondo un reticolo periodico, in una banda tipica come quella mostrata nella seguente figura, la velocità del singolo elettrone avrebbe un comportamento oscillatorio.

In realtà ciò non succede perché in un solido reale gli elettroni subiscono delle collisioni da parte delle imperfezioni del reticolo (difetti, impurezze e fononi ossia i quanti delle vibrazioni reticolari). Tali collisioni tendono a riportare il sistema all'equilibrio limitando la variazione del momento cristallino come mostrato nello schema seguente.

Per determinare la conducibilità elettrica si usa quindi un approssimazione detta del tempo di rilassamento. In tale approssimazione si assume che la collisione tolga ogni memoria della velocità di trascinamento δv acquisita dall'elettrone per effetto del campo elettrico.

Per determinare una espressione per la conducibilità, supponiamo che nella zona degli stati occupati

la massa efficace degli elettroni sia indipendente da **k** e che la banda si possa approssimare con una relazione di dispersione isotropa tipo elettrone libero $E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2 \left[k_x^2 + k_y^2 + k_z^2\right]}{2m^*}$.

Nello stato fondamentale gli stati occupati nello spazio k saranno quelli contenuti nella sfera di Fermi come mostrato nella figura seguente:

fondamentale del gas di elettroni. Il momento risultante è nullo, poiché per ogni stato occupato k allo stato fondamentale del gas di elettroni. Il momento risultante è nullo, poiché per ogni stato occupato k vi è uno stato occupato a $-\mathbf{k}$. (b) Sotto l'azione di una forza costante F che agisce nell'intervallo di tempo δt il vettore k di ciascuno stato è incrementato di $\delta \mathbf{k} = \mathbf{F} \delta t / \hbar$. Questo equivale allo spostamento di tutta la sfera di Fermi di $\delta \mathbf{k}$. Il momento totale è $N\hbar\delta \mathbf{k}$, se vi sono N elettroni.

Se applichiamo un campo elettrico, su ogni elettrone agisce una forza $\mathbf{F}=-\mathbf{e}\mathbf{E}=\hbar\frac{d\mathbf{k}}{dt}$

In assenza di collisioni, in un tempo δt la sfera di Fermi nello spazio $\, {\bf k}$ trasla uniformemente della quantità

 $\delta \mathbf{k} = -\frac{\mathbf{e}\mathbf{E}}{\hbar} \delta \mathbf{t}$, come mostrato nel pannello b della figura precedente

A causa delle collisioni la sfera non continua a traslare uniformemente nel tempo ma raggiunge uno stato stazionario.

Se chiamiamo τ il tempo medio tra due collisioni, la sfera rimane traslata in maniera stazionaria della quantità

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

Tutti gli elettroni presenti nella banda subiscono quindi un incremento dell'impulso cristallino

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

dove il tempo tipico di collisione τ è tale che la variazione del vettore d'onda k è molto più piccola della zona di Brillouin.

A tale incremento dell'impulso cristallino corrisponde un incremento della velocità:

$$\delta \mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \delta \nabla_{\mathbf{k}} \mathbf{E} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 \mathbf{E}}{dk^2} \delta \mathbf{k} = -\frac{e\mathbf{E}}{m^*} \tau$$

dove abbiamo usato che:

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

Se nella banda vi sono n elettroni per unità di volume la densità di corrente sarà:

$$\mathbf{J} = -\mathrm{ne}\delta \mathbf{v} = \frac{\mathrm{ne}^2 \mathbf{E} \tau}{\mathrm{m}^*}$$

Osserviamo che tale espressione ha la forma della legge di Ohm in quanto la densità di corrente risulta proporzionale al campo elettrico applicato.

Possiamo ricavare l'espressione della conducibilità definita come

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

e la resistività elettrica
$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m^*}{ne^2\tau}$$

Confrontiamo nella tabella seguente la conducibilità, la resistività, il coefficiente termico di resistività α (che indica come varia la resistività con la temperatura se $\alpha > 0$ la resistività cresce e viceversa) e la densità di portatori di carica n nel caso di un metallo (rame) e di un semiconduttore (silicio).

		Sostanza	
	Unità di misura	Rame	Silicio
Tipo di conduttore		Metallo	Semicondutto
Resistività p	$\Omega\cdot m$	$2 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{3}$
Coefficiente termico di resistività α	K^{-1}	$+4 \cdot 10^{-3}$	$-70 \cdot 10^{-3}$
Densità dei portatori di carica n	m ⁻³	$9 \cdot 10^{28}$	$1 \cdot 10^{16}$

Si può osservare che la conducibilità (1/p) e il numero di portatori dei metalli a temperatura ambiente sono molto maggiori che quelle dei semiconduttori.

Si vede anche che i due tipi di solidi hanno un comportamento opposto in funzione della temperatura: mentre la resistività dei metalli aumenta all'aumentare della temperatura quella dei semiconduttori diminuisce all'aumentare della temperatura. Questo diverso comportamento è dovuto al fatto che:

- in un metallo il numero di portatori è praticamente indipendente dalla temperatura; la dipendenza della resistività dalla temperatura è dovuta all'andamento del tempo di scattering τ che decresce con la temperatura.
- in un semiconduttore il numero di portatori aumenta fortemente all'aumentare della temperatura e questo prevale sull'andamento del tempo di scattering.

Con cosa collidono gli elettroni di Bloch?

Come abbiamo detto, gli elettrone di Bloch collidono con le imperfezioni del reticolo. Nel ricavare gli stati di Bloch abbiamo infatti considerato un cristallo perfetto in cui gli ioni sono situati in posizioni fisse e periodiche. Viceversa in un solido reale sono presenti dei difetti che possono essere atomi mancanti o impurezze, come mostrato nella figura seguente:

Oltre che con i difetti l'elettrone di Bloch collide con i fononi, ossia i quanti delle vibrazioni reticolari.

Infatti, anche in un solido perfetto, gli ioni, a temperature T≠0, non restano fissi nelle loro posizioni di equilibrio. Essi infatti vibrano intorno alle loro posizioni di equilibrio come avviene nelle molecole. A un certo tempo t la posizione degli ioni non sarà quindi perfettamente periodica, come mostrato nella figura seguente:

Poiché gli spostamenti rispetto alle posizioni di equilibrio sono piccole, anche nel caso dei solidi si può considerare una approssimazione armonica.

Nel caso di una catena lineare di atomi i modi di vibrazione si possono ottenere schematizzando il sistema come in figura:

Si connette cioè ciascun atomo con i suoi primi vicini con una molla di costante elastica β . Se indichiamo la coordinata dell'n-esimo atomo con $R^{(0)}n+\xi_n$ La generica equazione del moto che soddisfa la variabile ξ_n è:

$$M \frac{d^{2}\xi_{n}}{dt^{2}} = \beta(\xi_{n+1} - \xi_{n}) - \beta(\xi_{n} - \xi_{n-1})$$

Cerchiamo soluzioni del tipo onde viaggianti: $\xi_n = \xi e^{i(kna - \omega(k)t)}$.

Sostituendo nella generica equazione del moto, si ottiene che il vettore d'onda k e $\omega(k)$ devono soddisfare la relazione:

$$-M \omega^2 = \beta (e^{ika} + e^{-ika} - 2) = -4\beta \sin^2 \left(\frac{1}{2}ka\right)$$

Si osservi che poiché $e^{i(k+G)na} = e^{ikna}$ se G è un vettore di reticolo reciproco, k è definito nella prima zona di Brillouin.

Imponendo condizioni al contorno periodiche $\xi_0 = \xi_N$ si ottiene inoltre che i valori permessi di k sono k= $\frac{2\pi m}{k}$

Risolvendo <u>classicamente</u> le N equazioni, accoppiate tra loro, del moto dei vari atomi, si ottengono quindi N modi normali di vibrazione caratterizzati da un vettore d'onda $k = \frac{2\pi m}{Na} \operatorname{con} -\frac{\pi}{a} < k \le \frac{\pi}{a}$ e una frequenza di vibrazione $\omega(k)$.

La curva di dispersione $\omega = \omega(k) = 2\sqrt{\frac{\beta}{M}} \sin\left(\frac{1}{2}ka\right)$ che si ottiene con questo semplice modello è riportata nella figura seguente:

Tale curva viene definita branca fononica e contiene N modi di vibrazione. Un moto arbitrario della catena si ottiene come combinazione lineare dei modi normali i cui coefficienti sono determinati dalle condizioni iniziali di posizione e velocità dei vari atomi.

Osserviamo che il numero di modi di vibrazione è pari al numero di gradi di libertà del sistema: in 3 dimensioni in un solido monoatomico costituito da N celle elementari sono presenti 3N modi di vibrazione suddivisi in tre branche fononiche; se il solido non è monoatomico ma in ciascuna cella primitiva è presente una base costituita da s atomi, il numero di modi di vibrazione è 3Ns. Tali modi sono suddivisi in 3s branche fononiche)

Nella figura seguente sono riportate le branche fononiche che si ottengono in un solido 3dimensionale con 2 atomi di base per cella primitiva.

<u>Se passiamo a una descrizione quantistica</u> delle vibrazioni, ciascun modo normale di vibrazione <u>si</u> <u>quantizza</u> come un oscillatore armonico indipendente.

Il contributo all'energia totale del particolare modo normale a frequenza $\omega(k)$ diventa:

$$E_{\omega(k)} = \hbar \omega(k)(n_k + \frac{1}{2})$$
, dove n_k assume i valori 0, 1, 2,....∞.

Analogamente a quanto si fa con il campo elettromagnetico e i fotoni, a ciascun quanto di vibrazione si associa una particella di massa nulla e vettore d'onda k chiamata fonone.

nk rappresenta allora in numero di fononi di vettore d'onda k presenti nel cristallo.

Poiché i fononi seguono la statistica di Bose-Einstein, all'equilibrio termico a temperatura T, il numero medio di fononi n_k è dato da:

$$n_{k} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega(k)}{KT}} - 1}$$

Il numero medio di fononi aumenta quindi con la temperatura.

Di conseguenza, il tempo medio τ in cui l'elettrone subisce una collisione con un fonone diminuisce all'aumentare della temperatura.

Tempi tipici di scattering a temperatura ambiente sono $\tau \sim 10^{-14}$ s.

Poiché il numero medio di fononi $\rightarrow 0$ quando T $\rightarrow 0$, il tempo di scattering a T $\rightarrow 0$ dipende dalla purezza del materiale e dalla concentrazione di difetti presenti. Nel caso del rame è possibile ottenere campioni in cui τ (4°K)~10⁻⁹ s.

Come abbiamo detto, in un metallo il numero di portatori n è praticamente indipendente dalla temperatura. Di conseguenza la resistività di un metallo $\rho \propto \frac{1}{\tau}$ e cresce con la temperatura come mostrato in figura.

Fig. 6-44. Variation of resistivity with temperature.

Calcolo della densità di elettroni di conduzione in un metallo

Per determinare il numero di elettroni di conduzione dobbiamo partire dagli elettroni di valenza degli atomi, gli elettroni cioè che stanno nel guscio più esterno di ciascun atomo. Il numero totale di elettroni di valenza in un solido sarà dato da:

N_e=N_av_a

dove N_a è il numero di atomi del campione e v_a è il numero di elettroni di valenza dell'elemento chimico che costituisce il solido.

Abbiamo detto che in ogni banda possono essere ospitati 2N elettroni dove N è il numero di celle elementari di cui è costituito il campione. Se le bande di energia non si sovrappongono il numero di elettroni di conduzione, ossia gli elettroni che stanno nella prima banda non completamente piena, sarà dato da $N_c=N_e-2mN$ dove. In tale espressione m è la parte intera di Ne/2N (ossia il numero di bande che riesco a riempire completamente con i miei N_e elettroni).

La densità di elettroni di conduzione sarà $N_c/V=(N_e-2mN)/V$.

Consideriamo per semplicità il caso di un solido monoatomico in cui $N_a=N$. $N_c=N_av_a-2mN_a=N_a(v_a-2m)$.

 $n = \frac{N_a}{V} (v_a - 2m).$

In un solido monovalente v_a=1, m=0; di conseguenza

 $n = \frac{N_a}{V}$ è pari al numero di atomi per unità di volume.

Consideriamo come esempio numerico il caso del rame.

Il rame ha un reticolo cubico a facce centrate. In ogni sito reticolare è contenuto un atomo di rame (solido monoatomico).

Come mostrato in figura ciascun atomo di rame ha un elettrone s di valenza.

La densità di elettroni in banda di conduzione vale quindi:

 $n = \frac{N_a}{V}$

dobbiamo quindi calcolare il numero di atomi per unità di volume. Consideriamo il reticolo cubico a facce centrate mostrato in figura.

Se a è il lato del cubo, possiamo contare quanti atomi sono contenuti nel volume a³. Se riempiamo tutto lo spazio di cubi, osserviamo che :

- ciascun atomo sul vertice appartiene a 8 cubi adiacenti.
- ciascun atomo sulla faccia appartiene a due cubi adiacenti.

In un cubo il numero di vertici è 8 e il numero di facce è 6. Pertanto nel volume a³ saranno presenti 8/8+6/2 = 4 atomi.

La densità di atomi è quindi $4/a^3$. Poiché nel rame a=3.61 Å, si ottiene:

 $n_{Cu}=4/(3.61\times10^{-8})^3=8.5\times10^{22} \text{ cm}^{-3}$

Semiconduttori

Come già detto, un semiconduttore è come un isolante per quanto concerne la struttura delle bande. Le sue bande di energia sono infatti totalmente occupate o totalmente vuote a T=0. Ne consegue che a T=0 in un semiconduttore cui viene applicato un campo elettrico non circolerà

corrente. Il semiconduttore si distingue però dall'isolante perché l'intervallo di energia proibito tra l'ultima banda piena (detta banda di valenza) e la banda immediatamente superiore vuota (detta banda di conduzione) è molto più piccolo che in un isolante. Ne consegue che alcuni elettroni possono essere eccitati termicamente nella banda di conduzione, lasciando un numero equivalente di posti liberi (lacune) nella banda di valenza. La situazione è illustrata nella figura seguente.

Oltre agli elettroni nella banda di conduzione, anche le lacune nella banda di valenza contribuiscono efficacemente alla conducibilità; infatti i posti liberi nella banda permettono una certa libertà di movimento agli elettroni della banda. Per determinare il contributo delle lacune alla corrente osserviamo che poiché la corrente in una banda piena è nulla valgono le relazioni:

$$\mathbf{J}=0=-e\int_{ZB}\frac{d\mathbf{k}}{4\pi^{3}}\mathbf{v}(\mathbf{k})=-e\int_{\text{pieni}}\frac{d\mathbf{k}}{4\pi^{3}}\mathbf{v}(\mathbf{k})-e\int_{\text{vuoti}}\frac{d\mathbf{k}}{4\pi^{3}}\mathbf{v}(\mathbf{k})$$

e quindi

$$-e \int_{\text{pieni}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k}) = +e \int_{\text{vuoti}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}(\mathbf{k})$$

Pertanto gli stati vuoti contribuiscono alla corrente come portatori di carica positiva e velocità $v(\mathbf{k})$ pari a quella che avrebbe l'elettrone se fosse presente in quello stato.

Osserviamo che le lacune saranno presenti in prossimità di un massimo della banda di valenza in cui la massa efficace m_v^* dell'elettrone è negativa.

Quindi se applichiamo un campo elettrico al solido, la velocità che acquista la lacuna in banda di valenza $\delta v_h = -\frac{eE}{m_v *} \tau_h = \frac{eE}{|m_v *|} \tau_h$ è diretta in direzione opposta a quella che acquistano gli

elettroni in banda di conduzione $\delta \mathbf{v}_e = -\frac{e\mathbf{E}}{m_c *} \tau_e$ (Osserviamo che i tempi tipici di collisione possono

essere diversi per gli elettroni in banda di conduzione e per le lacune in banda di valenza). Ne consegue che i due tipi di portatori, che hanno carica opposta, contribuiscono alla corrente nello stesso verso.

Osserviamo che poiché

$$\delta \mathbf{v}_{h} = \frac{e\mathbf{E}}{\mid \mathbf{m}_{v}^{*} \mid} \tau_{h}$$

le lacune possono a tutti gli effetti essere considerate particelle di massa efficace $m_p = |m_v^*| > 0$ e carica +e.

La densità di corrente **J** in un semiconduttore sarà quindi data da:

$$\mathbf{J} = -ne\delta \mathbf{v}_{e} + pe\delta \mathbf{v}_{h} = \frac{ne^{2}\tau_{e}}{m_{c}*}\mathbf{E} + \frac{pe^{2}\tau_{h}}{|m_{v}*|}\mathbf{E}$$

dove n e p sono le densità di elettroni in banda di conduzione e di lacune in banda di valenza.

La conducibilità totale del semiconduttore sarà:

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{\mathbf{J}}{\mathbf{E}} = \frac{\mathrm{ne}^2 \tau_{\mathrm{e}}}{\mathrm{m_c}^*} + \frac{\mathrm{pe}^2 \tau_{\mathrm{h}}}{\mathrm{m_v}^*}$$

Calcolo della densità di portatori nei semiconduttori

Consideriamo uno schema a bande del tipo:

Poiché i portatori sono eccitati termicamente intorno al massimo e al minimo della banda di valenza e di conduzione rispettivamente possiamo possiamo approssimare con una parabola le relazioni di dispersione E(k).

Fissiamo lo zero delle energie sulla cima della banda di valenza.

In prossimità del minimo della banda di conduzione avremo:

$$E_{c}(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*} + E_g$$

In prossimità del massimo della banda di valenza avremo:

$$E_{v}(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_p *}$$

dove con $m_{n,p}^*$ si è indicato la massa efficace degli elettroni in banda di conduzione e delle lacune in banda di valenza (entrambe positive).

La densità di elettroni in banda di conduzione è data da:

$$n = \int_{E_g}^{\infty} N_c(E) f(E) dE$$

dove N_c(E) è la densità degli stati per unità di volume in banda di conduzione e f(E) la funzione di occupazione di Fermi f(E)= $\frac{1}{e^{(E-\mu)/K_BT}+1}$.

Poiché la banda ha la forma di quella di un elettrone libero:

$$N_{c}(E) = \frac{1}{2\pi^{2}} \left(\frac{2m_{n}^{*}}{\hbar^{2}}\right)^{3/2} \sqrt{E - E_{g}}$$

A T = 0 il potenziale chimico μ =E_F è situato a metà della gap dell'energia. Se supponiamo che aumentando la temperatura il potenziale chimico non si sposti molto possiamo assumere per gli stati di banda di conduzione E- μ >>K_BT. In tal caso la funzione di Fermi si può approssimare con

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/K_BT} + 1} \approx e^{\frac{(\mu-E)}{K_BT}}.$$

La densità di elettroni in banda di conduzione diventa:

$$n = \int_{E_g}^{\infty} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_n^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E - E_g} e^{\frac{(\mu - E)}{K_B T}} dE = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* K_B T}{h^2}\right)^{3/2} e^{\frac{(\mu - E_g)}{K_B T}}$$

Per calcolare la densità di lacune dobbiamo contare gli stati vuoti in banda di valenza. Poiché la probabilità che uno stato sia vuoto è uguale 1-la probabilità che sia pieno,

$$p = \int_{-\infty}^{0} g_{v}(E)(1 - f(E)) dE$$

$$1-f(E) = 1 - \frac{1}{e^{(E-\mu)/K_{B}T} + 1} = \frac{1}{e^{(\mu-E)/K_{B}T} + 1} \approx e^{\frac{(E-\mu)}{K_{B}T}} \text{ se } E <<\!\!\mu.$$

La densità degli stati in banda di valenza sarà:

$$g_{v}(E) = \frac{1}{2\pi^{2}} \left(\frac{2m_{p}^{*}}{\hbar^{2}}\right)^{3/2} \sqrt{-E}$$

da cui si ricava:

$$p = \int_{-\infty}^{0} \frac{1}{2\pi^{2}} \left(\frac{2m_{p}^{*}}{\hbar^{2}}\right)^{3/2} \sqrt{-E} e^{\frac{(E-\mu)}{K_{B}T}} dE = 2 \left(\frac{2\pi m_{p}^{*} K_{B}T}{h^{2}}\right)^{3/2} e^{\frac{-\mu}{K_{B}T}}$$

Si ricava pertanto che:

np=4
$$\left(\frac{2\pi K_{\rm B}T}{h^2}\right)^3 \left(m_{\rm p}^* m_{\rm n}^*\right)^{3/2} e^{\frac{-E_{\rm g}}{K_{\rm B}T}}$$

Tale relazione vale sia per i semiconduttori intrinseci che per quelli drogati.

Nel caso di un semiconduttore intrinseco il numero di elettroni in banda di conduzione sarà esattamente uguale al numero di lacune in banda di valenza. Si ha cioè:

$$n=p=\sqrt{np} = \sqrt{4\left(\frac{2\pi K_{\rm B}T}{h^2}\right)^3 \left(m_{\rm p}^*m_{\rm n}^*\right)^{3/2} e^{\frac{-E_{\rm g}}{K_{\rm B}T}}} = 2\left(\frac{2\pi K_{\rm B}T}{h^2}\right)^{3/2} \left(m_{\rm p}^*m_{\rm n}^*\right)^{3/4} e^{\frac{-E_{\rm g}}{2K_{\rm B}T}}$$

Come mostrato nella figura seguente, in un semiconduttore intrinseco il numero di portatori aumenta quindi esponenzialmente all'aumentare della temperatura ed è tanto maggiore quanto più piccola è la gap di energia.

Di conseguenza la conducibilità aumenta a sua volta esponenzialmente con la temperatura (la dipendenza del tempo di rilassamento τ è infatti molto più blanda).

Semiconduttori drogati

La versatilità dei semiconduttori può essere incrementata sostituendo in essi un piccolo numero di atomi con quelli di un altro elemento opportuno. Tale procedimento è detto drogaggio e il semiconduttore che ne è sottoposto è detto semiconduttore drogato. La tipica frazione di atomi droganti contenuti in un semiconduttore drogato è dell'ordine di 1 su 10⁷.

Fondamentalmente tutti i dispositivi a semiconduttore oggi in uso sono basati su materiali drogati. Esistono due varietà di drogaggio: di tipo n e di tipo p.

• Semiconduttori di tipo n

La configurazione elettronica di un atomo di silicio isolato è:

 $1s^22s^22p^63s^23p^2$

Nella figura seguente (a) è riportata una rappresentazione bidimensionale di un reticolo di silicio.

Poiché le energie dei livelli atomici 3s e 3p sono simili, nella formazione del legame intervengono tutti e quattro gli elettroni che stanno in tali orbitali (ibridizzazione sp³). Ciascun atomo di silicio si lega quindi con 4 atomi primi vicini.

Se un atomo con valenza 5 (per esempio fosforo, arsenico antimonio) sostituisce nel reticolo un atomo di silicio vi sarà un elettrone di valenza in più da parte dell'atomo estraneo dopo che i quattro legami covalenti con gli atomi primi vicini sono stati soddisfatti (assumiamo che l'atomo estraneo si è inserito nella struttura con la minore perturbazione possibile) (pannello (b) della figura precedente).

Tale elettrone dovrebbe sistemarsi nella banda di conduzione. Tuttavia bisogna osservare che insieme all'elettrone in eccesso vi è però anche una carica positiva in eccesso. L'elettrone in eccesso risente quindi di un potenziale attrattivo ~ $-1/\epsilon$ r dove ϵ è la costante dielettrica del silicio che attenua fortemente la interazione colombiana tra le cariche.

Tale elettrone risulta quindi debolmente legato all'atomo estraneo e andrà a sistemarsi in un livello di energia E_d prossimo alla banda di conduzione.

Poiché $E_c-E_d \ll E_g$ è molto più probabile che questo elettrone venga eccitato in banda di conduzione di quanto lo sia per un elettrone di valenza del silicio, come mostrato nella seguente figura:

Poiché l'atomo pentavalente mette a disposizione un suo elettrone per la banda di conduzione viene definito donore.

I semiconduttori drogati con atomi donori sono detti semiconduttori di tipo n in quanto i loro portatori maggioritari sono elettroni. Si ha infatti n>>p.

L'andamento in funzione della temperatura della densità di portatori n nel caso di un campione di silicio drogato con 10^{15} atomi donori per cm³ è riportato nella seguente figura:

Si può osservare che in un vasto intervallo di temperature la densità di portatori maggioritari n è pari alla densità di droganti.

Risulta quindi che a temperature ordinarie tutti gli elettroni messi a disposizione dagli atomi donori sono in banda di conduzione:

 $n \approx N_d$

dove N_d è il numero di atomi donori per unità di volume presenti nel semiconduttore.

Il numero di portatori n può quindi essere variato a piacimento variando il drogaggio del semiconduttore.

• Semiconduttori di tipo p

Se nel reticolo di silicio viene inserito un atomo trivalente (boro, Al, Ga,), rispetto alla situazione intrinseca, manca un elettrone nella banda di valenza. E' cioè presente una lacuna.

Tale lacuna viene catturata dall'atomo trivalente che ha una carica positiva in meno rispetto al reticolo. La lacuna presente in banda di valenza si lega quindi debolmente (l'interazione è sempre schermata dalla costante dielettrica ε del semiconduttore) all'atomo estraneo.

Tale legame genera un livello energetico E_a che è situato vicino alla banda di valenza ed è, nello stato fondamentale, occupato da un singolo elettrone (e da una lacuna), e può quindi ospitare un altro elettrone.

Come mostrato nella seguente figura, gli elettroni della banda di valenza possono passare facilmente nei livelli parzialmente liberi E_a , lasciando delle lacune libere in banda di valenza.

L'andamento in funzione della temperatura del numero di portatori maggioritari p nel caso di drogaggio con accettori è analogo a quello dei portatori maggioritari n nei semiconduttori drogati con donori.

A temperatura ordinaria tutti i livelli E_a sono occupati dagli elettroni e una densità di lacune p pari al numero di atomi trivalenti N_a per unità di volume sono presenti in banda di valenza.

Gli atomi trivalenti vengono definiti accettori e fanno variare il numero dei portatori p. Il semiconduttore drogato con atomi accettori è detto di tipo p in quanto i portatori maggioritari sono le lacune p.

Osserviamo infine che con un drogaggio sufficiente, la densità dei portatori in un semiconduttore può essere resa simile a quella di un metallo $(10^{22} \text{ portatori/cm}^3)$.

Giunzione p-n

La giunzione p-n è alla base del funzionamento del diodo a giunzione.

La giunzione p-n è costituita da un unico semiconduttore che viene drogato da un lato con accettori e dall'altro con donori, come mostrato nello schema seguente:

Poiché la concentrazione di lacune libere è molto maggiore nel lato del semiconduttore drogato p e quella di elettroni in quello drogato n, si genera una corrente di diffusione di lacune verso il lato n e di elettroni verso quello p.

Tale spostamento di cariche libere lascia una carica fissa scoperta negativa nel lato p e una carica fissa positiva nel lato n. Tali densità di cariche generano un campo che attraversa la giunzione e una caduta di potenziale V_0 ai capi della giunzione stessa come mostrato nello schema (c) della figura.

Questa differenza di potenziale generata dalla diffusione tende però a bloccare la diffusione stessa di lacune verso il lato n e di elettroni verso il lato p in quanto, per passare dall'altra parte, tali cariche maggioritarie dovranno superare una barriera di energia ΔE (si osservi che la barriera vista dagli elettroni per passare dal lato n a lato p è $\Delta E_n = -e\Delta V = -e(-V_0) = eV > 0$ ed è uguale a quella vista dalle lacune per passare dal lato p a quello n della giunzione $\Delta E_p = e\Delta V = eV_0 > 0$).

Oltre alla corrente di diffusione delle cariche maggioritarie, vi è anche una corrente termica diretta in direzione opposta di elettroni generati termicamente nel lato p che passano nel lato n e di lacune generate termicamente nel lato n che passano nel lato p. Al contrario delle cariche maggioritarie, tali cariche minoritarie sono favorite a passare dall'altra parte dalla differenza di potenziale V_0 .

Questi processi generano una situazione di equilibrio in cui si ha:

I=0; I_{diff} =- I_{term}

Vediamo ora che succede se applichiamo alla giunzione p-n una differenza di potenziale V dall'esterno. Vogliamo cioè studiare la caratteristica IV di questo dispositivo. Tale caratteristica IV è riportata nella figura seguente:

• Se applichiamo una differenza di potenziale alla giunzione che va ad aumentare la differenza di potenziale V₀ generata dalla diffusione dei portatori maggioritari (polarità inversa), la corrente I_{diff} diminuisce perché le cariche maggioritarie saranno maggiormente inibite a passare dall'altra

parte. Di conseguenza nel dispositivo passa una corrente I= I_{term} <0 praticamente indipendente dal potenziale applicato (la corrente delle cariche minoritarie eccitate termicamente non dipende dal potenziale applicato in quanto il trasferimento di tali cariche oltre la giunzione è comunque favorito). Poiché a temperature ordinarie il numero di portatori eccitati termicamente è molto piccolo tale corrente è a sua volta molto piccola e il dispositivo si comporta come un isolante

• Se applichiamo una differenza di potenziale che va ad abbassare la differenza di potenziale alla giunzione (polarità diretta), la corrente di diffusione aumenta esponenzialmente in quanto le cariche maggioritarie (il cui numero è elevato) saranno via via meno inibite a passare dall'altro lato della giunzione e il dispositivo si comporta come un buon conduttore.

Il diodo a giunzione p-n può essere utilizzato per rettificare dei segnali elettrici come mostrato nella figura seguente:

