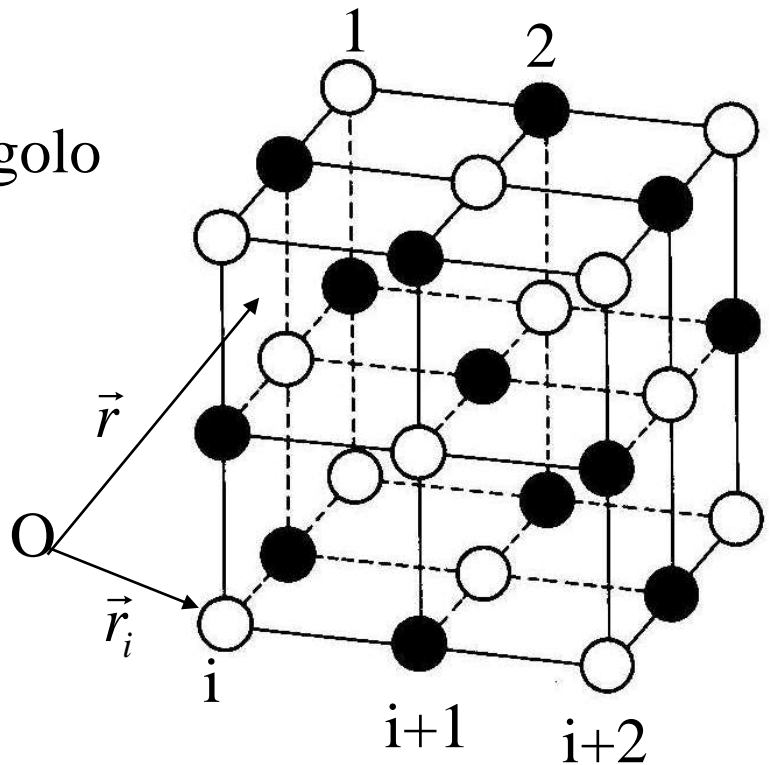


BANDE DI ENERGIA DEGLI ELETTRONI

- Equazione di Schrodinger per un elettrone in una sequenza unidimensionale di buche di potenziale (modello di Kronig-Penney):
la nascita delle bande di energia.

Cercheremo adesso di studiare il comportamento degli elettroni in un cristallo. Da evidenza sperimentale, mediante diffrazione X, è possibile verificare che gli atomi in un cristallo sono sistemati in modo periodico.

Il potenziale per un singolo elettrone ha la forma



$$V(\vec{r}) = -\sum_i \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}_i|} + \text{repulsione coulombiana}$$

Risolvere l'equazione di Schrodinger per tutti gli elettroni che competono agli atomi del cristallo è una impresa impossibile.

Modellizzeremo quindi il solido ponendo le seguenti 5 ipotesi ideali che rimuoveremo nel seguito:

- il potenziale a cui è soggetto l'elettrone è costituito da una schiera di buche di potenziale;
- il problema è monodimensionale;
- il solido ha dimensione infinita;
- il solido contiene un solo elettrone
- il solido si trova alla temperatura di 0 K, cioè i nuclei sono fissi.

Tratteremo analiticamente in modo completo solo il caso uni-dimensionale, estendendo il risultato al caso tri-dimensionale solo quando necessario.

Nel caso uni-dimensionale, con atomi posti ad una certa distanza fissa l'uno dall'altro, un elettrone sente la sovrapposizione di potenziali coulombiani iperbolici, schematizzati in figura.

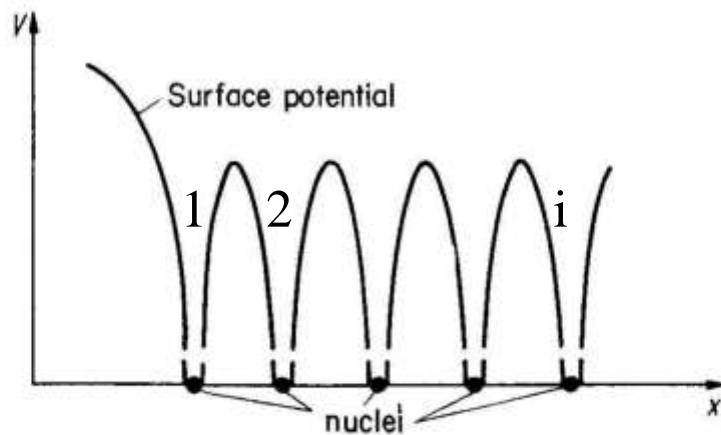
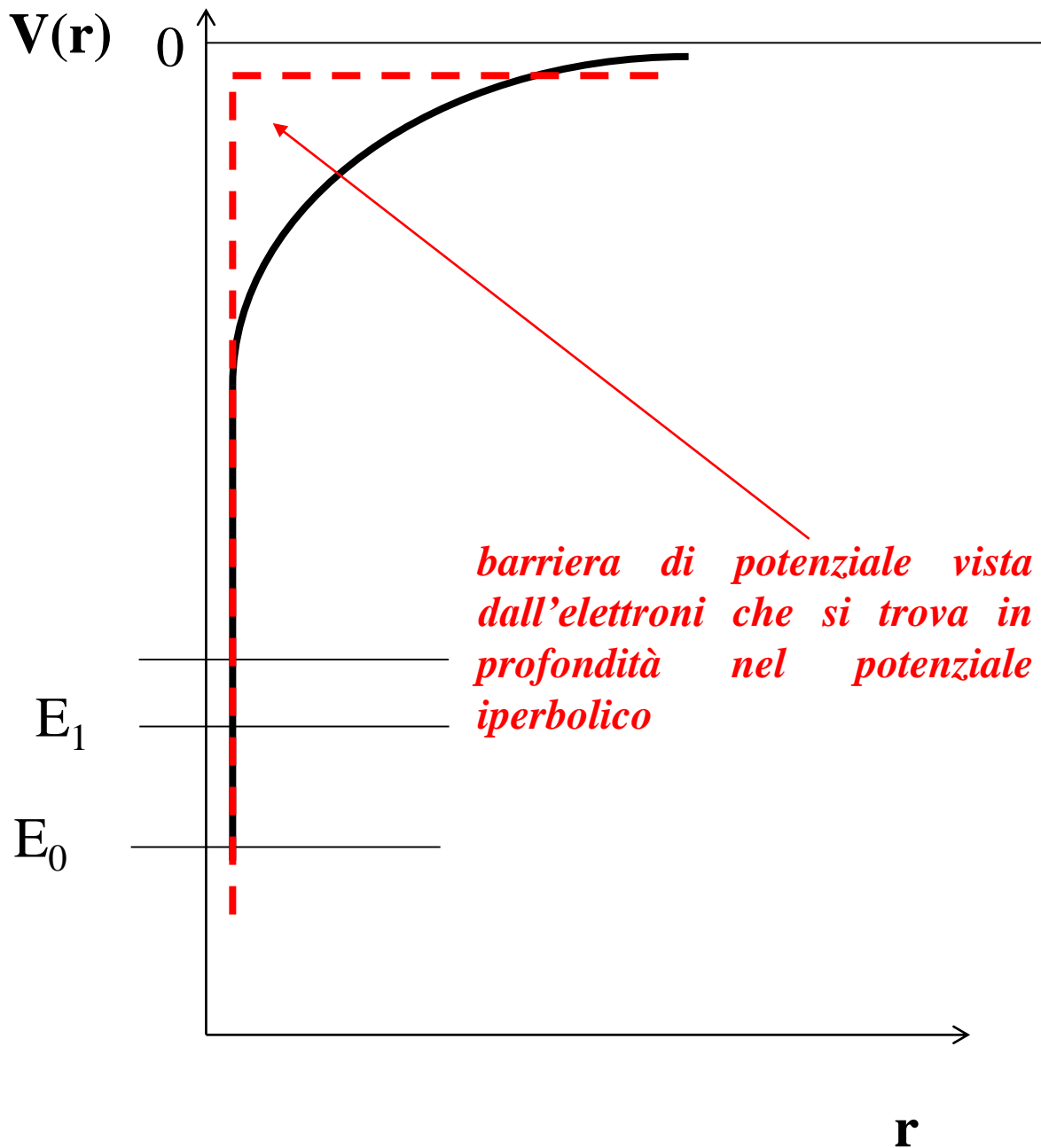


Figure 4.10. One-dimensional periodic potential distribution for a crystal (muffin tin potential).

$$V(r) = \sum_i \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |r - r_i|}$$

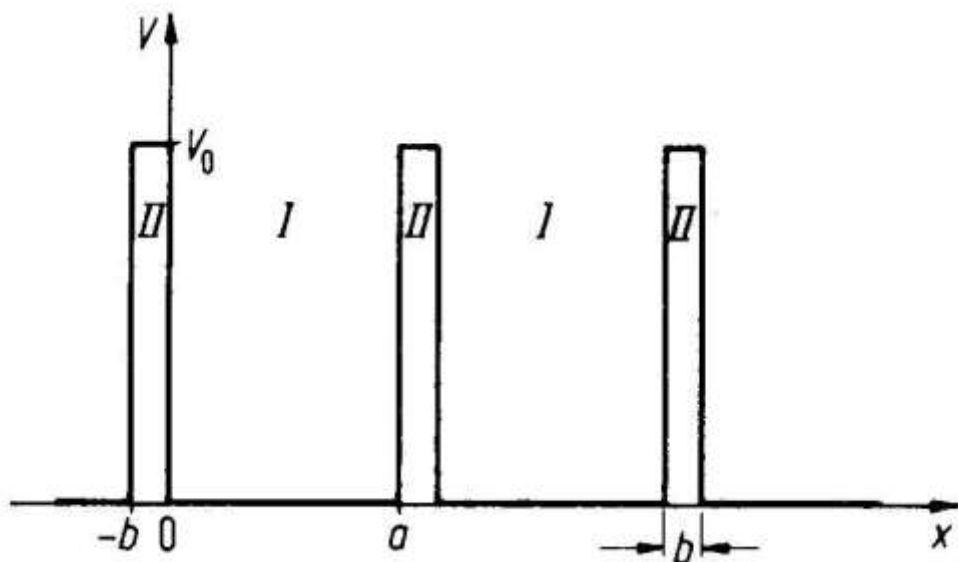


Per un singolo nucleo in interazione con un elettrone il potenziale $V(r)$ è di tipo iperbolico, in funzione della distanza tra elettrone e nucleo, e l'elettrone all'equilibrio si trova nel livello fondamentale molto profondo.

Un tale potenziale introduce molte difficoltà analitiche nella soluzione della equazione di Schrodinger per l'elettrone nel cristallo.

Si può però semplificare la forma del potenziale visto dall'elettrone, senza ledere alla generalità di quasi tutti i risultati a cui giungeremo. Tenendo conto del fatto che l'elettrone al livello fondamentale si trova ad una energia molto profonda e quindi vede il potenziale iperbolico come la parete verticale di una buca di potenziale e il potenziale nel suo complesso è approssimabile con schiera di buche.

Si suppone che l'elettrone sia soggetto approssimativamente ad una serie periodica di buche di potenziale di larghezza **a** (regione I) e distanza **b** (regione II).



Gli operatori hamiltoniani per l'elettrone nelle due regioni I e II sono:

$$\hat{H}_I = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

$$\hat{H}_{II} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0$$

Da cui le equazioni di Schrodinger stazionarie (equazioni agli autovalori degli operatori H) sono:

$$(I) \quad \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\Psi = 0$$

$$(II) \quad \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0)\Psi = 0$$

Introduciamo per il seguito le espressioni:

$$\alpha^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E \qquad \gamma^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E)$$

F. Bloch ha dimostrato (Teorema di Bloch) che per una equazione differenziale tipo Schrodinger con potenziale $V(r)$ periodico una soluzione delle equazioni (I) e (II) ha la forma

$$\Psi(x) = u(x)e^{ikx} \quad \text{funzioni di Bloch}$$

Dove $u(x)$ è una funzione periodica con la stessa periodicità del potenziale $(a+b)$ cioè:

$$u[x + (a + b)] = u(x)$$

Sostituendo $\Psi(x)$ in (I) e (II) otteniamo

$$(I) \quad \frac{d^2 u}{dx^2} + 2ik \frac{du}{dx} - (k^2 - \alpha^2)u = 0$$

$$(II) \quad \frac{d^2 u}{dx^2} + 2ik \frac{du}{dx} - (k^2 + \gamma^2)u = 0$$

Queste due equazioni differenziali di secondo ordine a coefficienti costanti che si risolvono attraverso l'equazione caratteristica

(I) Equazione caratteristica

$$\lambda^2 + 2ik\lambda - (k^2 - \alpha^2) = 0$$

$$\lambda = \frac{-2ik \pm \sqrt{-4k^2 + 4(k^2 - \alpha^2)}}{2}$$

$$\lambda_{1,2} = -ik \pm i\alpha$$

Soluzioni:

$$u_{I,k}(x) = \left[A e^{\lambda_1 x} + B e^{\lambda_2 x} \right]$$
$$u_{I,k}(x) = \left[A e^{(-ik+i\alpha)x} + B e^{(-ik-i\alpha)x} \right]$$
$$u_{I,k}(x) = e^{-ikx} \left[A e^{i\alpha x} + B e^{-i\alpha x} \right]$$

(II) Equazione caratteristica

$$\lambda^2 + 2ik\lambda - (k^2 + \gamma^2) = 0$$

$$\lambda = \frac{-2ik \pm \sqrt{-4k^2 + 4(k^2 + \gamma^2)}}{2}$$

$$\lambda_{1,2} = -ik \pm \gamma$$

Soluzioni:

$$u_{II,k}(x) = \left[C e^{\lambda_1 x} + D e^{\lambda_2 x} \right]$$
$$u_{II,k}(x) = \left[C e^{(-ik+\gamma)x} + D e^{(-ik-\gamma)x} \right]$$
$$u_{II,k}(x) = e^{-ikx} \left[C e^{\gamma x} + D e^{-\gamma x} \right]$$

$$(I) \quad u_{I,k}(x) = e^{-ikx} \left[A e^{i\alpha x} + B e^{-i\alpha x} \right]$$

$$(II) \quad u_{II,k}(x) = e^{-ikx} \left[C e^{\gamma x} + D e^{-\gamma x} \right]$$

Le costanti A,B,C,D vengono determinate dalle condizioni al contorno

in $x=0$

in $x=a$ e $x=-b$

dove:

$$u_I(0) = u_{II}(0); \quad \left[\frac{du_I}{dx} \right]_{x=0} = \left[\frac{du_{II}}{dx} \right]_{x=0}$$

$$u_I(a) = u_{II}(-b); \quad \left[\frac{du_I}{dx} \right]_{x=a} = \left[\frac{du_{II}}{dx} \right]_{x=-b}$$

che equivale a porre le stesse condizioni su $\Psi(x)$.

$$\left\{ \begin{array}{l} * A + B = C + D \\ * Ai(-k + \alpha) - Bi(k + \alpha) = C(-ik + \gamma) - D(ik + \gamma) \\ * Ae^{i(-k+\alpha)a} + Be^{-i(k+\alpha)a} = Ce^{-(-ik+\gamma)b} + De^{(ik+\gamma)b} \\ * Ai(-k + \alpha)e^{i(-k+\alpha)a} - Bi(k + \alpha)e^{-i(k+\alpha)a} = \\ = C(-ik + \gamma)e^{-(-ik+\gamma)b} - D(ik + \gamma)e^{(ik+\gamma)b} \end{array} \right\}$$

Ponendo queste condizioni si ottiene un **sistema algebrico lineare e omogeneo** di quattro equazioni nelle incognite A,B,C,D

$$\left\{ \begin{array}{l} * A + B - C - D = 0 \\ * Ai(-k + \alpha) - Bi(k + \alpha) - C(-ik + \gamma) + D(ik + \gamma) = 0 \\ * Ae^{i(-k+\alpha)a} + Be^{-i(k+\alpha)a} - Ce^{-(-ik+\gamma)b} - De^{(ik+\gamma)b} = 0 \\ * Ai(-k + \alpha)e^{i(-k+\alpha)a} - Bi(k + \alpha)e^{-i(k+\alpha)a} - \\ - C(-ik + \gamma)e^{-(-ik+\gamma)b} + D(ik + \gamma)e^{(ik+\gamma)b} = 0 \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} a_{11}A + a_{12}B + a_{13}C + a_{14}D = 0 \\ a_{21}A + a_{22}B + a_{23}C + a_{24}D = 0 \\ a_{31}A + a_{32}B + a_{33}C + a_{34}D = 0 \\ a_{41}A + a_{42}B + a_{43}C + a_{44}D = 0 \end{array} \right\}$$

Il sistema ha soluzione non banale se e solo se il determinante dei coefficienti è nullo.

Questo sistema ammette soluzioni se e solo se le quattro equazioni sono linearmente dipendenti,

cioè se il determinante dei coefficienti è nullo.

Eseguendo i calcoli otteniamo che:

$$\frac{\gamma^2 - \alpha^2}{2\alpha\gamma} sh(\gamma b) sin(\alpha a) + ch(\gamma b) cos(\alpha a) = \\ = \cos[k(a + b)]$$

Questa espressione permette di ottenere una relazione tra l'energia totale dell'elettrone nel solido monodimensionale e il numero quantico k

$$\mathbf{E=E(k)}$$

Si vede subito che dal vincolo

$$|\cos[k(a + b)]| \leq 1$$

non sono ammessi tutti i valori dell'energia.

Per poter discutere la relazione $E=E(k)$ e per vedere meglio quali valori dell'energia sono ammessi e quali no, vediamo di analizzare meglio le condizioni fisiche del problema per cui:

- l'altezza della barriera di potenziale V_0 è grande (l'elettrone si trova in profondità nella buca di potenziale)
- la sua larghezza b è piccola (zona di sovrapposizione delle funzioni d'onda dei singoli atomi)
- con la condizione $V_0 b = \text{costante}$ (stesso ordine di infinito e infinitesimo)

$$\gamma b = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \sqrt{(V_0 b)b} \propto \sqrt{b}$$

$$\text{Se } b \rightarrow 0: \text{ch}(\gamma b) \rightarrow 1 \quad e \quad \text{sh}(\gamma b) \rightarrow \gamma b$$

$$\text{Poiché } V_0 \gg E \rightarrow \alpha^2 \ll \gamma^2$$

$$\text{Quindi } \frac{m}{\alpha \hbar^2} V_0 b \sin(\alpha a) + \cos(\alpha a) = \cos[ka]$$

$$\frac{ma}{\hbar^2} V_0 b = P \quad P \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} + \cos(\alpha a) = \cos[ka]$$

ci chiediamo se k ha un significato fisico

Vediamo alcuni casi particolari:

(1) **P grande**: le singole buche tendono ad avere barriera infinita e diventano indipendenti.

$$\text{Se } P \rightarrow \infty \quad \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} \rightarrow 0$$

$$\alpha a = n\pi; \quad n = 1, 2, 3, \dots; \quad E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2$$

L'elettrone è vincolato in una buca di potenziale a pareti infinite. Tutte le buche sono indipendenti.

(2) **P piccolo**: le buche tendono a sparire e l'elettrone tende a comportarsi come una particella libera.

$$\text{Se } P \rightarrow 0 \quad \cos \alpha a = \cos ka$$

$$\alpha = k; \quad E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

Abbiamo l'elettrone libero. Quindi $\hbar k = p$

Cioè il parametro k rappresenta la quantità di moto dell'elettrone in direzione asse x

In figura sono mostrate le energie permesse all'elettrone soggetto a potenziale periodico con

$P \rightarrow \infty$ figura (a)

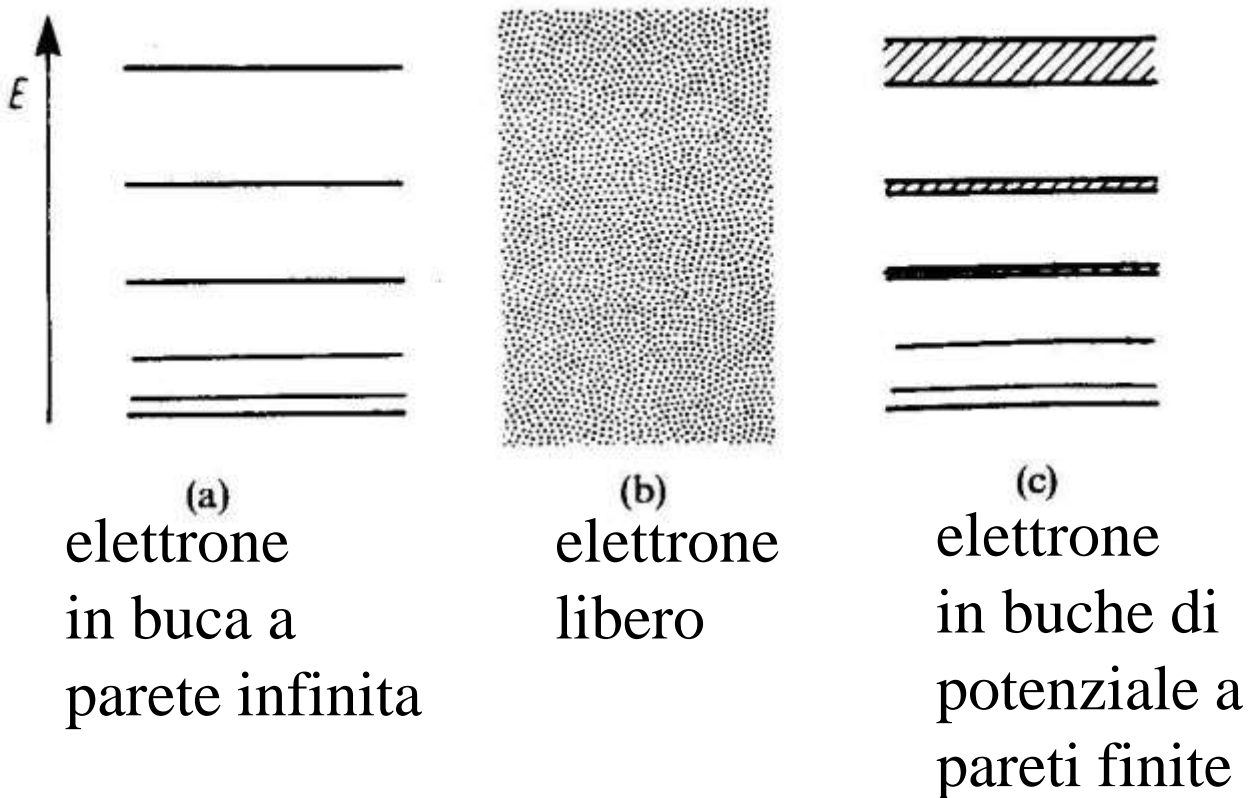
$P \rightarrow 0$ figura (b)

P finito figura (c)

Figura (a) elettrone nel potenziale di un singolo ione ha livelli di energia a banda strettissima;

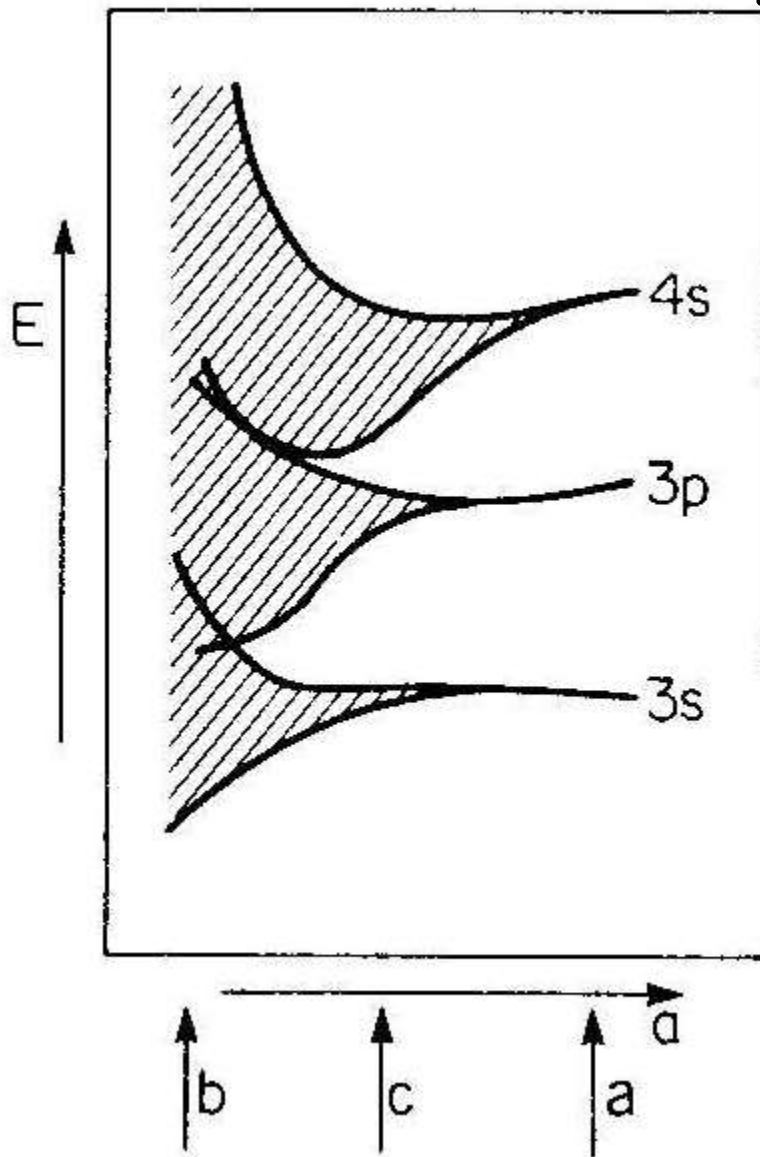
figura (b) elettrone libero ha un continuo di livelli energetici;

figura (c) elettrone in un potenziale periodico ha accesso a bande di energia.



Le tre situazioni analizzate nel lucido precedente possono essere ricondotte ai seguenti casi di disposizione degli atomi:

- (a) atomi molto lontani e debolmente interagenti;
- (b) atomi molto vicini e fortemente interagenti;
- (c) atomi a media distanza e interagenti.



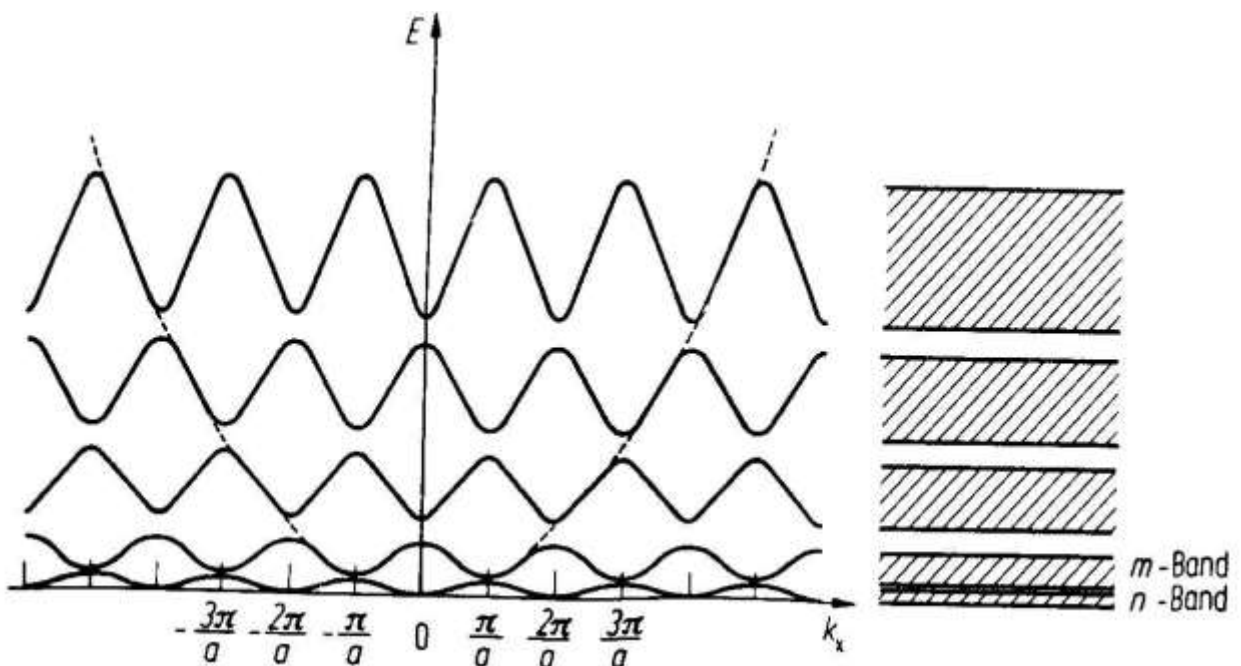
Riportando su un grafico i valori delle energie **E** ammesse per l'elettrone in un potenziale periodico in funzione del numero quantico **k** (vettore d'onda) che abbiamo visto essere associato alla quantità di moto in direzione asse x ottenuti dalla relazione

$$\frac{m}{\alpha \hbar^2} V_0 b \sin(\alpha a) + \cos(\alpha a) = \cos[k_x a]$$

si osserva che esistono valori di energia permessi e valori proibiti.

E' immediato vedere che:

in funzione del numero quantico k_x la relazione E- k_x risulta periodica.



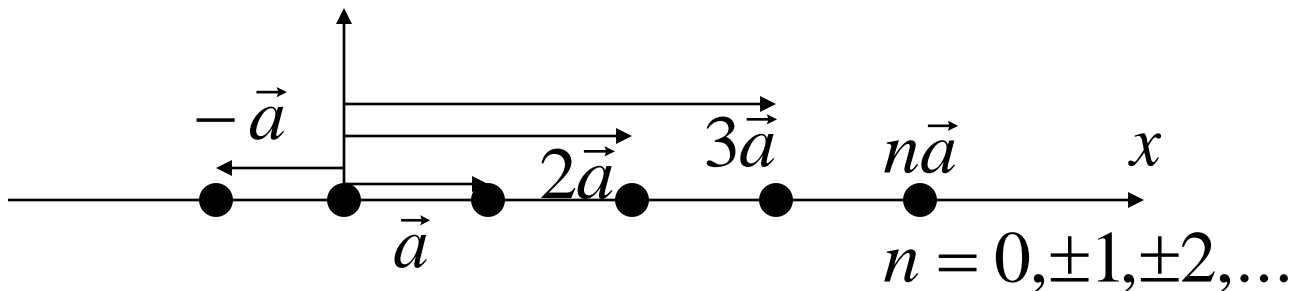
STATI ELETTRONICI NEI CRISTALLI

- Bande di energia permesse e proibite per l'elettrone in un catena di atomi uni-dimensionale;
- Sistemi di atomi a più elettroni;
- Elettroni e legame chimico;
- Metalli, semiconduttori e isolanti;
- Cenni alle bande di energia per elettroni nei cristalli.

Bande di energia di un elettrone in una catena uni-dimensionale di atomi

Prendiamo nuovamente in considerazione la relazione che lega l'energia E dei livelli ammessi con il numero quantico k_x per un elettrone soggetto a buche di potenziale periodiche di distanza a l'una dall'altra.

Ricordiamo anche che tale potenziale ben approssima quello a cui è soggetto un elettrone in una catena uni-dimensionale di atomi posti a distanza a



Se introduciamo il vettore a che congiunge un atomo origine posto in O ad un atomo adiacente, si vede che tutti gli atomi del reticolo (catena) sono identificabili mediante

un vettore detto di traslazione

$$\vec{R} = n\vec{a} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$P \frac{\sin(\alpha a)}{(\alpha a)} + \cos(\alpha a) = \cos(k_x a);$$

$$P = \frac{mab}{\hbar^2} V_0$$

Ricordando che $\alpha = \alpha(E) = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}$

Quindi la relazione ci fornisce le coppie ***k-E*** (***quantità di moto- energia***) che l'elettrone può assumere in un cristallo.

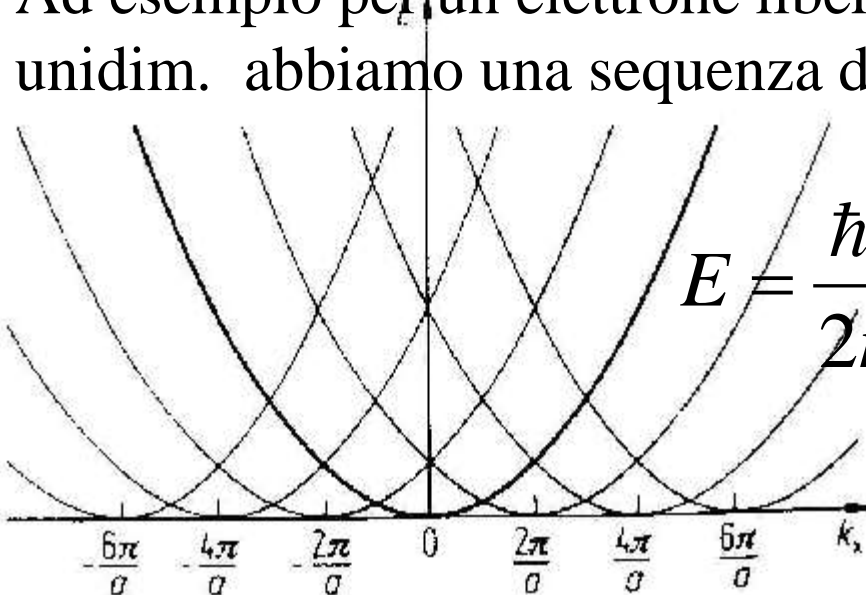
Tenendo conto che $\cos(k_x a) = \cos\left(k_x + \frac{2n}{a} \pi\right) a$

Si vede che i grafici E-k sono periodici in k con

periodicità $G_x = \frac{2n}{a} \pi$

Ad esempio per un elettrone libero nel reticolo unidim. abbiamo una sequenza di parabole

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(k_x + \frac{2n}{a} \pi \right)^2$$



Se prendiamo la funzione d'onda Ψ di un elettrone soggetto al potenziale di una catena uni-dimensionale di atomi, si ottiene

$$\Psi = \Psi(k_x, x) \Rightarrow \Psi(k_x, x) = \Psi(k_x + G, x)$$

cioè anche la funzione d'onda è invariante per **la traslazione della quantità G sull'asse k .**

Si ottiene quindi l'importante risultato che **gli stati elettronici caratterizzati da un k_x che differisce della quantità G_x sono equivalenti.**

Quindi tutte le informazioni sull'elettrone nel reticolo uni-dimensionale sono racchiuse nell'intervallo

$$-\frac{\pi}{a} < k_x < +\frac{\pi}{a}$$

detto **PRIMA ZONA
DI BRILLOUIN**

E' interessante osservare che lo stato fisico dell'elettrone nel reticolo è perfettamente determinato una volta note:

$\Psi = \Psi(k_x, x)$ funzione d'onda con
 x variabile dello **spazio reale** (per un problema uni-dimensionale) dove esiste il **reticolo** (detto **diretto**) individuato dal vettore di traslazione \vec{R}

$E = E(k_x)$ Relazione energia-numero quantico k ,
 k è la variabile dello **spazio reciproco** dove possiamo definire un **reticolo** (detto **reciproco**)
individuato dal vettore \vec{G}

Ritorniamo alla relazione generale che lega E a k_x per l'elettrone in una catena di atomi:

$$P \frac{\sin(\alpha a)}{(\alpha a)} + \cos(\alpha a) = \cos(k_x a); \quad P = \frac{mab}{\hbar^2} V_0$$

Riportiamo il grafico $E-k_x$ in figura nella sua completezza con uno **schema** che è detto delle **zone periodiche**.

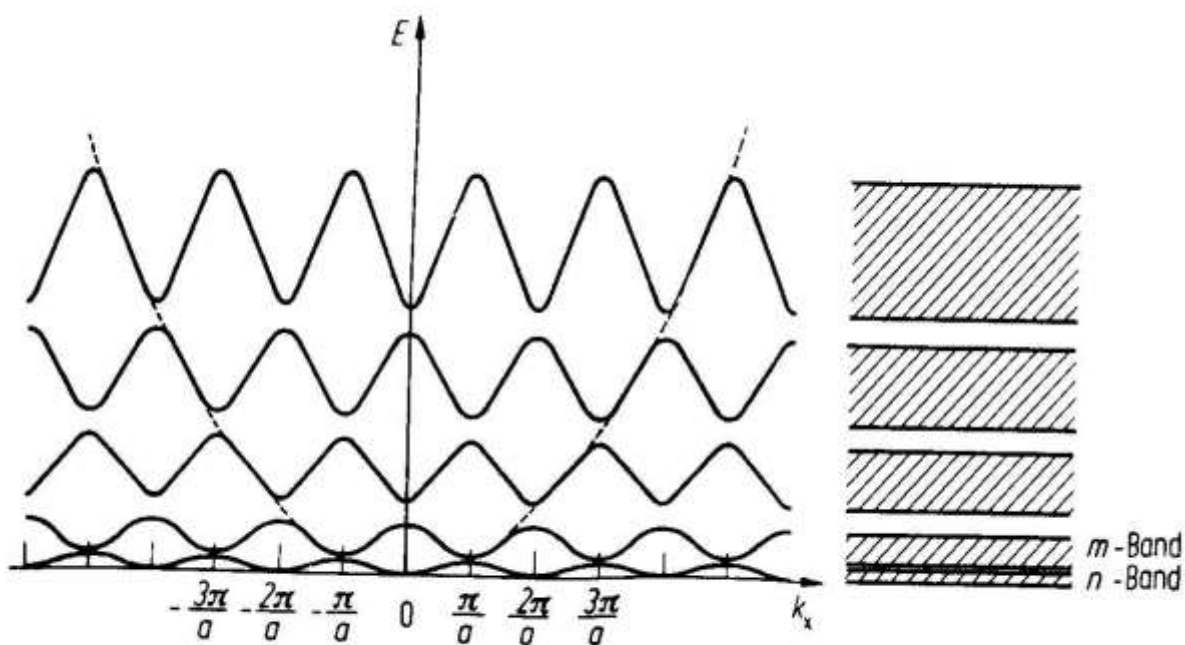


Figure 5.3. Periodic zone scheme.

Dal grafico precedente e dalla relazione analitica che lo produce si intuisce che

le zone di energia proibite per l'elettrone sono delimitate dalla condizione:

$$\cos(k_x a) = \pm 1$$

cioè $k_x a = n\pi$ $k_x = n \frac{\pi}{a}$
 $n = \pm 1, \pm 2, \dots$

In figura si può vedere che l'elettrone ha una energia in funzione \mathbf{k} che è abbastanza vicina a quella dell'elettrone libero,

gli scostamenti avvengono in prossimità di

$$k_x = n \frac{\pi}{a}$$

Ricordando che abbiamo mostrato che tutte le informazioni sullo stato fisico dell'elettrone

sono racchiuse nell'intervallo $-\frac{\pi}{a} < k_x < +\frac{\pi}{a}$

detto **PRIMA ZONE DI BRILLOUIN**

possiamo ridurre lo schema E-k a questa zona.

Tale **schema** è detto delle **zone ridotte**.

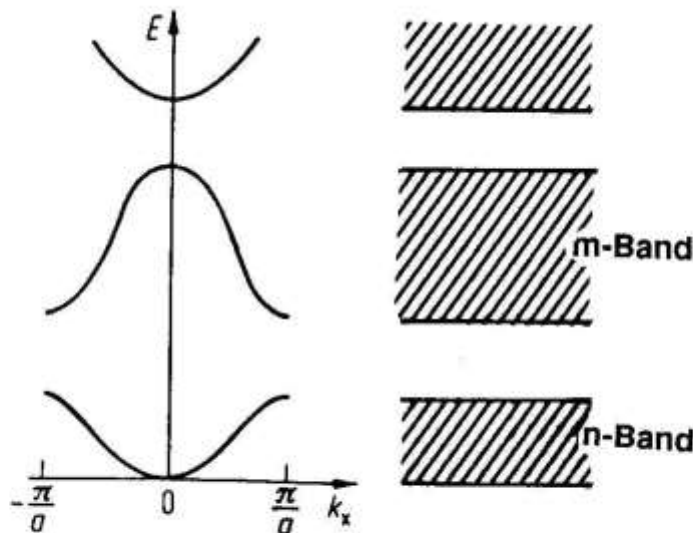


Figure 5.4. Reduced zone scheme. (This is a section of Fig. 5.3 between $-\pi/a$ and $+\pi/a$.)

Le stesse informazioni fisiche sull'elettrone sono contenute in uno **schema** alternativo detto **delle zone estese**

in cui si evidenzia meglio lo scostamento dell'energia in funzione di **k** per un elettrone in un potenziale periodico rispetto al caso dell'elettrone libero.

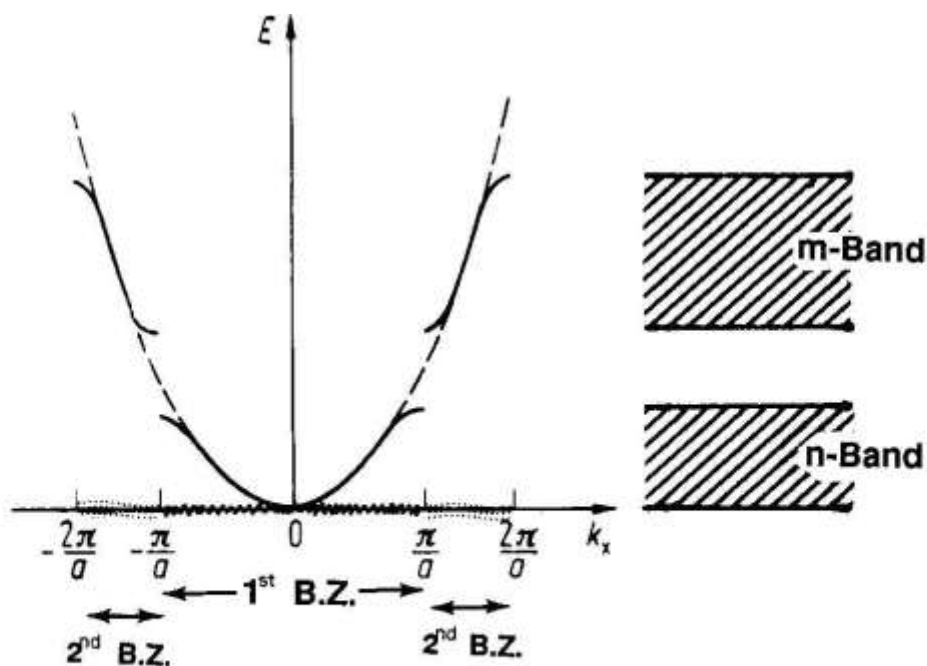
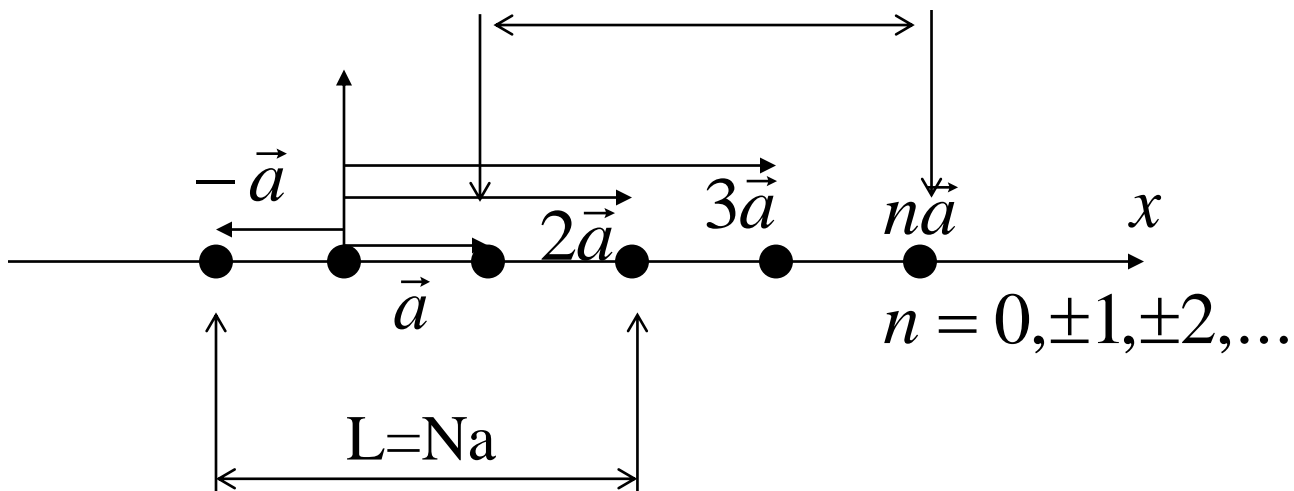


Figure 5.5. Extended zone scheme. The first and second Brillouin zones (BZ) are shown, see Section 5.2.

Chiediamoci adesso cosa succede se le dimensioni del solido sono finite.

Prendiamo un solido 1D di dimensione infinita e dividiamolo in blocchi di dimensione L . Se tutti i blocchi sono uguali deve valere che nel punto x e nel punto $x+L$ le proprietà fisiche sono identiche, cioè

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



$$\Psi(x) = u(x)e^{ik_x x} = \Psi(x + L) = u(x + Na)e^{ik_x (x + Na)}$$

$$e^{ik_x x} = e^{ik_x (x + Na)}$$

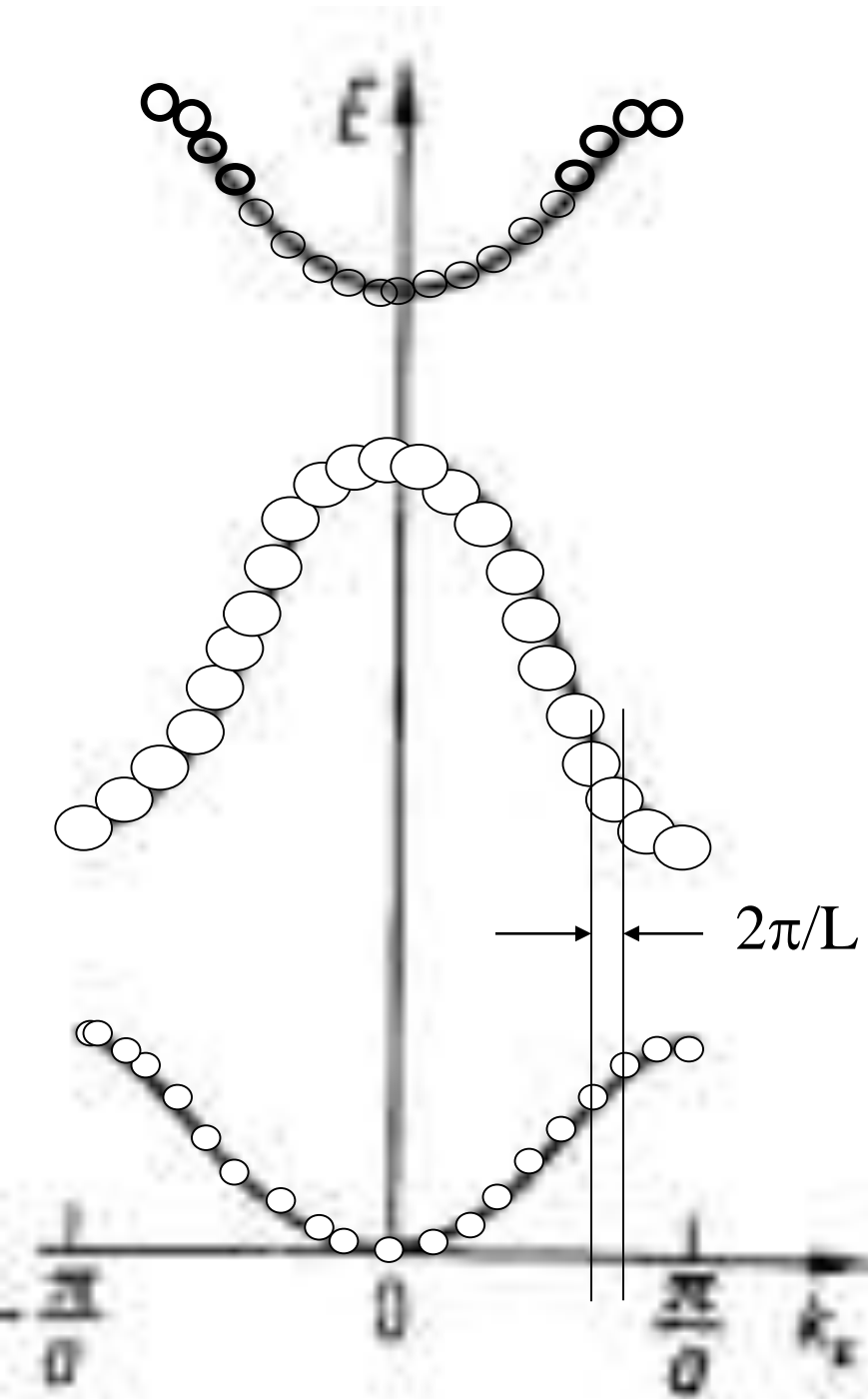
$$1 = e^{ik_x Na} = e^{ik_x L}$$

$$1 = \cos k_x L + i \sin k_x L$$

$$1 = \cos k_x L; \quad 0 = \sin k_x L$$

$$k_x = n_x \frac{2\pi}{L}; \quad n_x = 1, 2, \dots$$

Quindi la relazione $E - k_x$ nella prima zona di Brillouin diventa:



Dove ogni pallino rappresenta uno stato $E - k$ occupabile da 2 elettroni con spin opposto.

Sistemi di atomi a più elettroni

Finora abbiamo considerato il caso ideale in cui gli atomi privi di elettroni (nuclei) sono stati posizionati in una catena (reticolo) uni-dimensionale e

poi un singolo elettrone è stato inserito.

Nella realtà gli atomi, quando formano dei reticoli, si portano dietro tutti i loro elettroni.

Cosa succederà all'energia di questi elettroni ?

Quali stati potranno occupare ?

Quando il sistema si trova allo zero assoluto (0 K), e cioè possiede la sua energia minima, gli elettroni aggiuntivi potranno essere inseriti negli stati disponibili per il singolo elettrone con la regola del minimo dell'energia, nell'ipotesi che gli elettroni non interagiscano reciprocamente (approssimazione ad elettroni indipendenti)

Prendiamo come esempio **2 atomi di sodio (Na)** e avviciniamoli.

Il **sodio** dispone di **11 elettroni** con i seguenti **numero quantici**:

numero elettroni	2	2	6	1
num. quantico principale	$n=1$	$n=2$	$n=2$	$n=3$
num. quantico azimutale	$l=0$ (s)	$l=0$ (s)	$l=1$ (p)	$l=0$ (s)
stati	1s	2s	2p	3s

Seguiamo adesso l'evoluzione dei livelli energetici **3s** nei due atomi in avvicinamento dove c'è un solo elettrone per atomo.

I livelli hanno degenerazione 2:
uno stato è occupato
uno stato è libero

Avvicinando i due atomi di **Na** fino a formare una molecola veniamo ad avere:

2 livelli per un totale di 4 stati

un livello completamente occupato

con 2 stati degeneri ad energia **E**

un livello completamente vuoto

con 2 stati degeneri ad energia **E***

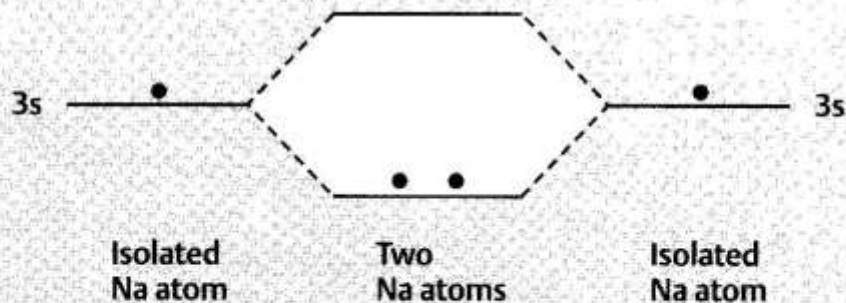


Figure 4.13 In a system of two sodium atoms, the two 3s electrons occupy a lower energy level than in the isolated atoms. (Note the similarity with the diagram of a hydrogen molecule, Fig. 1.13.)

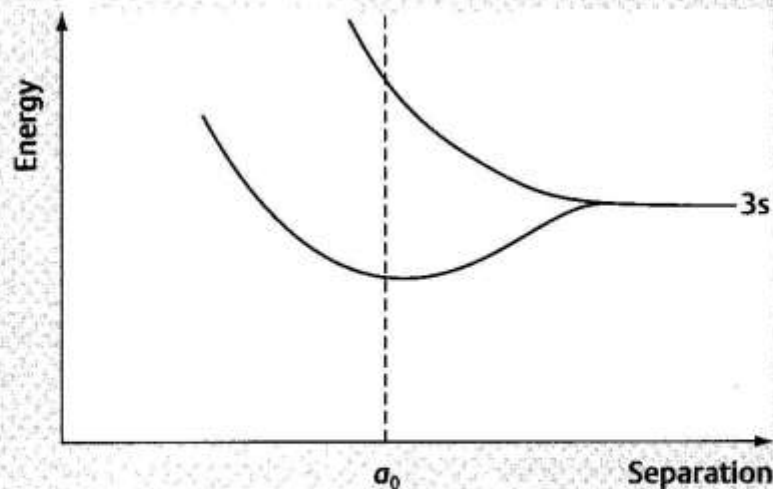


Figure 4.12 The energy levels for the outer 3s electrons in a pair of sodium atoms as a function of the separation between the atoms.

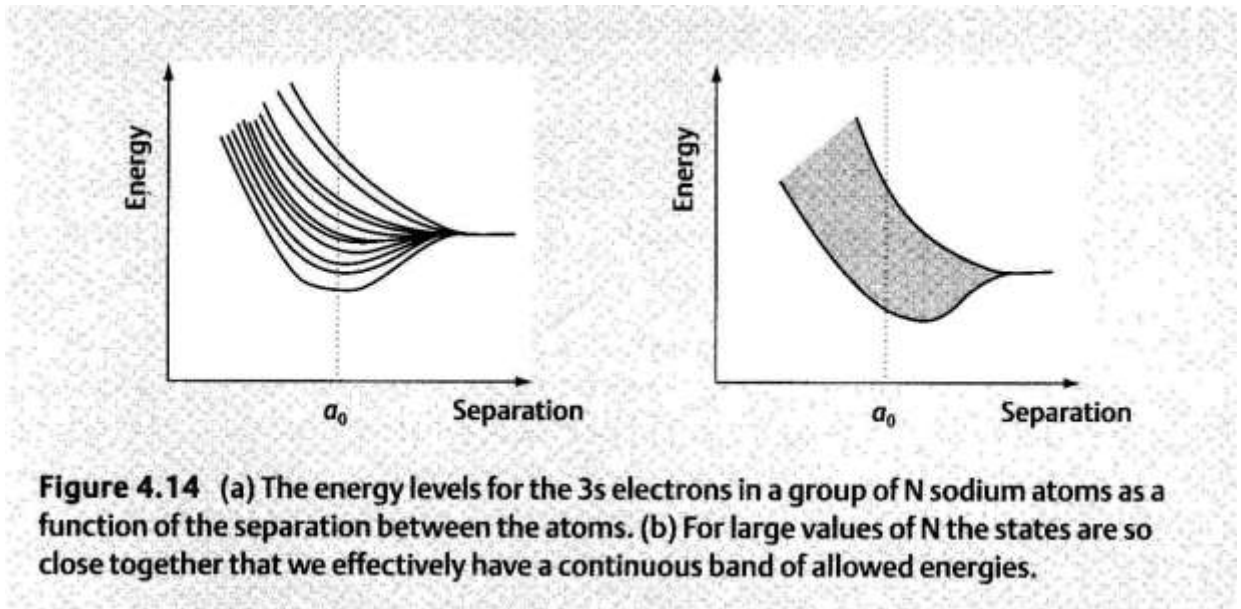
Quindi i due livelli energetici, derivanti dallo stato $3s$ del singolo atomo di sodio,
nel sistema a due atomi
sono distanziati di un salto energetico (E^*-E)

E' importantissimo notare che la separazione energetica dei due livelli,
contenenti entrambi due stati,
è imposto dal **Principio di esclusione di Pauli**.

Infatti è l'unico modo per evitare che i quattro
“potenziali” elettroni che possono riempire i
livelli abbiano numeri quantici uguali.

Prendiamo adesso $N > 2$ atomi di sodio
e avviciniamoli fino a formare un reticolo
(un solido).

In figura è mostrato cosa accade ai livelli **3s** dei vari atomi in funzione della distanza interatomica.



Nel caso **N** piccolo **(a)** i livelli energetici **3s** dei vari atomi tendono a separarsi e, dato il loro piccolo numero, rimangono separati.

Nel caso **N** grande **(b)** i livelli energetici **3s** dei vari atomi si separano ma a causa del loro grande numero sono così vicini da formare un continuo di livelli (bande).

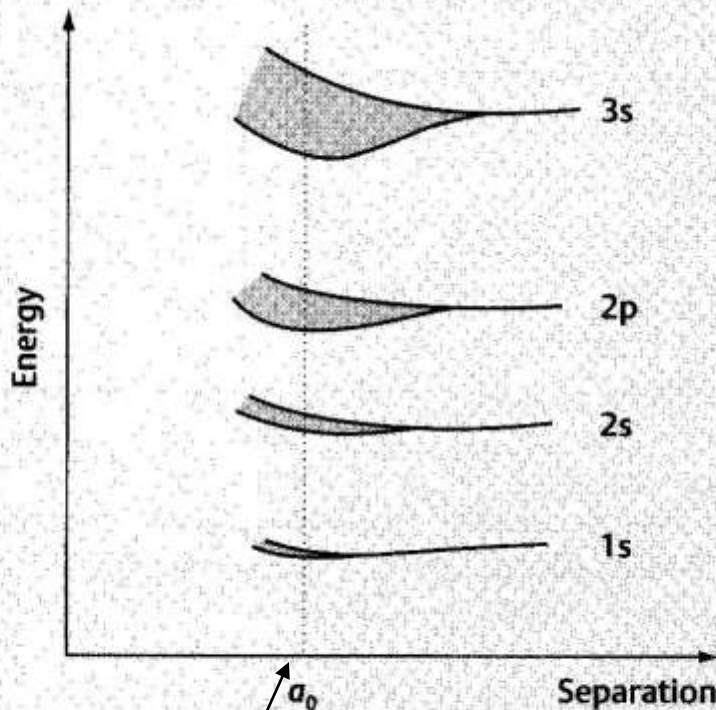


Figure 4.15 The formation of 1s, 2s, 2p and 3s energy bands in sodium. The bands become progressively narrower for electrons which are more tightly bound to the parent nucleus.

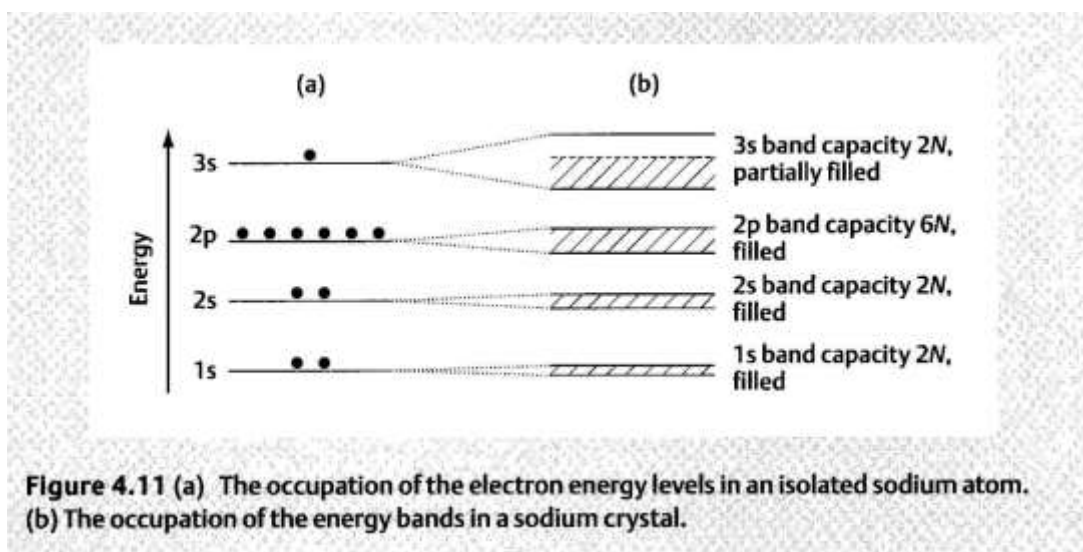
distanza interatomica nel
cristallo di sodio reale

Nella figura è mostrato cosa succede nel complesso a tutti i livelli degli atomi di sodio quando un numero N molto grande di atomi si unisce a formare un reticolo.

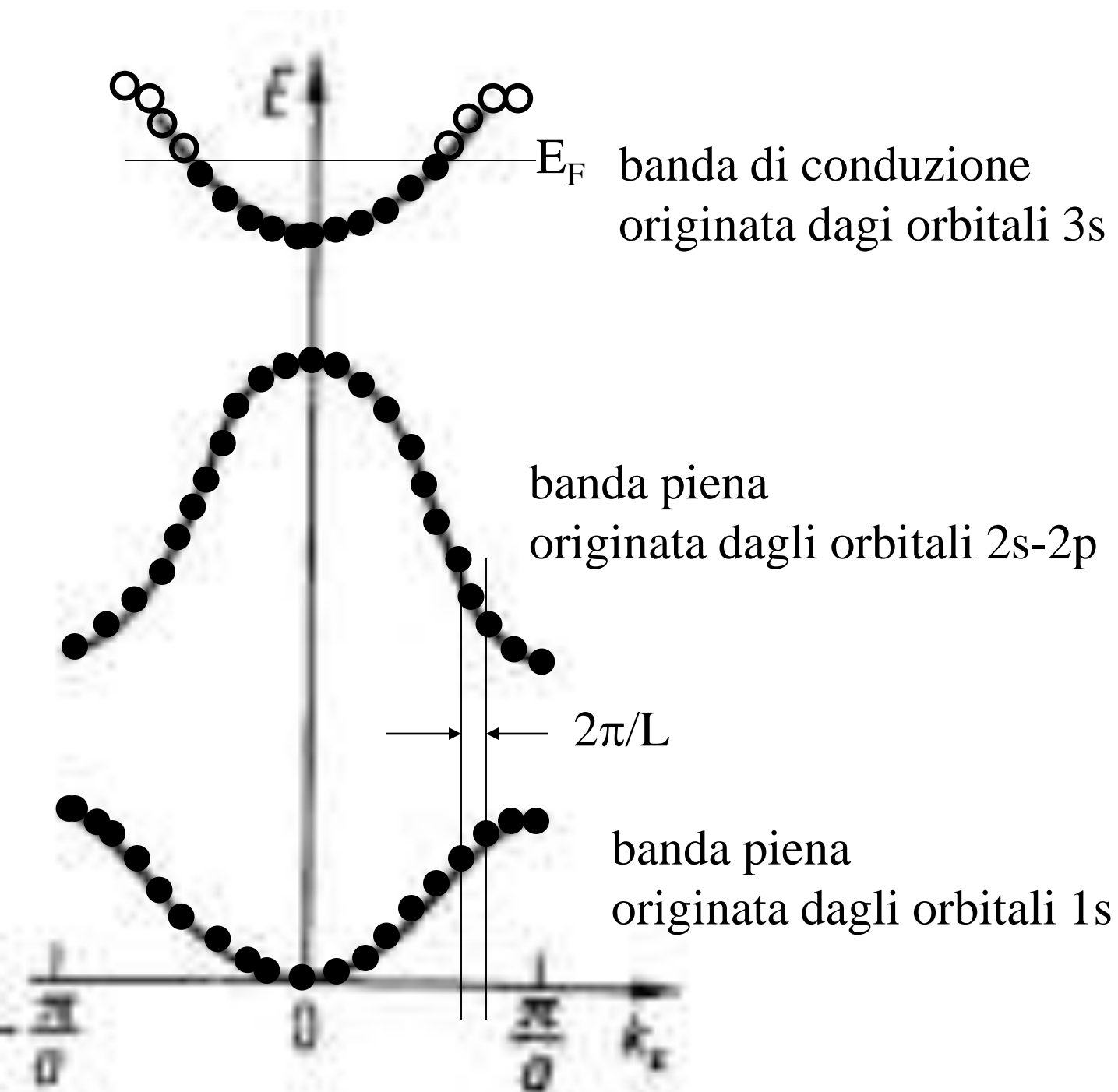
Adesso vediamo di ragionare su come gli elettroni occupano le varie bande formatesi nel cristallo.

Per i livelli **1s**, **2s**, **2p** non ci sono problemi.
Ogni livello atomico era completamente occupato e quindi le bande del cristallo saranno tutte piene.

Per i livelli **3s** nei singoli atomi si aveva uno stato occupato e uno stato libero.
Quindi la banda sarà solo parzialmente occupata.



Un blocco di metallo di lato L a $T=0\text{K}$ presenta uno schema a bande in cui gli elettroni occupano a coppie tutti gli stati a energia crescente fino al livello di Fermi. La banda semi-piena ad energia più elevata è detta di conduzione.



Prendiamo adesso un **atomo di carbonio (C)**

Il **carbonio** dispone di **6 elettroni**
con i seguenti **numeri quantici**:

numero elettroni	2	2	2
num. quantico principale	$n=1$	$n=2$	$n=2$
num. quantico azimutale	$l=0$ (s)	$l=0$ (s)	$l=1$ (p)
stati	1s	2s	2p

Il **livello $n=2$** (a più alta energia) ha 8 stati
disponibili: **4 stati sono occupati**
 4 stati sono liberi

Quando gli atomi di **C** si uniscono a formare un reticolo (diamante) la banda a più alta energia

(derivante dagli stati con numero quantico principale **n=2**, stati **2s** e **2p**)

si divide in due bande con metà dei livelli ciascuna.

Quindi:

la banda ad energia minore è completamente piena di elettroni;

la banda ad energia maggiore è completamente vuota.

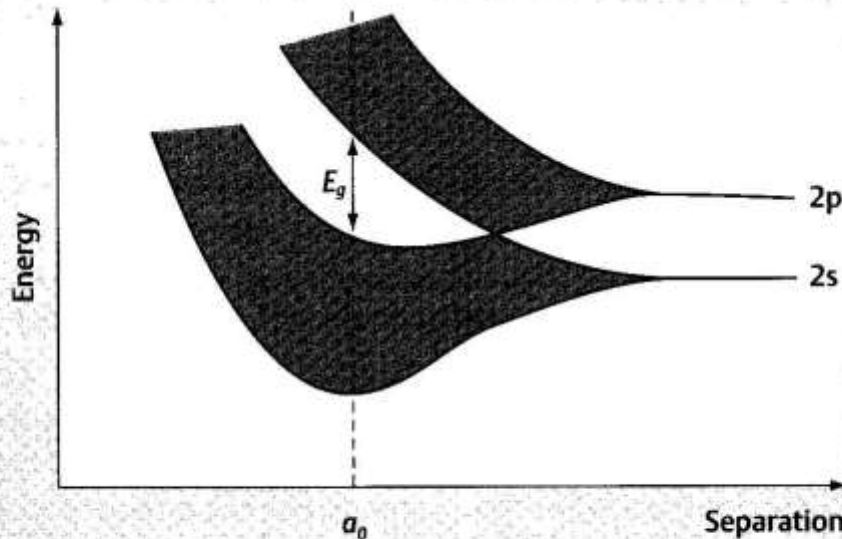


Figure 5.3 The energy levels of the 2s and 2p states for a group of N carbon atoms as a function of the separation of the atoms.

Una situazione analoga avviene per il **silicio (Si)**

Il **silicio** dispone di **14 elettroni**

con i seguenti **numeri quantici**:

numero elettroni	2	2	6	2	2
num. quantico principale	n=1	n=2	n=2	n=3	n=3
num. quantico azimutale	l=0 (s)	l=0 (s)	l=1 (p)	l=0 (s)	l=1 (p)
stati	1s	2s	2p	3s	3p

Il **livello n=3** (a più alta energia) ha 8 stati
disponibili: **4 stati sono occupati**
 4 stati sono liberi

Quando gli atomi di silicio si uniscono a formare un reticolo,

la banda più esterna derivante dagli stati con numero quantico principale $n=3$ ($3s, 3p$) si divide in due bande con metà livelli ciascuna.

Quindi:

la banda ad energia superiore è completamente vuota
(è detta **banda di conduzione**);
la banda ad energia inferiore è completamente piena
(è detta **banda di valenza**);

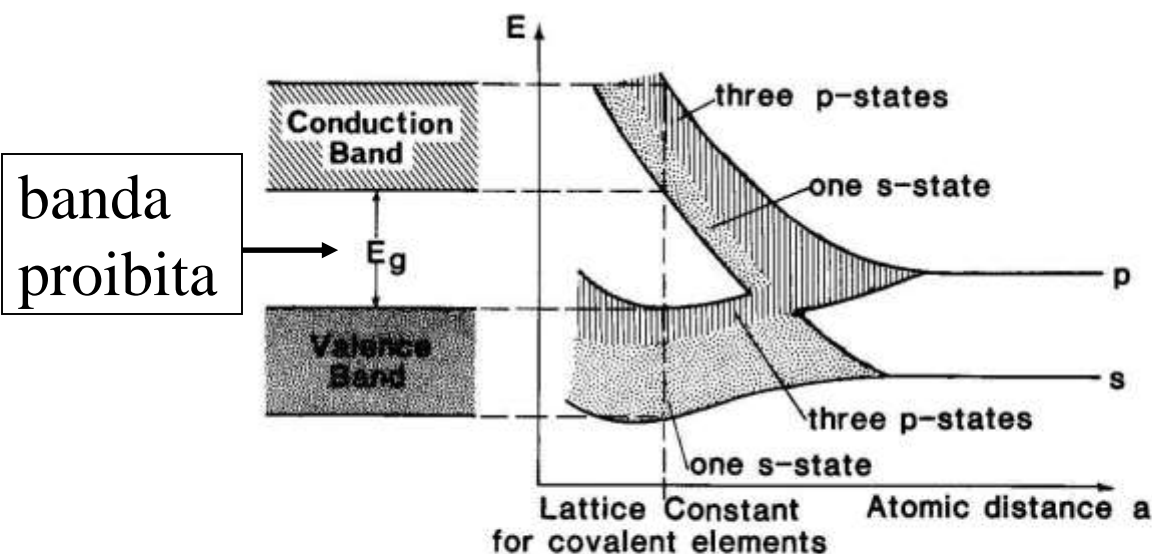
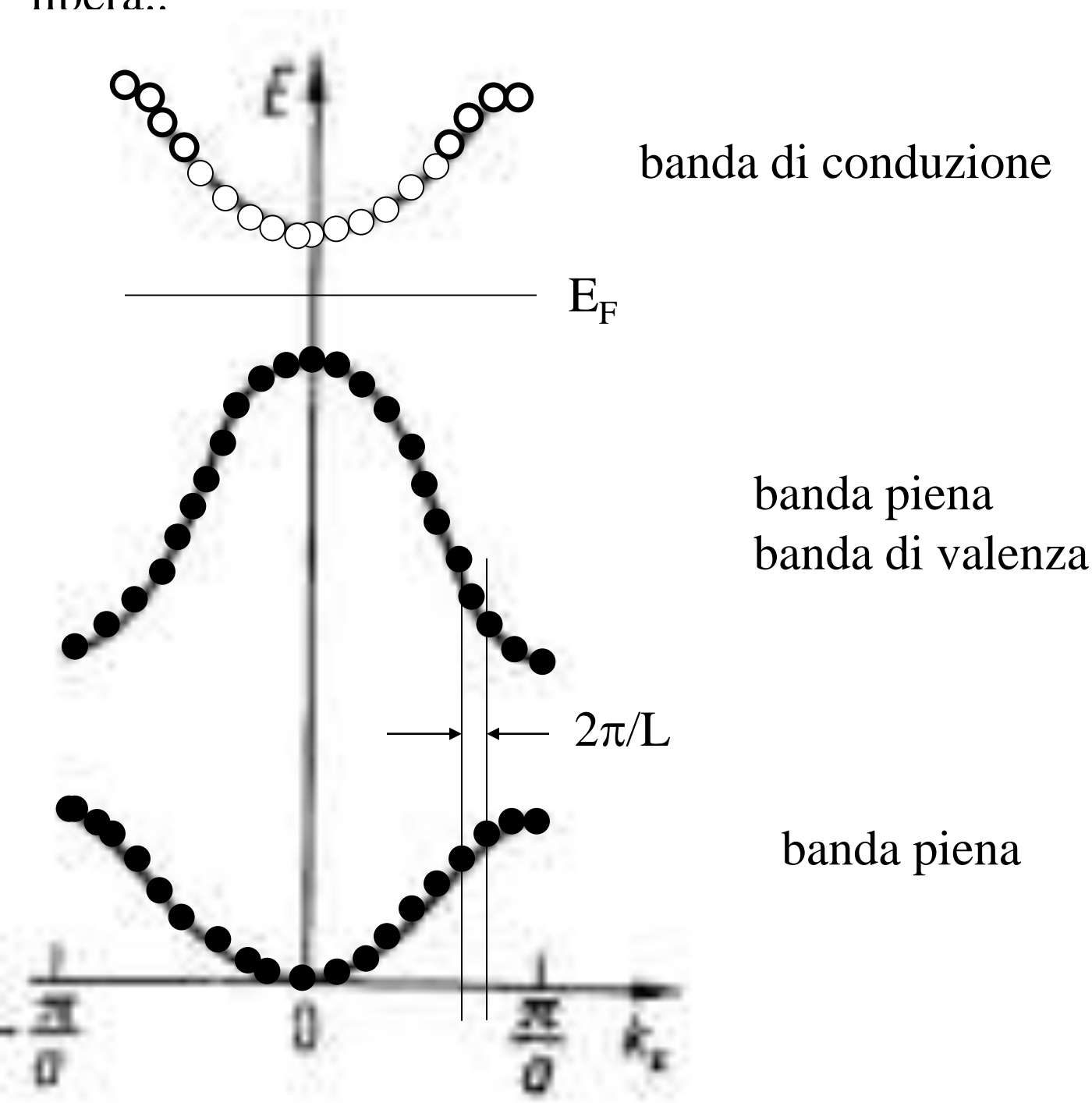


Figure 8.1. Sharp energy levels, widening into bands, and band overlapping with decreasing atomic distance for covalent elements. (Compare with Fig. 4.14.)

Un blocco di semiconduttore/isolante di lato L a $T=0K$ presenta uno schema a bande in cui gli elettroni occupano a coppie tutti gli stati a energia crescente fino ad occupare completamente l'ultima banda, detta di valenza, lasciando la banda successiva, detta di conduzione, completamente libera..



ELETTRONI E LEGAME CHIMICO

Consideriamo le funzioni d'onda $\Psi_N(\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{r})$ dell'elettrone in un atomo idrogenoide.

Si osserva, analizzando la funzione di probabilità $|\Psi_N(\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{r})|^2$ (che ci dà la probabilità di trovare l'elettrone in un certo punto dello spazio ad una distanza \mathbf{r} dal nucleo), che la nuvola elettronica si allontana dal nucleo all'aumentare del **numero quantico principale n** .

Cioè per stati ad alto valore di n l'elettrone che li occupa si trova mediamente a distanze crescenti dal nucleo.

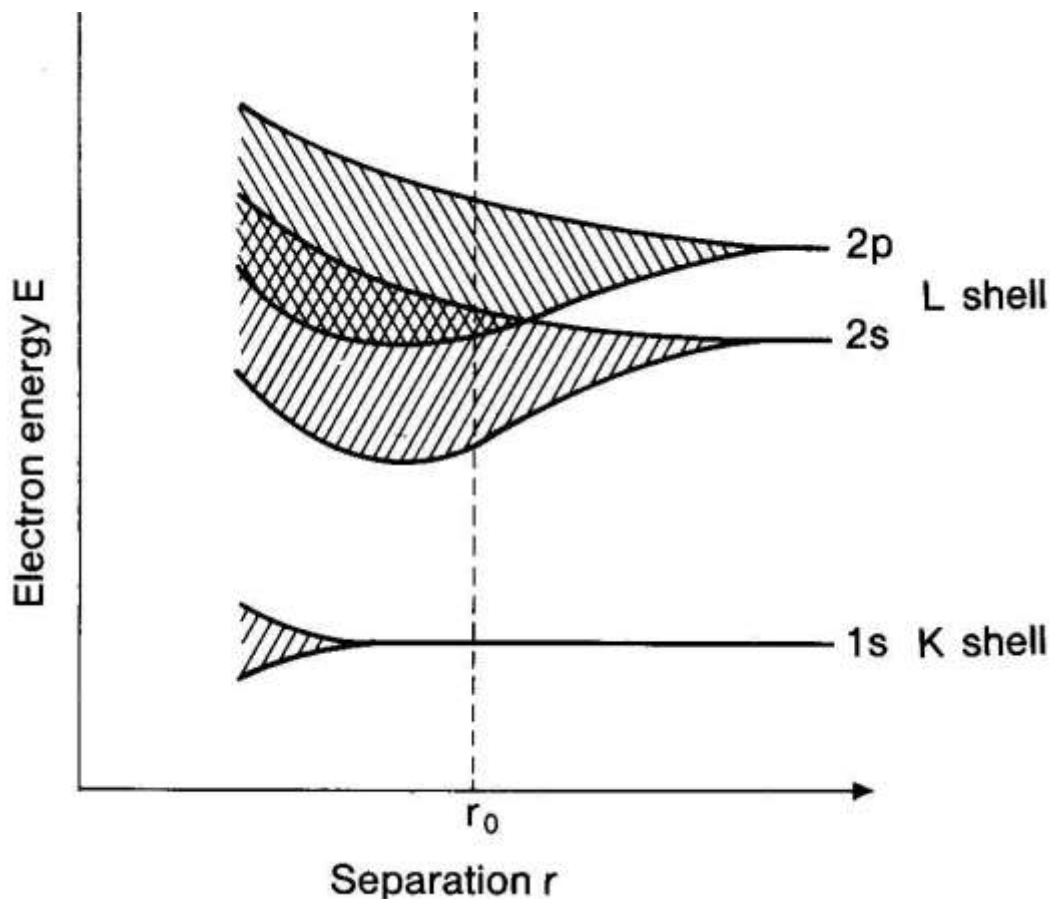
Quando uniamo più atomi a formare una molecola o un solido con distanza interatomica a_0 , possiamo presumere che

solo gli elettroni più esterni di ogni singolo atomo vengano interessati alla formazione delle bande.

Sono quindi solo gli elettroni più esterni di ogni atomo,

cioè quelli che occupano i livelli energetici a n maggiore,

ad entrare nel complesso meccanismo che dà origine al legame chimico.



In conclusione si ha che:

- gli elettroni esterni risentono del potenziale degli atomi vicini (periodico se abbiamo un reticolo) e quindi acquistano una funzione d'onda estesa a tutti gli atomi del sistema (a tutto il reticolo nel caso di un solido).

Sono questi elettroni ad essere responsabili del legame chimico.

- Gli elettroni interni (fortemente legati al nucleo) subiscono poca influenza dal potenziale degli altri atomi e non modificano quasi la loro funzione d'onda o l'energia del loro livello.

Non entrano cioè nel legame chimico.

METALLI, SEMICONDUTTORI E ISOLANTI

La teoria delle bande elettroniche, che nascono quando gli atomi si dispongono in un reticolo ordinato, porta alla possibilità di catalogare i solidi cristallini in due famiglie:

(1) i livelli più esterni si combinano a formare una unica banda solo parzialmente piena oppure i livelli si combinano a formare una banda completamente piena di elettroni e una completamente vuota, ma le due bande in parte si sovrappongono in energia.

TALI MATERIALI SONO DETTI METALLI

(2) i livelli si combinano a formare due bande, una completamente piena e una completamente vuota, ma le bande sono separate in energia.

TALI MATERIALI SONO DETTI

SEMICONDUTTORI (se il salto tra le bande è piccolo)

o **ISOLANTI** (se il salto tra le bande è grande)

Situazione schematica dei livelli di energia delle bande nel caso di:

- (a) isolante;
- (d) semiconduttore;
- (b)-(c) metallo.

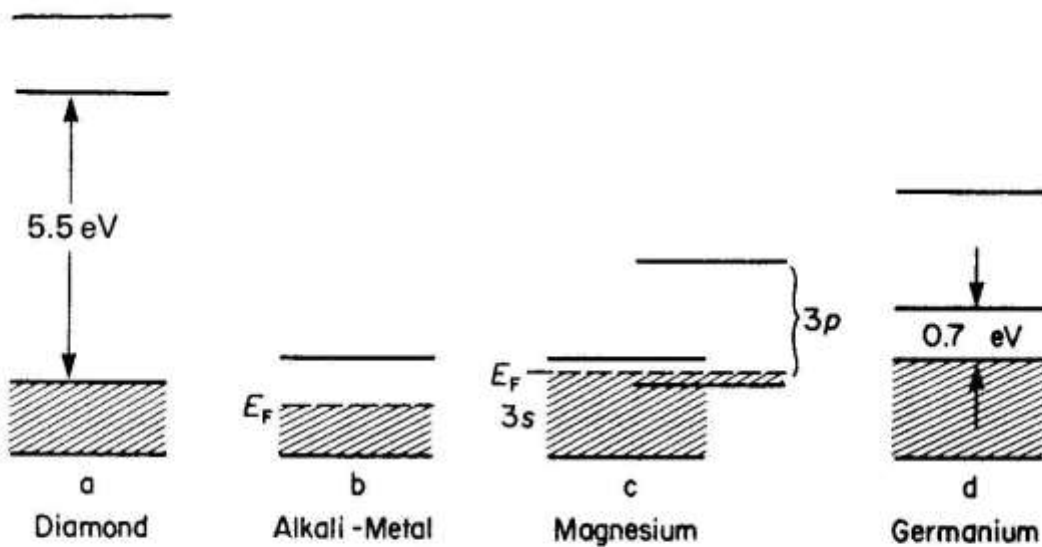


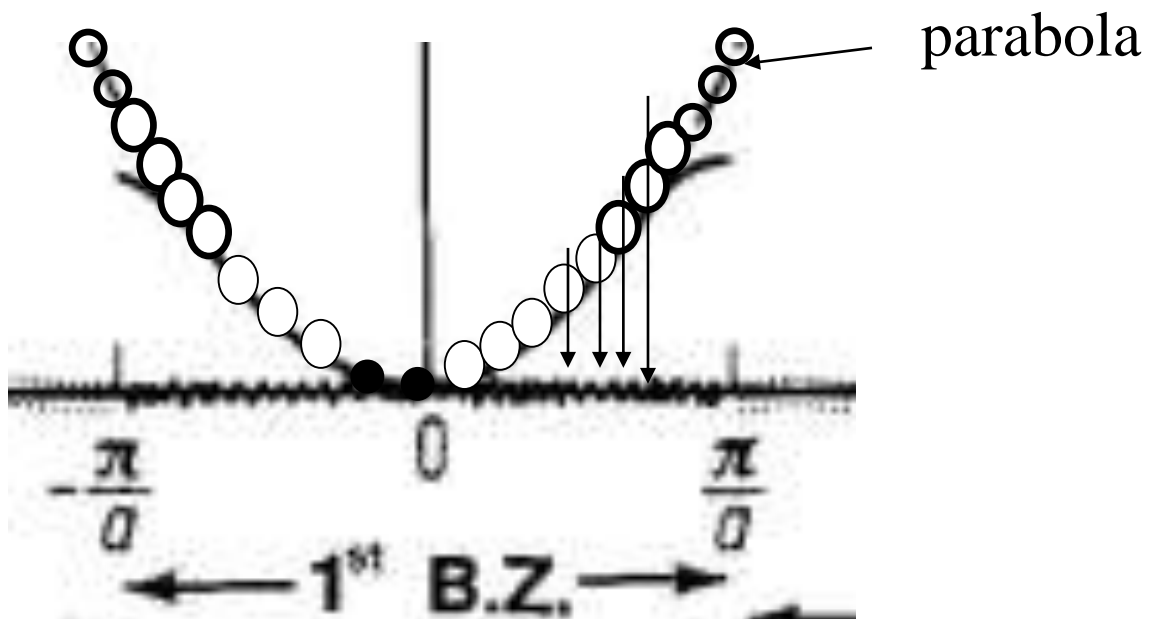
Figure 6.7. Simplified representation for energy bands for (a) insulators, (b) alkali metals, (c) bivalent metals, and (d) intrinsic semiconductors.

Approssimazione parabolica delle bande e massa efficace.

Le bande di energia sono tutte approssimabili con parabole.

Dal punto di vista analitico si tratta di uno sviluppo in serie troncato al secondo ordine in corrispondenza del punto di minimo o di massimo.

L'approssimazione è perfetta nel centro zona di Brillouin, lo scostamento aumenta sul bordo zona.



La relazione ***energia-k_x*** per una banda è

$$E(k_x)$$

Sviluppando in serie intorno a ***k_x=0***

$$E(k_x) = E(0) + \left[\frac{\partial E(k_x)}{\partial k_x} \right]_0 k_x + \left[\frac{1}{2} \frac{\partial^2 E(k_x)}{\partial k_x^2} \right]_0 k_x^2 + ..$$

Troncando al 2° termine; ponendo ***E(0)=0***

$$E(k_x) \approx \left[\frac{1}{2} \frac{\partial^2 E(k_x)}{\partial k_x^2} \right]_0 k_x^2$$

Ricordando la relazione ***E(k)***
per un elettrone libero:

$$E_{libero}(k_x) = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m}$$

$$E(k_x) \approx \left[\frac{1}{2} \frac{\partial^2 E(k_x)}{\partial k_x^2} \right]_0 k_x^2 = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*}$$

Si ottiene che gli elettroni in corrispondenza dei punti di max o min delle bande si comportano come liberi ma con massa variata.

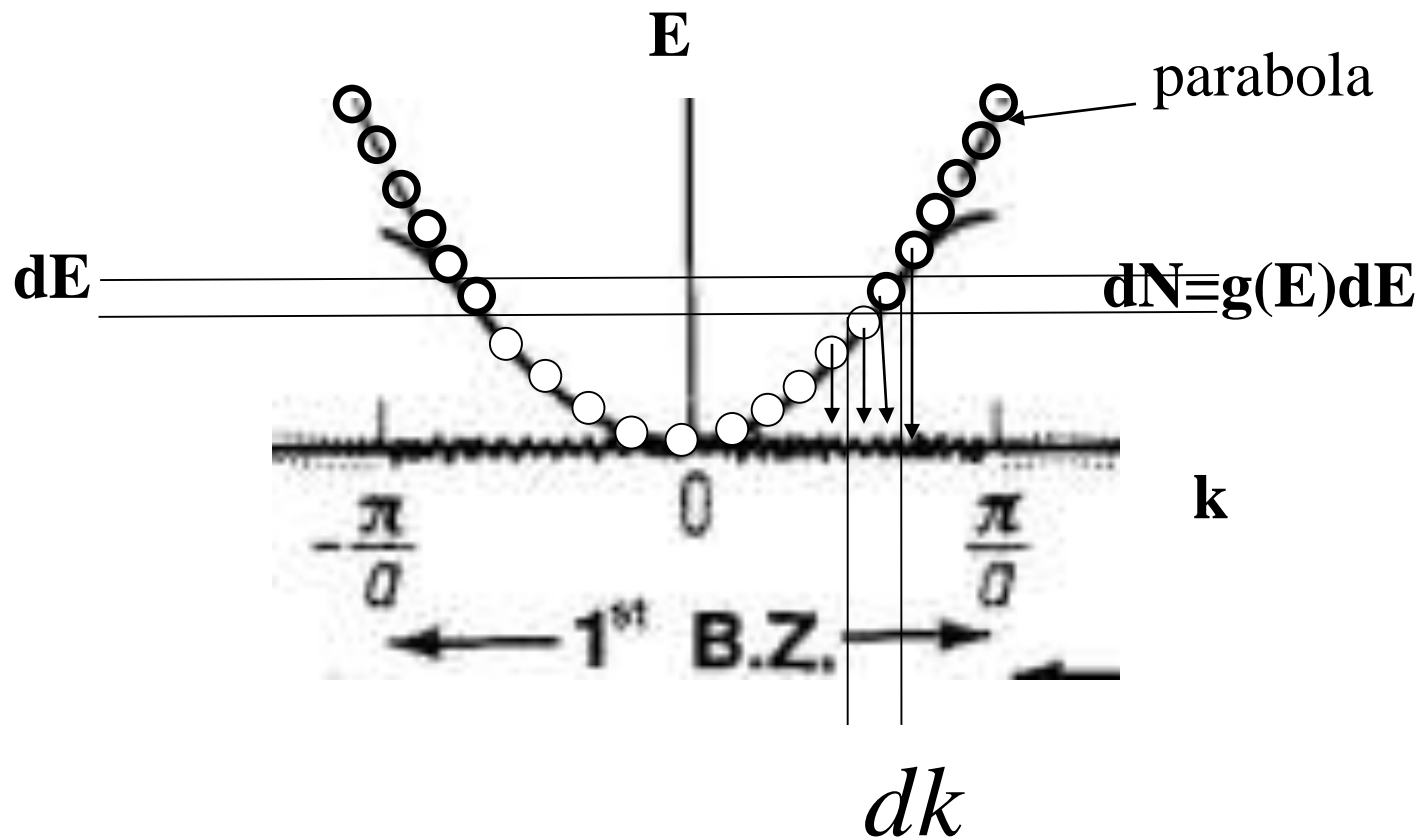
La massa fittizia corrispondente viene detta **massa efficace**

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\left[\frac{\partial^2 E(k_x)}{\partial k_x^2} \right]_0}$$

Corrisponde alla massa equivalente che dovrebbero avere gli elettroni che occupano gli stati della banda in approssimazione parabolica per poter essere trattati come liberi.

DENSITA' degli STATI

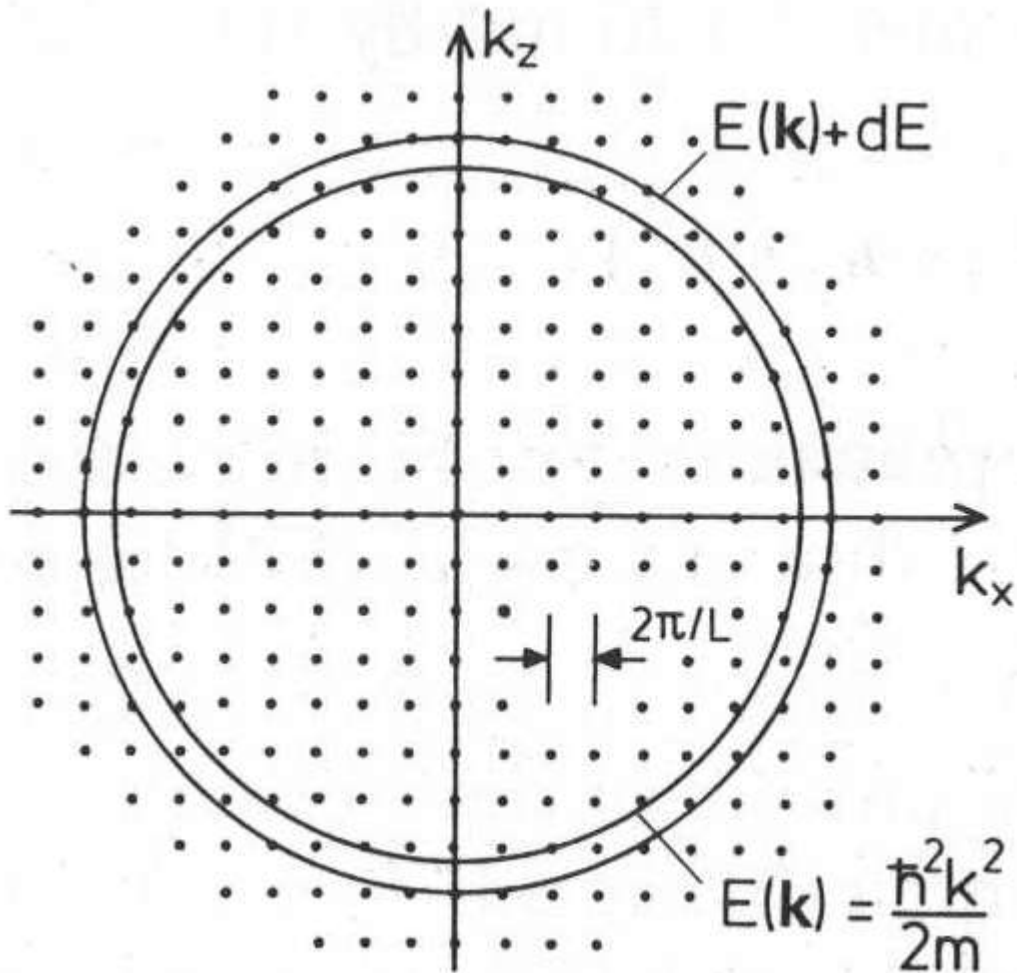
In uno schema a bande mono-dimensionale in approssimazione parabolica abbiamo gli stati indicati dai punti in figura, occupabili da una coppia di elettroni a spin opposto



Nella figura il ragionamento è fatto in 1D.

Proviamo a calcolare, ovviamente in 3D il numero di stati occupabili dall'elettrone nell'intervallo di energia dE intorno ad E , che chiamiamo: $g(E)dE$

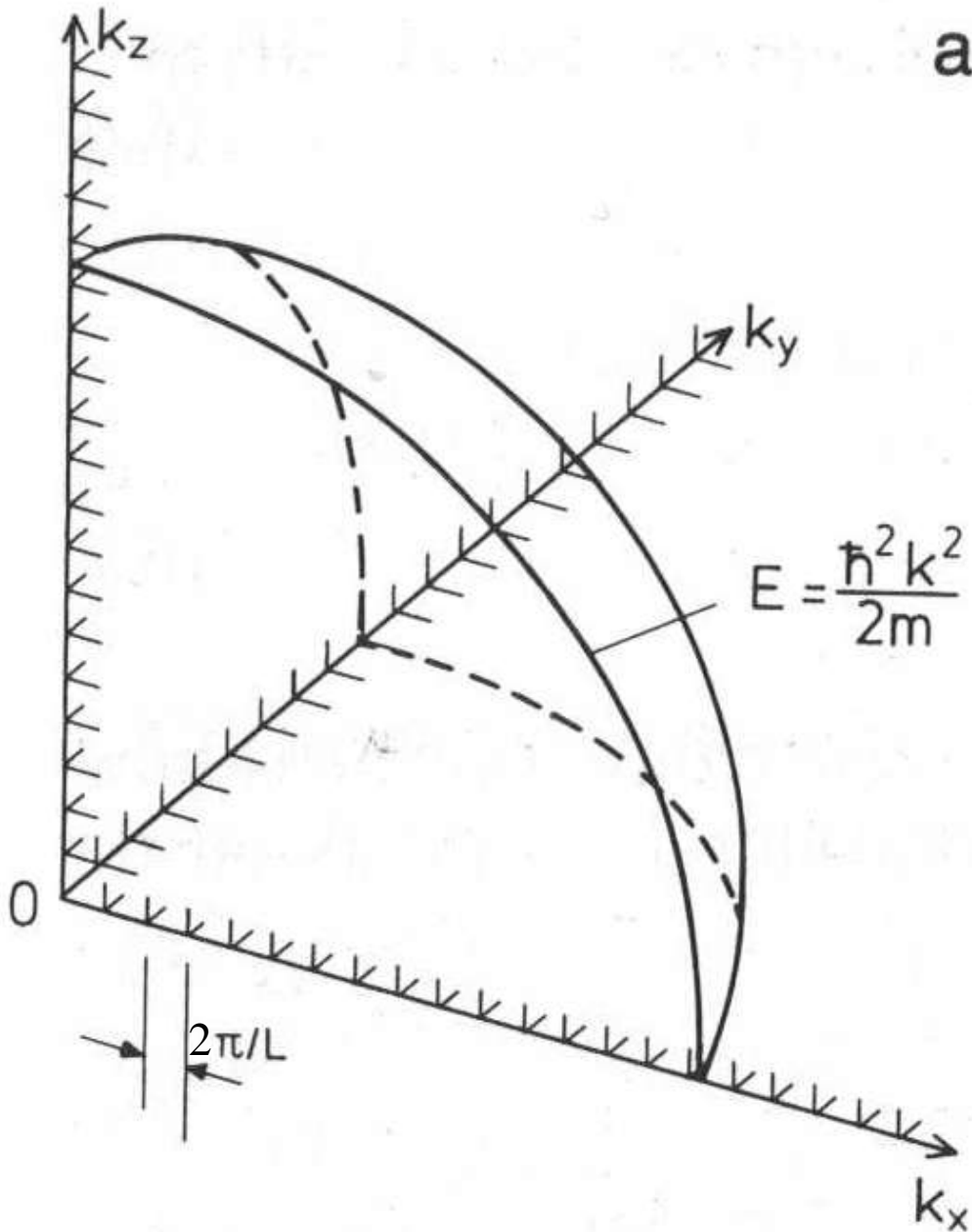
In uno schema bidimensionale, cioè sul piano k_x - k_z , abbiamo gli stati indicati dai punti in figura



La distanza in k lungo una direzione tra due stati vale:

$$\Delta k_x = \Delta k_y = \Delta k_z = \frac{2\pi}{L}$$

In tre dimensioni abbiamo la situazione:



Cioè ogni stato di k sta ai vertici di un cubetto di lato. Quindi ogni cubetto rappresenta uno stato:

$$\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = \left[\frac{2\pi}{L} \right]^3$$

Il numero totale N_{STATI} di stati con energia E ,

$$E' < E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \Rightarrow k = \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

vale

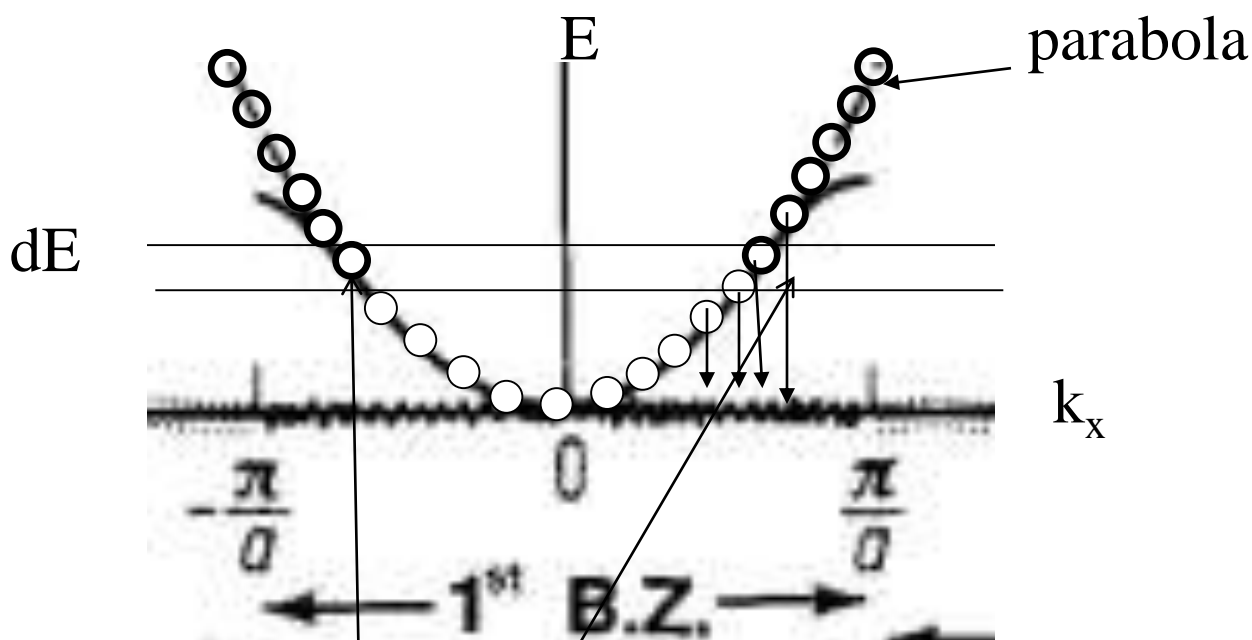
$$N_{STATI} = \frac{\text{volume della sfera di raggio } k}{\text{volume occupato da un singolo stato}}$$

$$N_{STATI} = \frac{\frac{4}{3} \pi k^3}{\left(\frac{2\pi}{L} \right)^3} = \frac{\frac{4}{3} \pi \left[\left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^3}{\left(\frac{2\pi}{L} \right)^3}$$

$$N_{STATI} = N(E) = \frac{L^3}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{3}{2}}$$

Definendo **DENSITA' DEGLI STATI** $g(E)$ il numero, pari a $dN(E)$, di stati disponibili agli elettroni tra le energie E e $E+dE$ e tenendo conto degli spin

$$dN(E) = g(E) dE \qquad g(E) = \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$$



$$g(E) = \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$$

Numero di stati disponibili agli elettroni
nell'intervallo di energia dE in 3D

RETICOLO TRIDIMENSIONALE

Quando gli atomi si organizzano in un solido, si sistemano in una struttura geometricamente ordinata di tipo tridimensionale.

Finora abbiamo trattato in modo rigoroso solo il caso in cui il reticolo è uni-dimensionale
(catena di atomi).

Tutti i discorsi fatti fino a qui per il caso uni-dimensionale possono essere estesi al caso tri-dimensionale.

Semplicemente si complicano molto i calcoli per via dei problemi geometrici.

Noi non affronteremo dal punto di vista analitico il problema del reticolo tri-dimensionale.

Accetteremo che tutti i risultati ottenuti nel caso uni-dimensionale possano essere estesi al caso tri-dimensionale.

Verranno comunque presentati alcuni concetti necessari per affrontare in futuro problemi applicativi.

Si tratta di scrivere l'equazione di Schrodinger stazionaria con un potenziale: $V(\vec{r}) \quad \vec{r} \in R^3$

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

$$\hat{H}\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E(\vec{k})\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

La funzione d'onda $\Psi = \Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$

dipende dal vettore $\vec{r} \in R^3$

e dal vettore d'onda \vec{k}

ed ha la forma

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad \text{funzioni di Bloch tri-dimensionali}$$

• Il potenziale $V(\vec{r})$

e i coefficienti $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ delle funzioni di Bloch sono periodici nello spazio \mathbf{R}^3 con la periodicità del reticolo atomico **(detto diretto)**.

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

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

dove \vec{R} è il vettore di traslazione con cui è possibile, partendo da un atomo del reticolo, raggiungere tutti gli atomi del reticolo.

• La funzione d'onda $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ è periodica in \vec{k}

$$\Psi_{\vec{k} + \vec{G}}(\vec{r}) = \Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

Con la periodicità del reticolo reciproco definito dai vettori \vec{G}

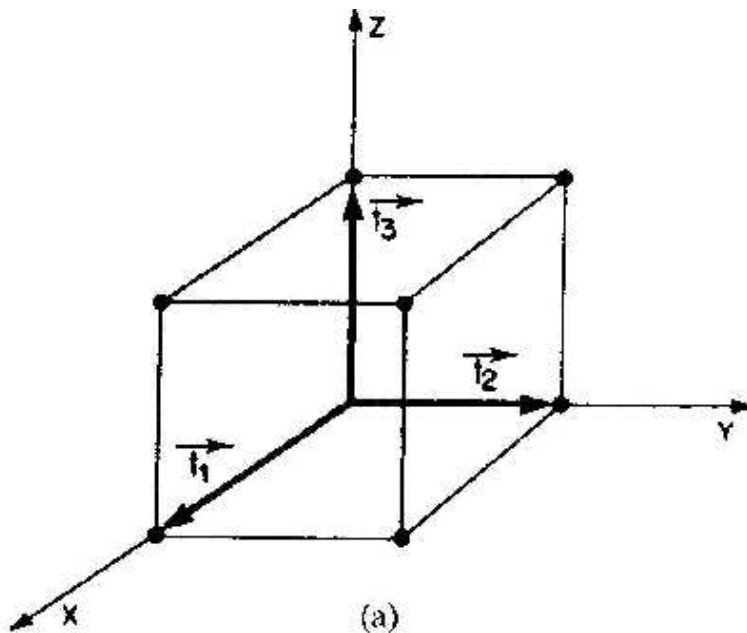
IL RETICOLO DIRETTO

Il reticolo atomico diretto tri-dimensionale è determinato mediante il vettore di traslazione

$$\vec{R} = n_1 \vec{t}_1 + n_2 \vec{t}_2 + n_3 \vec{t}_3$$

dove $n_1, n_2, n_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

$\vec{t}_1, \vec{t}_2, \vec{t}_3$ sono tre **vettori di base** centrati su un atomo del reticolo e con cui si raggiungono tutti gli atomi del reticolo.



IL RETICOLO RECIPROCO

Come nel caso uni-dimensionale, esiste un reticolo reciproco nello spazio dei vettori \vec{k} .

Il vettore \vec{G} di traslazione nel reticolo reciproco con cui è possibile raggiungere tutti i siti e per la cui traslazione sono invarianti le funzioni di Bloch è dato da

$$\vec{G} = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3$$

dove $h_1, h_2, h_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

$$\vec{b}_1 = \frac{\vec{t}_2 \times \vec{t}_3}{\vec{t}_1 \cdot \vec{t}_2 \times \vec{t}_3}$$

\vec{b}_2, \vec{b}_3 sono dati dalle permutazioni cicliche.

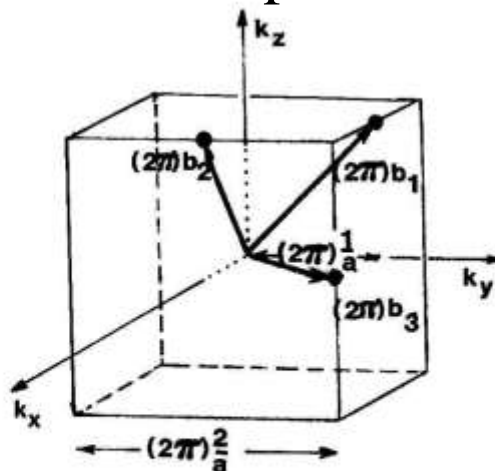
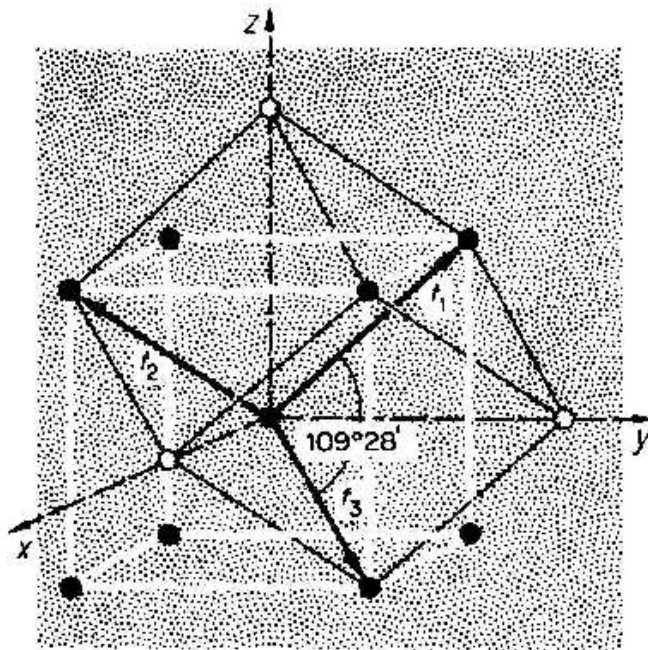


Figure 5.16. Lattice vectors in reciprocal space of a bcc crystal. The primitive vectors in the reciprocal lattice are (because of (5.13)) larger by a factor of 2π . The lattice constant of the cube then becomes $2\pi \cdot 2/a$.

Ovviamente gli atomi che si organizzano in un reticolo reale tri-dimensionale hanno molte diverse possibili configurazioni geometriche alternative

studiate dalla cristallografia.



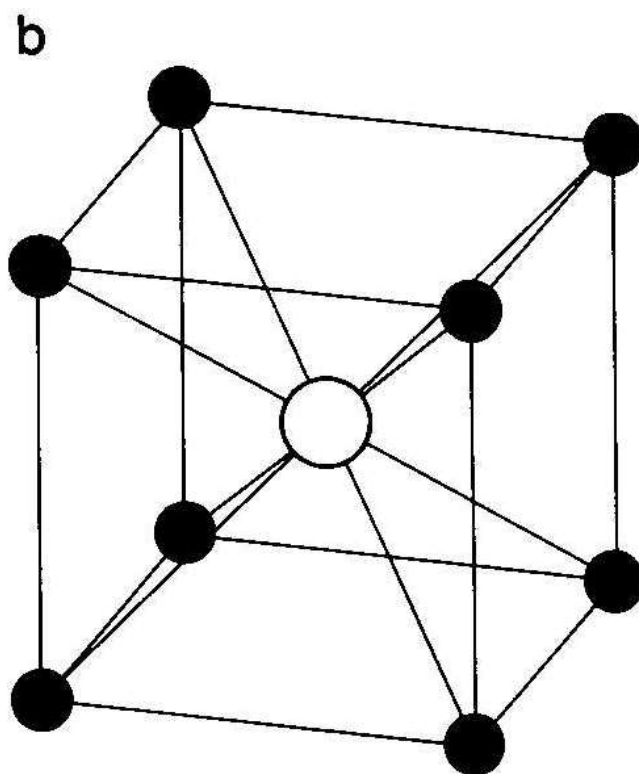
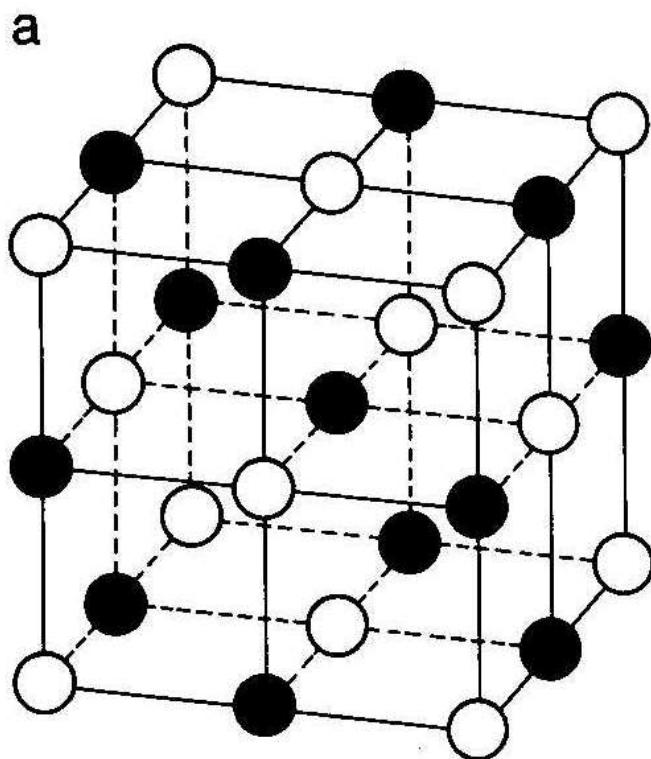


Fig. 1.5. The two structures typical for ionic bonding in solids: the NaCl structure (a) and the CsCl structure (b)

Ne conseguono molti diversi reticoli reciproci.

La prima zona di Brillouin nel caso tri-dimensionale diventa il volume all'interno di un solido.

E lo studio delle curve $\mathbf{E}(\mathbf{k})$ diventa un problema di geometria tri-dimensionale.

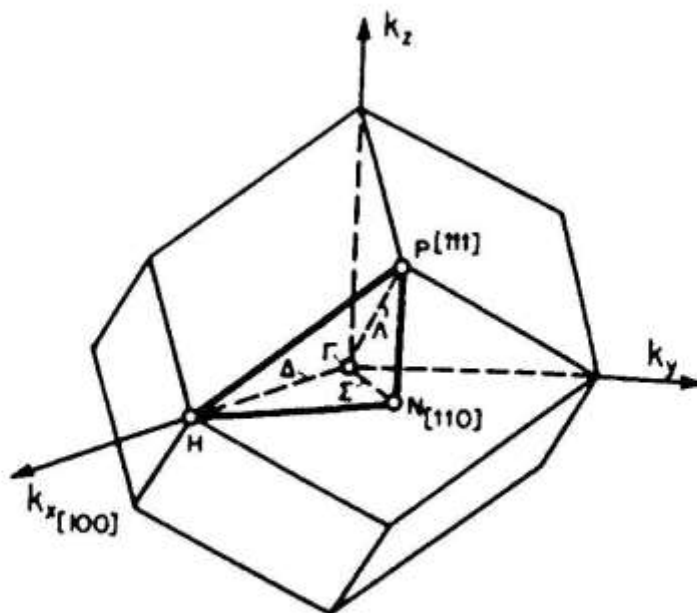


Figure 5.17. First Brillouin zone of the bcc crystal structure.

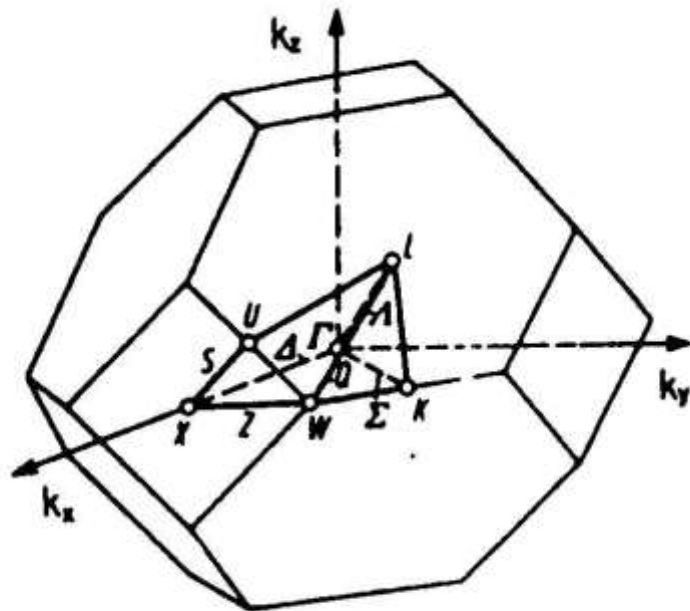


Figure 5.19. First Brillouin zone of the fcc structure.

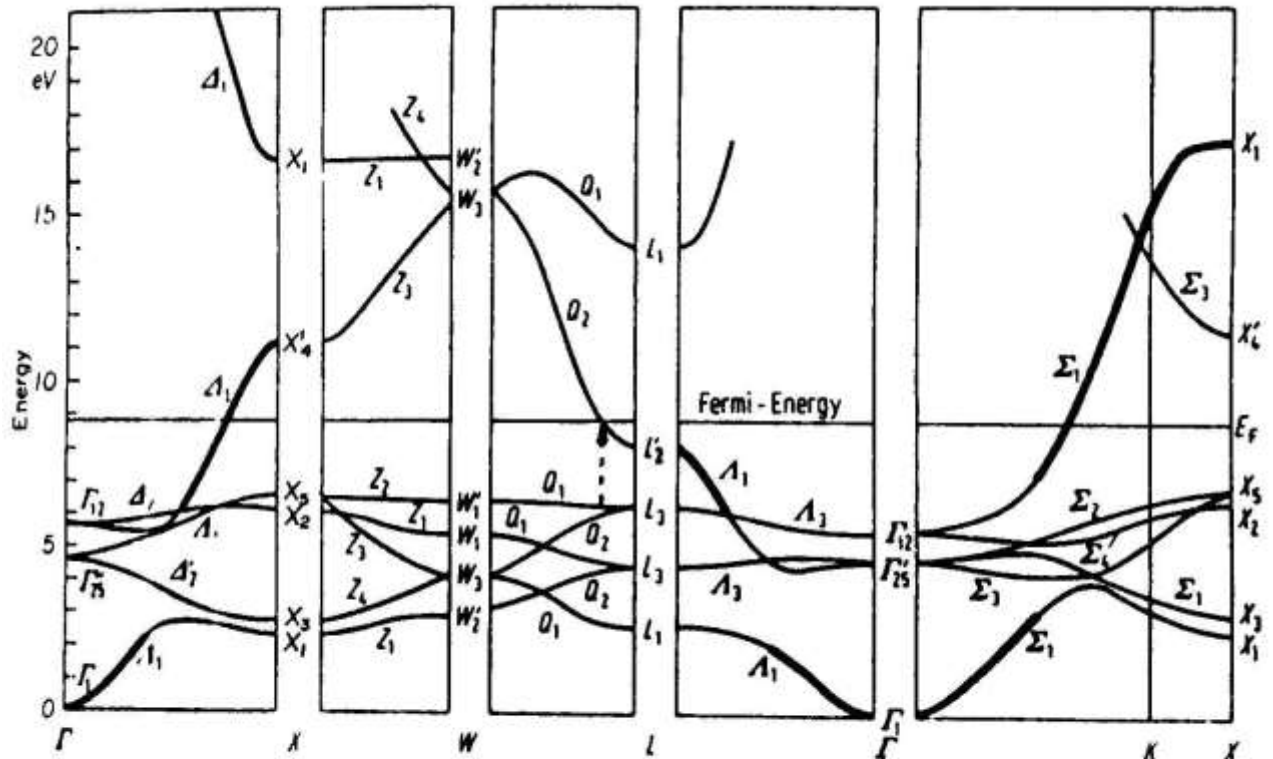


Figure 5.22. Band structure of copper (fcc). Adapted from B. Segal, *Phys. Rev.* **125**, 109 (1962). The calculation was made using the l -dependent potential. (For the definition of the Fermi energy, see Section 6.1.)

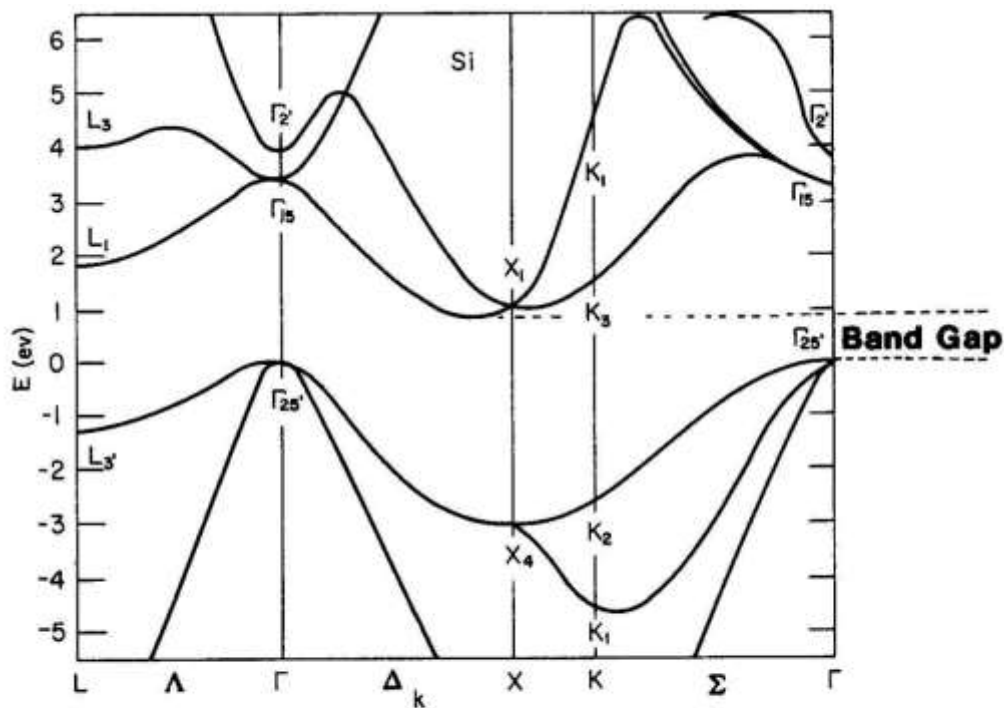


Figure 5.23. Calculated energy band structure of silicon (diamond-cubic crystal structure). Adapted from M.L. Cohen and T.K. Bergstresser, *Phys. Rev.* **14**, 789 (1966). See also J.R. Chelikowsky and M.L. Cohen, *Phys. Rev.* **B14**, 556 (1976).

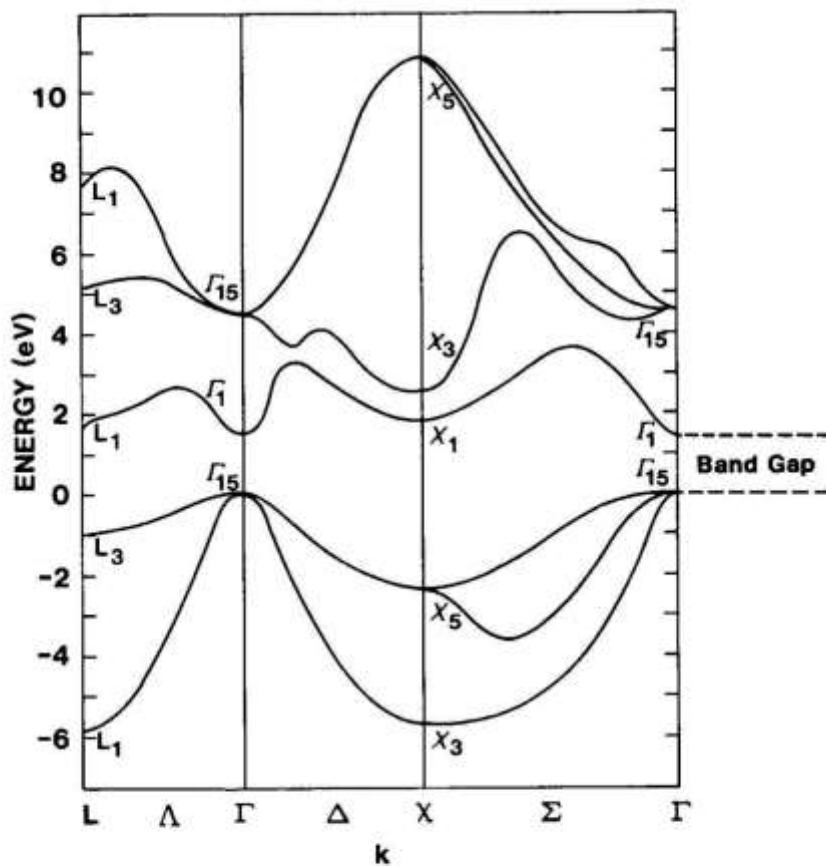


Figure 5.24. Calculated energy band structure of GaAs. Adapted from F. Herman and W.E. Spicer, *Phys. Rev.* **174**, 906 (1968).